

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМЯГЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Годовский Ю. К., Конюхова Е. В.

Методом деформационной калориметрии исследована термодинамика процесса силового размягчения полиэфирных термоэластопластов на основе полибутилентерефталата и политетраметиленоксида. Показано, что деформация таких систем связана с большими энергетическими изменениями: первичное растяжение подобно ориентационной вытяжке твердых полимеров и сопровождается значительным поглощением энергии, величина которой определяется содержанием жесткой фазы.

Для термоэластопластов (ТЭП), как и для обычных наполненных эластомеров, наблюдается размягчение под действием нагрузки, т. е. при повторном растяжении до одного и того же удлинения требуется значительно меньшее усилие по сравнению с первым растяжением [1, 2]. Несмотря на большой объем исследований по эффекту размягчения [2–5], до сих пор остается невыясненным термодинамический аспект этой проблемы: рассеивается ли при первичном растяжении вся соответствующая гистерезисной петле работа в виде тепла или же происходят необратимые изменения структуры, сопровождающиеся увеличением внутренней энергии системы. В настоящей работе на основе определения энергетических изменений, сопровождающих цикл растяжение – сокращение образцов, изучались термодинамика размягчения и возможные структурные изменения, сопровождающие этот процесс.

В качестве объекта исследования были выбраны ТЭП – блок-сополимеры «Нутрел» (фирма Дюпон), построенные из кристаллизующихся политетраметилентерефталатных (ПБТФ) и аморфных политетраметиленгликольтерефталатных сегментов, статистически распределенных вдоль полимерной цепи. Образцы содержали 55 (Н-55) и 40 вес.% (Н-40) жесткой фазы. Образцы готовили в виде пленок прессованием из расплава при давлении 1,5 МПа с последующим охлаждением в прессе.

Энергетические эффекты при деформации исследовали на микрокалориметрической установке [6] при комнатной температуре. Скорость растяжения составляла 11 мм/мин. Образец растягивали до заданной деформации и тут же сокращали до нулевого напряжения. Для каждого опыта брали новый образец. Значения механической работы W и теплоты Q получали интегрированием соответствующих площадей. Погрешность определения W и Q составляла 2%. Изменение внутренней энергии образца за цикл ΔU_i (i – номер цикла), характеризующее необратимое изменение его структуры, определяли суммированием тепловых эффектов и работы $\Delta U_i = \Delta W_i - \Delta Q_i = W_{pi} - W_{ci} - Q_{pi} + Q_{ci}$, где ΔW – механический гистерезис за цикл, ΔQ – тепловой эффект за цикл, W_p , W_c – работа растяжения и сокращения соответственно, Q_p – тепло, выделяемое при растяжении, Q_c – тепло, поглощаемое при сокращении.

Рассмотрим сначала общий характер зависимостей напряжения σ , W , Q и ΔU от деформации ε при первом растяжении образцов (рис. 1, 2), т. е. непосредственно сам процесс размягчения. Растяжение здесь проводили ступенчато, постепенно наращивая деформацию. Начальный участок деформационной кривой, где сохраняется пропорциональность между σ и ε , характеризуется резким подъемом напряжения, выраженным тем сильнее, чем больше жесткого блока в системе. Далее на кривой наблюдается значительное замедление роста напряжения в связи с появлением вынужденной эластичности, ориентации кристаллитов и разрушением сетки жестких доменов [7]. Затем напряжение переносится на эластомерную

