

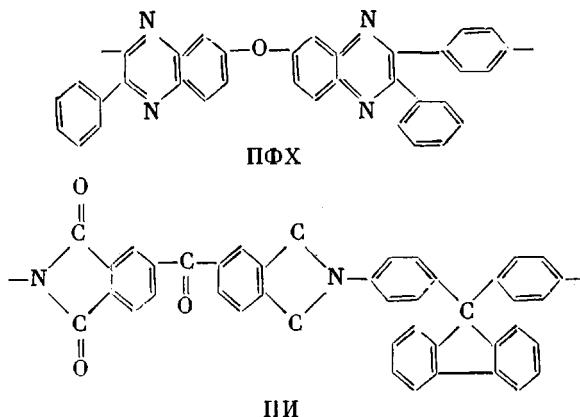
УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ПОЛИМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРЕДЫСТОРИИ
ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

Матевосян М. С., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.

Изучены прочностные, деформационные и релаксационные свойства пленок полифенилхиноксалина и ПИ в зависимости от предыстории их получения из растворов. В качестве растворяющих сред использованы чистые растворители и их смеси с небольшим количеством осадителей. Прибавление осадителей (~2–5% по отношению к растворителю) приводит к получению пленок, обладающих повышенной прочностью и существенно большей деформируемостью. При получении пленок из раствора можно регулировать скорость релаксации напряжения и ползучести.

Данная работа посвящена исследованию вязкоупругого поведения пленок на основе теплостойких полимеров, имеющих следующее химическое строение:



Синтез и некоторые свойства этих полимеров описаны в работах [1, 2]. Имеются сведения о том, что прочностные и деформационные свойства полимерных пленок, а также их механическая долговечность зависят от типа растворителя, применяемого при получении пленок [3, 4]. В цитируемых работах исследовали традиционные полимеры, такие как ПС, ПММА, ацетат целлюлозы и др. В нашей работе [5] было показано, что в зависимости от типа растворителя в случае ПММА и ПС изменяются не только прочностные и деформационные свойства пленок, но и их релаксационные свойства. Это выражается в том, что, изменения тип растворителя, можно в достаточно широких интервалах (вплоть до 30%) регулировать величины релаксирующего модуля и податливости в интервале температур стеклообразного состояния.

В данной работе рассмотрим влияние предыстории получения пленок из раствора на их релаксационные свойства в зависимости от типа растворителя на примере упомянутых выше теплостойких полимеров. При этом характер растворяющей среды будем изменять не только за счет перехода от одного растворителя к другому, но и путем прибавления к растворителю небольших количеств осадителя.

Рассмотрим данные, относящиеся к полифенилхиноксалину (ПФХ).

Пленки из этого полимера формовали из двух растворяющих сред — хлороформа и смеси ТХЭ : фенол в соотношении 3 : 1 по объему. Далее были получены пленки из смеси хлороформа с небольшим количеством осадителя, в качестве которого применяли толуол и этанол. Пленки получали из 5%-ного раствора в растворителях и их смесях с осадителями на целлофановой подложке с последующим испарением растворяющей среды сначала при комнатной температуре в течение 2–3 сут, а затем при повышенных температурах вплоть до 120° в вакууме при остаточном давлении 3 мм рт. ст. в течение 20 ч до постоянного веса. Отсутствие следов остаточного растворителя контролировали с помощью прибора UR-75 в интервале 4000–40 см⁻¹. Во всех случаях таких следов не обнаружено. Толщина пленок составляла 60–80 мкм. Из полученных пленок вырезали образцы с размером рабочей части 10×2 мм для измерения кривых растяжения и релаксации напряжения и 25×2 мм для измерения ползучести.

Все характеристики, определенные по кривым растяжения пленок, полученных из разных растворяющих сред, сведены в табл. 1, где σ_n и σ_i — разрывные напряжения, рассчитанные соответственно на начальное и истинное сечения; σ_{∞} — предел вынужденной эластичности; ε — разрывное удлинение; E — модуль упругости.

Из табл. 1 видно, что прибавление небольших количеств осадителя к растворителю приводит к возрастанию деформируемости пленок и небольшому увеличению их прочности. Оптимальным количеством осадителя для получения наиболее прочных и деформируемых пленок ПФХ и ПИ является 2% толуола и 5% этанола.

