

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.3

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Савицкий А. В., Фролова И. Л.

На основе кинетической концепции прочности предложена модель перестройки молекулярной структуры полигетероарилена в процессе его термообработки. Эксперимент показал хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных и позволил вычислить энергию потенциального барьера перестройки структуры, величина которого составила  $176 \pm 8$  кДж/моль.

Упрочнение при термообработке волокон и пленок из ароматических ПА изучают уже в течение ряда лет. В работах [1, 2] изучали структурные и молекулярные особенности перестроек, выяснили влияние предыстории волокна (анизотропии растворов [3] и условий формования [4]) на величину упрочнения. В работах [5, 6] показано, что с точки зрения кинетической теории разрушения, упрочнение рассматриваемых полимеров при термообработке вызывается ростом начальной энергии активации процесса разрушения  $U_0$  при неизменности структурного коэффициента  $\gamma$  из уравнения Журкова.

В настоящей работе изучали закономерности упрочнения при термообработке волокон полигетероарилена (ПГА).

Свежесформованное (называемое в дальнейшем исходное) волокно термообрабатывали либо в малоинерционной лабораторной вакуумной печи, либо протяжкой по контактному нагревателю. Прочность волокон при различных температурах определяли по методике, описанной в работах [7, 8], на машине ZT-40, снабженной контактным нагревателем.

В вакуумной печи волокна термообрабатывали в виде свободной или закрепленной на жестком мотовиле бухточки, при различных температурах, которые контролировали термопарой. Нагревание проводили с постоянной скоростью от комнатной до заданной температуры. Время выдержки при конечной  $T$  постоянно (30 мин). Термообработка волокон ПГА таким способом позволяет увеличить его предел прочности  $\sigma$  в несколько раз. Максимальные значения прочности удалось получить при нагревании от 20 до 350°. Дальнейшее повышение  $T$  приводит к падению  $\sigma$  (рис. 1), особенно в окислительной среде.

Подобное возрастание прочности наблюдается, если волокно вводить в уже нагретую до установившейся  $T$  печь и выдерживать различное время  $t$ . На рис. 2 приведены зависимости  $\sigma = f(t)$  свидетельствующие о том, что упрочнение при термообработке является кинетическим процессом.

Рассмотрим, какой из параметров материала изменяется в результате этого кинетического процесса. На рис. 3 приведены температурные зависимости  $\sigma$  волокон, прогретых на контактном нагревателе при различных  $T$ . Время прохождения волокна через зону максимального прогревания составляло 6 с. Малое время прогревания позволило повысить температуру термообработки. Приведенные зависимости позволяют определить параметры  $U_0$  и  $\gamma$  [8] из уравнения Журкова, согласно которому

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} [U_0 - RT \ln(\tau_{\text{эфф}}/\tau_0)], \quad (1)$$

где  $\gamma$ ,  $U_0$  и  $\tau_0$  — параметры уравнения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $\tau_{\text{эфф}}$  — эффективное время разрушения.  $U_0 = -2,3RT_0 \lg(\tau_{\text{эфф}}/\tau_0)$ ,  $\gamma = U_0/\sigma_0$ , где  $T_0$  и  $\sigma_0$  — экстраполяционные значения  $T$

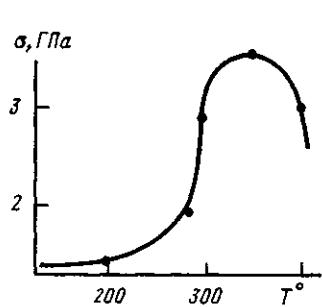


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость прочности от температуры термообработки

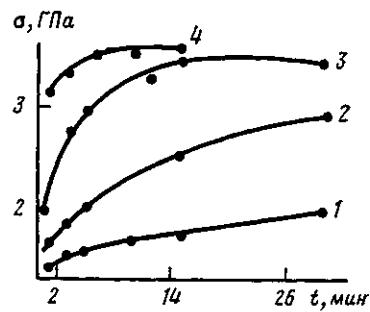


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость прочности от продолжительности прогревания при 280 (1), 300 (2), 320 (3) и 350° (4)

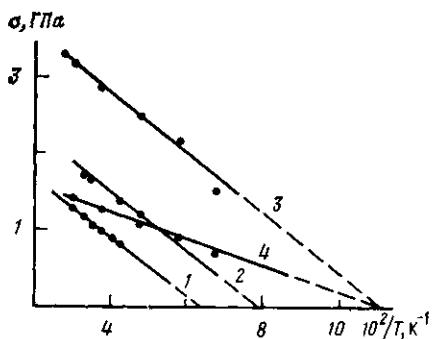


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость прочности исходной нити (1) и нитей, термообработанных на контактном нагревателе при 360 (2), 440 (3) и 505° (4)

Рис. 4. Изменение концентрации исходных цепей в зависимости от продолжительности прогревания при 280 (1), 300 (2), 320 (3) и 350° (4)

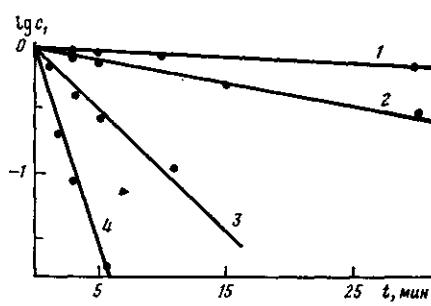


Рис. 4

и с из зависимости  $\sigma=f(T)$ ;  $\tau_{\phi}=0,1$  с,  $\tau_0=10^{-13}$  с. В работе [9] показано, что закономерности разрушения жесткоцепных полимеров удовлетворительно описываются формулой Журкова с несмещенным полюсом.