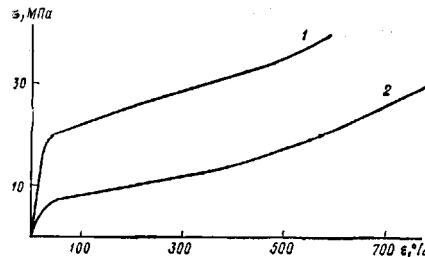


Рис. 1

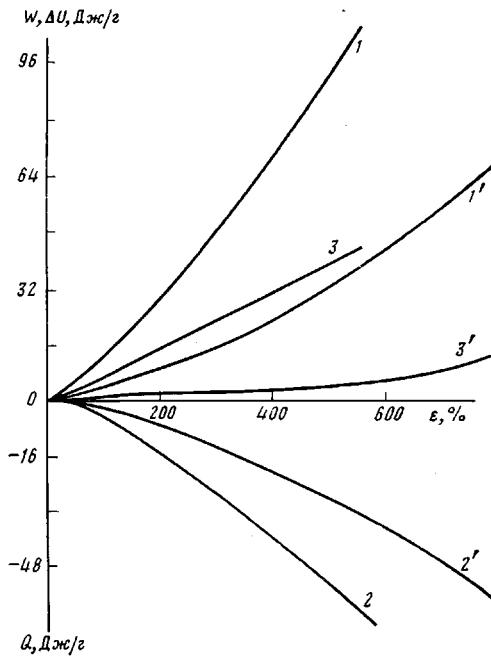


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные кривые растяжения образцов H-55 (1) и H-40 (2) при ступенчатом нагружении

Рис. 2. Деформационные зависимости работы (1, 1'), теплоты (2, 2'), изменения внутренней энергии (3, 3') образцов H-55 (1-3) и H-40 (1'-3') при ступенчатом растяжении

Рис. 3. Гистерезисные потери при растяжении образца H-55 циклами без остановок. Цифры соответствуют номеру цикла

фазу, а жесткий блок выступает как усиливающий наполнитель. Происходит дальнейшее упрочнение образца. Следует отметить, что при больших скоростях растяжения на исследуемых образцах наблюдалось образование шейки; однако при той скорости, с которой проводились исследования, имеет место однородная по всей длине деформация образцов. Разрывное удлинение оказалось практически одинаковым для образцов с различным содержанием жесткой фазы и составило $\sim 760\text{--}790\%$, что согласуется с литературными данными [8]. Следует отметить, что обычный процесс размягчения сопровождается уменьшением модуля образцов при повторном растяжении и появлением в них способности к большим обратимым деформациям [4, 9], тогда как в исследованных образцах кривые повторного растяжения характеризуются резким возрастанием модуля и снижением деформируемости образца с ~ 760 до $\sim 100\%$.

Перейдем к рассмотрению зависимостей работы и теплоты от деформации при первичном растяжении.

Для образцов с различным содержанием жесткой фазы характер зависимостей W и Q от ϵ одинаков, и эти параметры различаются по абсолютным значениям: для более жесткого образца деформационные зависимости W и Q проходят несколько выше, поскольку повышение содержания ПБТФ блока значительно усиливает систему. С ростом деформации W увеличивается, начальная упругая деформация сопровождается поглощением тепла, в момент появления вынужденно-эластических (пластических) деформаций на эндотермический эффект накладывается тепловыделение, которое сопровождает дальнейшее растяжение образца. При всех значениях деформации величина W превышает Q , т. е. часть механической работы запасается в образце, повышая его внутреннюю энергию, причем в жестком образце эта доля более существенна и сравнима с эффектами,

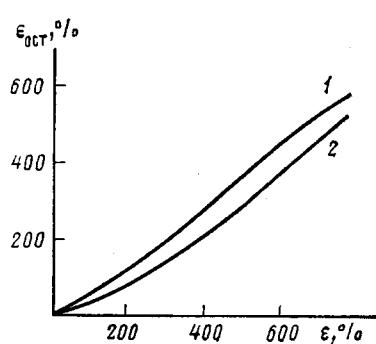


Рис. 4

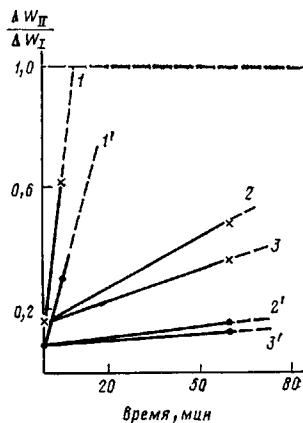


Рис. 6

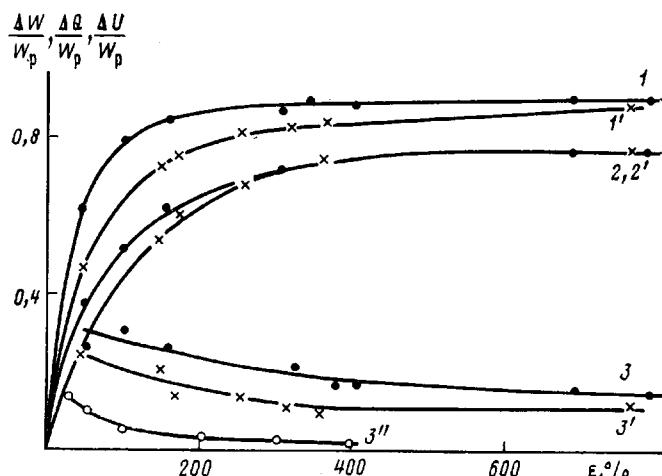


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость остаточной деформации в результате цикла от степени удлинения для образцов Н-55 (1) и Н-40 (2)