Из растворяющей среды, содержащей такие количества осадителей, были получены пленки, для которых измеряли релаксацию напряжения и ползучесть. Кривые ползучести определяли при одном напряжении и разных температурах, а также при одной температуре, но разных напряжениях. Оказалось, что при всех напряжениях кривые ползучести пленок, полученных из смеси растворителя с осадителем, обнаруживают резкое увеличение ползучести. Так, например, при напряжении 50 МПа деформация при длительности ползучести 30 мин для образца ПФХ, полученного из хлороформа, составляет 25%, а для образца, полученного из хлороформа с 2% толуола — 43%. Таким образом, образцы, полученные из смеси растворителя с небольшим количеством осадителя, обладают повышенной деформируемостью, что дает возможность осуществлять их

Таблица 1

Прочностные и деформационные свойства пленок ПФХ и ПИ

Среда *	σ_{∞}	σ_n	σ_i	$\varepsilon, \%$	$E, \text{ ГПа}$
	МПа	МПа	МПа		
Полифенилхиноксалин					
ТХЭ : фенол	128	125	190	52	2,4
Хлороформ	100	105	186	77	2,2
Хлороформ + 2% толуола	94	108	232	115	2,3
Хлороформ + 1% толуола	90	105	191	95	2,3
Хлороформ + 2,5% толуола	89	100	175	85	2,2
Хлороформ + 3% толуола	52	51	71	40	1,9
Хлороформ + 4% толуола	47	44	60	36	1,8
Хлороформ + 5% этанола	105	120	276	130	2,4
Хлороформ + 2% этанола	98	104	204	96	2,3
Хлороформ + 4% этанола	103	102	206	100	2,35
Хлороформ + 6% этанола	101	108	227	110	2,35
Хлороформ + 8% этанола	46	42	59	38	1,8
Полимиид					
Хлороформ	95	93	135	45	1,95
Хлороформ + 0,5% толуола	105	104	154	48	2,25
ТХЭ	95	96	104	8	2,5
ТХЭ + 5% толуола	104	100	118	18	2,6
ТХЭ + 10% толуола	105	98	114	16	2,6

* Количество осадителя выражено в об.%.

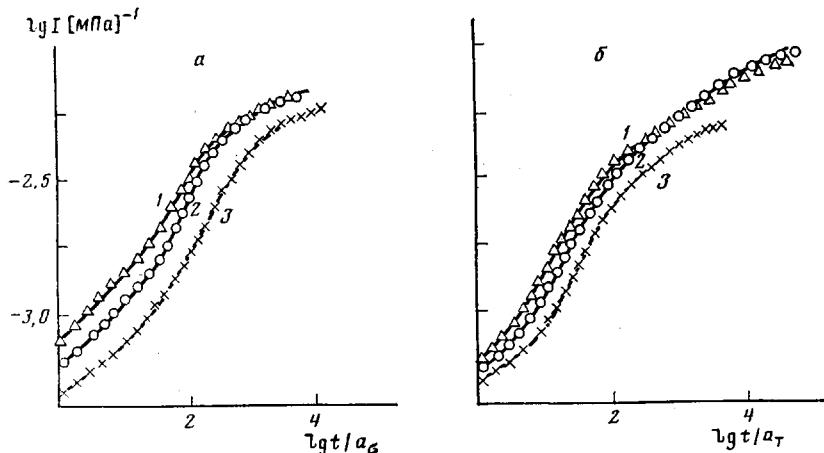


Рис. 1. Обобщенные кривые податливости ПФХ при разных напряжениях (а) и температурах (б) для пленок, полученных из хлороформа + 5% этанола (1), хлороформа + 2% толуола (2) и хлороформа (3)

ориентацию и существенно повышать прочностные свойства. Способность к развитию относительно больших деформаций при добавлении в растворяющую среду оптимального количества осадителя, сохраняется в широком интервале температур стеклообразного состояния.

На рис. 1 показаны обобщенные кривые податливости, определенные при разных напряжениях и температурах. Эти обобщенные кривые построены путем горизонтального сдвига кривых податливости вдоль оси $\lg t$, полученных при одной температуре, но разных напряжениях (рис. 1, а), и при одном напряжении, но разных температурах (рис. 1, б). Во всех случаях податливость пленок, полученных из смеси растворителя с осадителем, выше, чем пленок, полученных из растворителя. Это также видно из рис. 2, где показаны величины деформации, развивающиеся в процессе ползучести длительностью 60 мин, в зависимости от напряжения (рис. 2, а) и температуры (рис. 2, б). С ростом напряжения разность величин деформации ползучести для пленок, полученных из растворителя (хлороформа) и из смеси его с осадителями (толуол и этанол), существенно увеличивается и различие достигает почти 100%. Это позволяет проводить ориентацию пленок. С ростом температуры упомянутые различия сглаживаются.