Рис. 5. Зависимость работы ($1, 1'$), теплоты ($2, 2'$) и внутренней энергии ($3-3''$) первого цикла растяжение — сокращение от степени удлинения для Н-55 ($1-3$), Н-40 ($1'-3'$) и стирол-бутадиен-стирольного блок-сополимера с содержанием стирола 34 вес. % ($3''$) [4]

Рис. 6. Восстановление исходных механических свойств Н-40 ($1-3$) и Н-55 ($1'-3'$) после размягчения при 100 ($1, 1'$), 60 ($2, 2'$) и 30° ($3, 3'$)

сопровождающими ориентационную вытяжку твердых полимеров [9]. Таким образом, анализ деформационной кривой и термодинамических параметров исследованных образцов показывает, что в полиэфирных ТЭП с содержанием жесткого блока 55—40 вес. % процесс растяжения скорее напоминает ориентационную вытяжку твердых полимеров, сопровождающуюся упрочнением образца, чем размягчение.

Для деформации образцов циклами без остановок также характерны значительные энергетические эффекты, причем основные изменения происходят в первом цикле растяжение — сокращение. На рис. 3 в качестве примера представлены деформационные циклы для образца Н-55 при его деформации на 100%. В цикле I имеет место существенный механический гистерезис ΔW , который снижается в следующем цикле. Циклы II—V уже практически не отличаются друг от друга по ΔW . Для образца с меньшим содержанием жесткой фазы, а также при других степенях деформирования качественный характер кривых не изменяется. Размягчение образца в результате цикла сопровождается появлением остаточной деформации $\epsilon_{\text{ост}}$, зависящей от исходной деформации и от содержания

жесткой фазы в образце. С ростом деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ монотонно увеличивается (рис. 4). Для Н-40 зависимость $\varepsilon - \varepsilon_{\text{ост}}$ носит тот же характер, но проходит несколько ниже.

Из рис. 3 и таблицы, где представлены гистерезисные потери в последовательных циклах растяжение – сокращение, отчетливо видно, что размягчение практически полностью заканчивается в цикле I независимо от степени деформации образца, если последующие циклы проводятся до той же деформации, что и первый, причем уровень потерь, установившихся в результате нескольких циклов размягчения, возрастает при увеличении ε и практически не зависит от содержания жесткой фазы. Следует также отметить, что в области деформаций до 300% различие между энергетическими характеристиками циклов I и II тем больше, чем выше содержание жесткого блока в системе. При $\varepsilon > 400\%$ разница в $\Delta W/W_p$, $\Delta Q/W_p$, $\Delta U/W_p$ между этими циклами становится одинаковой для Н-55 и Н-40, т. е. перестает зависеть от содержания жесткой фазы.

На рис. 5 приведены зависимости основных энергетических характеристик $\Delta W/W_p$, $\Delta Q/W_p$, $\Delta U/W_p$ от степени растяжения для первого цикла растяжение – сокращение. Величины $\Delta Q/W_p$ и $\Delta W/W_p$ растут с деформацией, причем основные изменения указанных величин происходят до деформации $\sim 300\%$; затем уровень потерь стабилизируется. Зависимость этих величин от содержания жесткой фазы также наблюдается до 300%, когда основная деформация происходит за счет жесткой фазы.