Теперь проанализируем данные по релаксации напряжения. Кривые релаксации напряжения были определены для пленок, полученных при разном содержании осадителя. В случае применения в качестве осадителя этанола с увеличением его содержания до некоторого предела кривые релаксации напряжения смещаются вверх в сторону больших напряжений. Дальнейшее прибавление осадителя в процессе получения пленки приводит к снижению как начального, так и релаксирующего напряжения.

На рис. 3 показаны зависимости начального σ^0 и конечного σ^∞ напряжений от содержания осадителя. В случае использования в качестве осадителя этанола σ^0 и σ^∞ заметно возрастают, а затем начинают убывать. Оптимальное количество осадителя составляет 5% (рис. 3, а). При использовании в качестве осадителя толуола величины меняются незначительно, вплоть до его содержания 2%, а затем начинают убывать.

Полученные закономерности характерны не только для ПФХ, но и для других изученных нами полимеров. Так, в табл. 1 приведены характеристики пленок ПИ. Видно, что пленка, приготовленная из растворителя (ТХЭ), разрушается практически хрупко ($\varepsilon=8\%$). Добавление небольшого количества осадителя (толуола) к растворяющей среде приводит к существенному увеличению ε вплоть до 18% при одновременном небольшом росте E и σ_{ss} (табл. 1). При получении пленок из хлороформа прибавление того же осадителя в равных количествах приводит к помутнению пленки и резкому ухудшению свойств. Прибавление малого коли-

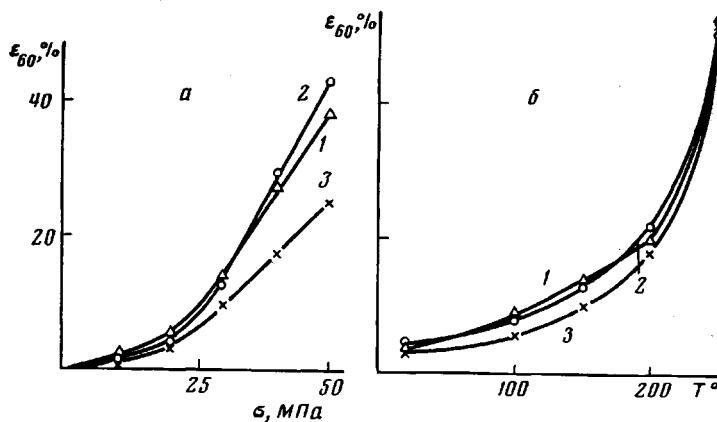


Рис. 2. Зависимости деформации, развивающейся в процессе ползучести длительностью 60 мин (ε_{60} , %), в зависимости от напряжения при 150° (а) и от температуры при напряжении 30 МПа (б); для пленок, полученных из хлороформа + 5% этанола (1), хлороформа + 2% толуола (2) и хлороформа (3)

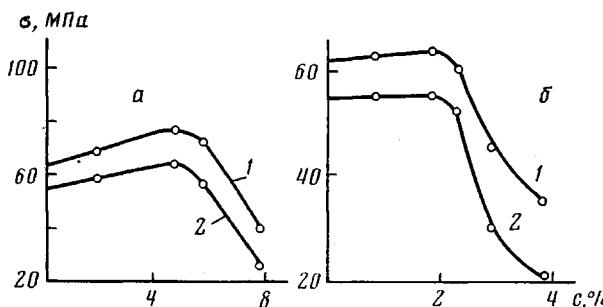


Рис. 3. Зависимости начального σ^0 (1) и конечного σ^∞ (2) напряжений от содержания этанола (а) и толуола (б)

чества осадителя (0,5% толуола) приводит к возрастанию E и $\sigma_{\text{ва}}$, при этом полностью сохраняется деформационная способность материала. Наибольший эффект наблюдали при исследовании полинафтоиленбензимидазолов и их сополимеров. Для этих систем прибавление небольшого количества осадителя увеличивало деформационную способность приблизительно на порядок, т. е. приводило к качественному улучшению свойств пленок, переводя их из хрупкого в нехрупкое состояние.

Для выяснения причин различия в деформационных и прочностных свойствах пленок, полученных из различных растворяющих сред, были проведены следующие эксперименты и расчеты. В первую очередь были рассчитаны параметры растворимости (параметры Гильдебранда) для всех использованных растворителей и полимеров. Расчет проводили по формуле [6, 8]

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (1)$$

где δ — параметр растворимости; ΔE_i^* — инкременты, характеризующие вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии; N_A — число Авогадро; ΔV_i — ван-дер-ваальсовы объемы атомов, входящих в молекулу растворителя или в повторяющееся звено полимера. Величины ΔE_i^* и ΔV_i взяты для расчета из работы [7]. Параметры растворимости для ТХЭ и фенола известны [7] и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры растворимости полимеров и растворителей

Растворитель	$\delta, (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$		Растворитель	$\delta (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
Хлороформ	19,0	17,7	Фенол	29,6; 23,2	24,9
<i>m</i> -Крезол	—	23,7	ПФХ	—	21,8
TXЭ	21,2	21,0	ПИ	—	21,8
TXЭ : фенол	—	22,0			

Параметр растворимости δ для ПФХ определяется следующим образом:

$$\sum_i \Delta E_i^* = 34\Delta E_C^* + 20\Delta E_H^* + \Delta E_O^* + 4\Delta E_N^* + 2\Delta E_d^* + \\ + 5\Delta E_{\text{ж}}^* = (550,7 \cdot 34 + 20 \cdot 57,7 + 142,6 + 4 \cdot 1205 + \\ + 2 \cdot 1623 + 5 \cdot 713) \cdot 4,18 = 131466,8 \text{ Дж/моль}$$

Значения ΔE_i^* взяты из работы [7].

Величина $N_A \sum_i \Delta V_i = 272,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ [6]. Согласно соотношению (1), $\delta = 24,8 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$.

Для *m*-крезола

$$\sum_i \Delta V_i = \Delta V_{C_{20}} + \Delta V_{C_{19}} + 4\Delta V_{C_{18}} + \Delta V_{C_{14}} + \Delta V_{O_{129}} + \Delta V_{H_{121}} + 7\Delta V_{H_{120}} = \\ = 11,65 + 8,4 + 4 \cdot 12,7 + 16,9 + 5,2 + 4,7 + 7 \cdot 2,0 = 111,65 \text{ см}^3$$

$$\sum_i \Delta E_i^* = 7\Delta E_C^* + 8\Delta E_H^* + \Delta E_O^* + \Delta E_h^* + \Delta E_{\text{ж}}^* = (7 \cdot 550,7 + 8 \cdot 47,7 + \\ + 142,6 + 3929 + 713) \cdot 4,18 = 37,688 \text{ Дж/моль}, \delta = 23,7 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}.$$

Для растворяющей среды TXЭ : фенол (объемное соотношение 3 : 1; мольная доля TXЭ составляет 0,715, а мольная доля фенола — 0,285) параметр растворимости был рассчитан следующим способом. Согласно работе [7], для смеси двух жидкостей

$$\delta^2 = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2}{N_A \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right]}, \quad (2)$$

где $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2$ — эффективные энергии когезии для компонентов 1 и 2; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ — ван-дер-ваальсовы объемы компонентов 1 и 2; α_1 и α_2 — их мольные доли.

Для TXЭ $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1 = 28415,6 \text{ Дж/моль}$, а для фенола $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2 = 26647,5 \text{ Дж/моль}$. Соответственно $N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = 63,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 57,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ ¹. Учитывая эти величины, а также принимая во внимание, что $\alpha_1 = 0,715$, а $\alpha_2 = 0,285$, по формуле (2) получаем $\delta = 22,0 \text{ Дж}/\text{см}^3$.

¹ Номера инкрементов ΔV_i соответствуют табличным в работе [7].

Таблица 3

Термодинамические характеристики растворов ПФХ

Растворитель	$[\eta]_{\text{дл/г}}$	k_x	$A_2 \cdot 10^4$
Хлороформ	0,65	0,53	67,6
Хлороформ + 2% толуола	0,75	0,33	54,6
Хлороформ + 5% толуола	0,62	0,31	—
Хлороформ + 5% этанола	0,78	0,06	-2,5

Анализируя параметры растворимости органических жидкостей δ_p и полимеров δ_n , следует отметить, что в случае ПФХ наилучшее совпадение величин δ_p и δ_n наблюдается при использовании в качестве растворителя смеси ТХЭ: фенол; одновременно наибольшая прочность ПФХ наблюдается при использовании именно этого растворителя (табл. 1). Был проведен также детальный анализ поведения растворов смеси растворителя с небольшим количеством осадителя как в исходном растворителе, так и в смеси с этанолом или толуолом.

Были определены концентрационные зависимости приведенной вязкости η_{ap} в различных растворяющих средах и в чистом растворителе (хлороформе). По этим зависимостям были определены величины характеристических вязкостей $[\eta]$ и константы Хаггинса k_x . Значения этих величин приведены в табл. 3. Оказалось, что при добавлении небольших количеств осадителя $[\eta]$ возрастает, а k_x убывает и может принимать даже нулевое значение.