В результате циклов растяжение – сокращение происходит накопление внутренней энергии. С ростом деформации доля запасенной энергии $\Delta U/W_p$ монотонно снижается и выходит на постоянное значение, которое возрастает с увеличением содержания ПБТФ в системе. Исследования процесса размягчения в стирол-бутадиен-стирольных ТЭП показали [4], что по сравнению с наполненными эластомерами эффект полностью обратим и скорость восстановления зависит от температуры. При исследовании процесса восстановления полизэфирных ТЭП в качестве критерия восстановления была выбрана величина площади петли гистерезиса ΔW цикла растяжение – сокращение. Опыты проводили в следующей последовательности: образец растягивали до $\varepsilon = 400\%$ (величину деформации выбрали, исходя из того, что все основные энергетические изменения происходят до $\varepsilon \approx 300\%$), сразу сокращали, определяли $\Delta W_1 = W_p - W_c$, выдерживали образец при различных температурах, после чего проводили второй цикл, в результате которого определяли ΔW_{11} . На рис. 6 представлены зависимости $\Delta W_{11}/\Delta W_1$ от времени и температуры опыта. В качестве исходного было взято значение ΔW_{11} из отдельного опыта, где второй цикл следовал непосредственно за первым. Оказалось, что скорость восстановления образцов зависит от температуры и содержания в них жесткой фазы. Так, образец Н-40 восстанавливал свои свойства значительно быстрее: при погружении в кипящую воду (100°) восстановление свойств происходило практически мгновенно. С понижением температуры свойства восстанавливались более медленно, а при комнатной температуре образцы оставались размягченными практически неограниченное время.

Чтобы полностью охарактеризовать процесс размягчения, необходимо рассмотреть термодинамику деформации размягченных образцов. В исследованных образцах размягчение не вносит существенных изменений в

Гистерезисные потери в циклах растяжение – сокращение

Цикл, №	$\Delta W/W_p$	$\Delta Q/W_p$	$\Delta W/W_p$	$\Delta Q/W_p$	$\Delta W/W_p$	$\Delta Q/W_p$	$\Delta W/W_p$	$\Delta Q/W_p$
	Н-55, $\varepsilon = 50\%$		Н-55, $\varepsilon = 790\%$		Н-40, $\varepsilon = 50\%$		Н-40, $\varepsilon = 786\%$	
I	0,64	0,37	0,91	0,77	0,48	0,24	0,92	0,90
II	0,31	0,18	0,53	0,46	0,22	0,15	0,54	0,57
III	0,26	0,21	0,45	0,41	0,20	0,14	0,53	0,50
IV	0,26	0,12	0,42	0,32	0,23	0,10	0,45	0,37
V	0,25	0,21	0,43	0,25	0,19	0,14	0,38	0,57

общий характер тепловых и энергетических эффектов, лишь увеличивая их абсолютное значение, однако деформируемость по сравнению с изотропными образцами уменьшается в несколько раз. Так, изотропный образец Н-40 можно деформировать на 760%, а ориентированный — лишь на 100%. Растворение размягченных образцов характеризуется выделением тепла, причем лишь до деформации ~20% зависимость $\Delta U - \varepsilon$ прямолинейна, а далее наблюдается резкий рост теплового эффекта. Примечательным является характер зависимостей $\Delta U - \varepsilon$. Для образца Н-55 она выражается в виде инверсионной кривой: в области малых деформаций ΔU отрицательно, затем наблюдается инверсия, ΔU начинает возрастать и становится положительным. Такой ход кривой характерен для сильно ориентированных низкокристаллических полимеров [6, 9], причем для образца Н-55 инверсия появляется лишь после предварительной деформации образцов до больших степеней растяжения. При малых степенях вытяжки инверсии не наблюдается, ΔU положительно при всех ε . Для образца Н-40 ход зависимости $\Delta U - \varepsilon$ свидетельствует о появлении каучуковой (энтропийной) эластичности в размягченном образце [6, 9]: ΔU сначала положительно и возрастает, а затем начинает уменьшаться и уходит в область отрицательных значений.

Достаточно подробно эффект размягчения был исследован для трехблочных стирол-бутадиен-стирольных сополимеров, типичных ТЭП с содержанием жесткого блока ~31–34 вес.% [4]. Было показано, что в результате размягчения в образцах накапливается внутренняя энергия. Основные структурные изменения при размягчении происходили при деформации до 100%. Они связаны с доменной структурой этих блок-сополимеров и определяются особенностями образования и распада жесткой фазы. Кривая деформации размягченного образца характеризовалась понижением модуля упругости, отсутствием шейки и большими обратимыми деформациями. У размягченных образцов наблюдалось также понижение ΔU с деформацией.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные в сравнении с поведением типичных ТЭП (стирол-бутадиен-стирольных сополимеров) и твердых полимеров.

Приведенные экспериментальные данные, а также исследования других авторов [7, 10, 11] показывают, что в «Нутрел» существует непрерывная сетка жестких доменов, образованных кристаллитами ПБТФ. При растяжении сначала нагрузку воспринимает эта разветвленная жесткая фаза, что обеспечивает высокий начальный модуль и сопровождается эндотермическим эффектом, величина которого определяется с содержанием жесткой фазы. На этом этапе деформация «Нутрел» подобна деформации твердых полимеров. Затем на эндотермический эффект упругого растяжения накладывается экзотермический эффект, связанный с появлением вынужденной эластичности. Кристаллиты начинают ориентироваться, перестраиваться, разрушаться, а затем, уже при предельной ориентации кристаллитов, напряжение переносится на эластомерную часть сетки. Процесс размягчения сопровождается поглощением энергии. Однако в отличие от типичных ТЭП при размягчении доменная структура разрушается не резко, а перестраивается, поскольку энергетические изменения происходят плавно. При этом по порядку величины доля поглощенной энергии сравнима с эффектами, сопровождающими ориентационную вытяжку кристаллических полимеров, тогда как в стирол-бутадиен-стирольном сополимере энергетические изменения при первичном растяжении почти на порядок ниже (рис. 5).

Упрочнение размягченных образцов, а также уменьшение их деформируемости также свидетельствуют в пользу того, что процесс размягчения скорее подобен ориентационной вытяжке кристаллических полимеров. Кроме того, характер зависимостей $\Delta U - \varepsilon$ размягченных образцов зависит от содержания жесткой фазы. В более мягком образце Н-40 каучуковые свойства проявляются после размягчения, а в более жестком конформационная упругость при размягчении не проявляется. Гибкая фаза зажата жесткой, по-видимому, из-за совмещения блоков в аморфной области,

тогда как в стирол-бутадиен-стирольном ТЭП конформационная упругость гибкой фазы после размягчения проявляется даже при содержании жесткого блока 50 вес.%. Процесс восстановления образцов при повышенных температурах после размягчения протекает гораздо медленнее, чем в стирол-бутадиен-стирольном блок-сополимере при тех же условиях, а при комнатной температуре образцы могут находиться в размягченном состоянии практически сколь угодно долго.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что размягчение блок-сополимеров на основе ПБТФ и политетраметиленоксида при содержании кристаллизующегося жесткого блока 55–40 вес.% подобно ориентационной вытяжке твердых полимеров. Этот процесс связан с большими энергетическими изменениями: первичное растяжение сопровождается значительным поглощением энергии, величина которого определяется содержанием жесткой фазы и связана с межмолекулярными взаимодействиями, отражающими структурные перестройки, протекающие в жесткой фазе и ответственные за эффект размягчения и высокий механический гистерезис.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 480.
2. Godovsky Yu. K. Macromolec. Chem. Suppl., 1984, № 6, p. 117.
3. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Rubber Chem. and Technol., 1978, v. 51, № 2, p. 245.
4. Годовский Ю. К., Тарасов С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2097.
5. Adachi K., Fukumura S., Kotaka T. Polymer J., 1984, v. 16, № 5, p. 407.
6. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1979, с. 246.
7. Cella R. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, v. 42, № 2, p. 727.
8. Лурье Е. Г., Медведева Ф. М., Пин Л. Д. Пласт. массы, 1984, № 6, с. 60.
9. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 280.
10. Lionikul A., West J. C., Cooper S. L. J. Polymer Sci. B, 1976, v. 12, № 14, p. 563.
11. Perego G., Cesari M., Vitali R. J. Appl. Polymer Sci., 1984, v. 29, № 4, p. 1157.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.VI.1985

STUDY OF SOFTENING OF POLYESTER THERMOELASTOPLASTICS

Godovskii Yu. K., Konyukhova Ye. V.

Summary

Thermodynamics of the forced softening of polyester thermoelastoplastics on the basis of polybutylene terephthalate and polytetramethylene oxide has been studied by strain calorimetry method. The deformation of such systems is shown to be related with essential energetic changes. The primary stretching alike the orientational draw of solid polymers is accompanied by essential energy absorption which value depends on the content of the rigid phase.