Известно, что по значению k_x в ряде случаев можно судить о взаимодействии полимера с растворителем; часто считается, что снижение k_x свидетельствует об уменьшении взаимодействия полимера с растворителем. Рост же $[\eta]$ обусловлен большим взаимодействием полимер — растворитель, что вызывает набухание клубка в растворе и рост его проницаемости. Следовательно, в данном случае в результате ослабления взаимодействия между полимером и растворителем при добавлении осадителя k_x уменьшается, но $[\eta]$ при этом не падает, как обычно, а возрастает. При добавлении больших количеств осадителя наблюдаемая картина вполне закономерна, снижаются как k_x , так и $[\eta]$.

Для того чтобы понять это, необходимо более строго оценить изменение термодинамического качества растворителя при добавлении небольших количеств осадителя. В связи с этим были определены² вторые вириальные коэффициенты A_2 для ПФХ в различных растворяющих средах. Значения A_2 также приведены в табл. 3. Значения A_2 рассчитывали из концентрационной зависимости $1/M_s$, где M_s — кажущаяся ММ, рассчитанная из седиментационных кривых при конечных концентрациях $c = 0,5-1,0$ г/дл. Расчет проводили по уравнению

$$A_2 = \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_w} \right) / 2c$$

Второй вириальный коэффициент, в случае раствора ПФХ в хлороформе, имеет большое значение (табл. 3). Это свидетельствует о том, что хлороформ является по отношению к ПФХ растворителем хорошего термодинамического качества. Добавление небольшого количества толуола приводит к снижению A_2 , т. е. к ухудшению термодинамического качества растворяющей среды. При прибавлении к хлороформу 5% этанола A_2 резко уменьшается и даже принимает отрицательное значение. Это свидетельствует об ухудшении качества растворителя, а поскольку A_2 близко к нулю, то можно полагать, что при прибавлении 5% этанола пленка фактически получена из θ -растворителя.

² Измерения проведены Г. И. Тимофеевой, которой авторы выражают за это благодарность.

Таким образом, анализируя соотношение всех трех параметров $[\eta]$, k_x и A_2 , можно заключить, что судя по величинам A_2 и k_x термодинамическое качество растворителей при добавлении небольшого количества осадителя ухудшается, что вполне закономерно. Однако, судя по значениям $[\eta]$, качество среды улучшается. По-видимому, прибавление небольших количеств осадителя создает специфическое взаимодействие между полярными группами полимера и молекулами растворителя такого типа, что приводит к более анизометричной форме молекул и увеличению их набухаемости. Это приводит к возрастанию $[\eta]$, а механические свойства пленок, полученных из комплексных растворяющих сред, превосходят свойства пленок, полученных из чистого растворителя. При добавлении больших количеств осадителя $[\eta]$ закономерно падает и свойства пленок резко ухудшаются. Следовательно, аномальное возрастание $[\eta]$ находит в этом свое объяснение.

Таким образом, изменения состав растворяющей среды при получении пленок ПФХ, ПИ и др. полимеров из раствора путем добавления к нему небольшого количества осадителя, можно в очень широких интервалах регулировать прочностные и деформационные, а также релаксационные свойства пленок. Это хорошо согласуется с известным из работ [3, 4] влиянием предыстории формирования пленок из раствора на их механические свойства. Существенным положительным эффектом в данном случае является увеличение деформируемости пленки из полимера одного и того же химического строения, достигаемое практически без всякого изменения технологии получения пленки. Полученные нами закономерности характерны не только для описанных выше, но и для других полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. М., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Никитина Р. Л., Кофман Н. М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209 № 6. С. 1333.
2. Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Чурочкина Н. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2725.
3. Карагин В. А., Соголова Т. И., Надарейшвили Л. И. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 165, 169; № 7. С. 1272.
4. Курбаналиев М. К., Дустов И. К., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2291.
5. Матевосян М. С., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Генин Я. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1925.
6. Аскадский А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 320 с.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
8. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1003.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
30.VIII.1985

MECHANICAL RELAXATIONAL PROPERTIES OF POLYMER FILMS FOR VARIOUS PREHISTORIES OF THEIR PREPARATION FROM SOLUTIONS

Matevosyan M. S., Askadskii A. A., Slonimskii G. L.

Summary

The strength, strain and relaxational properties of polyphenyl quinoxaline and polyimide films have been studied for various prehistories of their preparation from solutions. The pure solvents and their mixtures with small amounts of precipitants are used as dissolving media. The addition of precipitants (2-5% towards a solvent) results in formation of films having the elevated strength and the essentially higher strain capacity. For preparation of films from solution the rate of stress relaxation and creep can be regulated.