Из таблицы видно, что повышение прочности при термообработке вызвано увеличением  $U_0$  при неизменности структурных условий разрушения ( $\gamma=\text{const}$ ). Падение  $\sigma$  при 505° вызвано разрушением структуры материала (ростом  $\gamma$ ), по-видимому, вследствие термоокислительной деструкции.

Таким образом, упрочнение ароматического ПА при термообработке вызывается ростом начальной энергии активации процесса разрушения  $U_0$ , при этом увеличение  $U_0$  является кинетическим процессом.

Определим параметры этого кинетического процесса перестройки полимера. Полагаем, что в полимере по мере его термообработки происходит переход держащих нагрузку элементов молекулярной цепи из исходного состояния с  $U_0''=151$  кДж/моль в конечное состояние с  $U_0'''=264$  кДж/моль. При этом считаем, что изменение  $U_0$  работающего участка цепи полимера происходит скачкообразно. Рассмотрим детально этот процесс накопления перестроившихся молекул. Пусть прочность образца, состоящего в разру-

#### Значения параметров кинетического уравнения прочности для волокна ИГА в зависимости от температуры обработки $T_0$

$T_0$	$\sigma$ , ГПа	$U_0$ , кДж/моль	$\gamma \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /моль	$T_0$	$\sigma$ , ГПа	$U_0$ , кДж/моль	$\gamma \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /моль
360	1,3 1,9	151 193	6 6	440 505	3,2 1,4	264 264	6 14,1

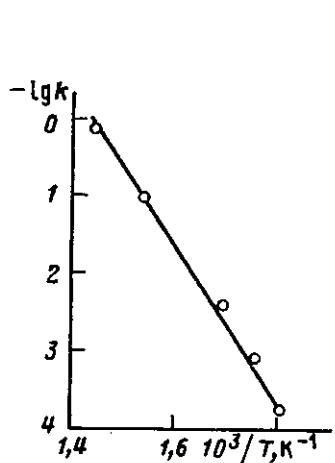


Рис. 5

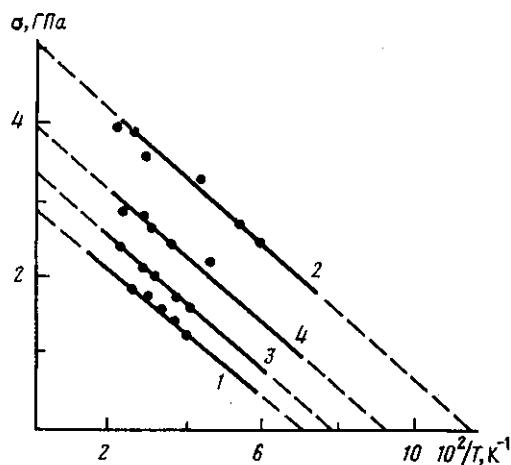


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость константы скорости процесса перестройки ПГА от обратной температуры

Рис. 6. Температурные зависимости прочности моделей различного состава: исходное волокно — 2 нити (1); термообработанное волокно — 2 нити (2); модель 1—4 нити исходные+1 нить термообработанная (3); модель 2—1 нить исходная+1 нить термообработанная (4)

шаемом сечении из связей двух типов, может быть выражена на основании следующего правила [10] :

$$\sigma_t = f_1 c_1 + f_2 c_2, \quad (2)$$

где  $\sigma_t$  — прочность образца после термообработки в течение некоторого времени  $t$ ;  $f_1$  и  $f_2$  — эффективные прочности элементов в исходном и конечном состоянии;  $c_1$  и  $c_2$  — их концентрации. При этом  $c_1+c_2=1$ . В исходном состоянии ( $c_2=0$ ) полимер имеет прочность  $\sigma_a=f_1$ , для полностью термообработанного полимера ( $c_1=0$ )  $\sigma=f_2$ .

Выражение (2) применимо для рассматриваемого случая при условии, если система исходных и конечных элементов в целом монолитна [10] и разрывные удлинения обоих типов элементов одинаковы. Эти условия в нашем случае выполняются, так как рассматриваемые полимеры характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием, что делает систему монолитной вплоть до разрушения. Близки и разрывные удлинения для исходного и термообработанного образцов (2,5 и 2,7% соответственно), что позволяет ожидать такого же равенства и для отдельных элементов в полимере. Преобразуя выражение (2), получим

$$\sigma_t = \sigma_a c_1 + \sigma_k (1 - c_1),$$

откуда находим выражение для концентрации исходных элементов в образце, имеющем промежуточное значение  $\sigma_t$  после его частичной термообработки в течение времени  $t$

$$c_1 = \frac{\sigma_k - \sigma_t}{\sigma_k - \sigma_a}$$

Таким образом, зная  $\sigma_a$  и  $\sigma_k$  и проводя термообработку в течение различного времени, можно, определив получающуюся при этом  $\sigma_t$  образца, построить зависимость  $c_1=f(t)$  и рассчитать параметры кинетического процесса перестройки элементов.

По приведенным на рис. 2 зависимостям  $\sigma_t=f(t)$ , полученным при разных  $T$  для волокон ПГА, рассчитаны зависимости  $\lg c_1=f(t)$ , которые представлены на рис. 4. В этих координатах зависимости выражаются прямыми линиями. Из этого следует, что изменение  $c_1$  подчиняется уравнению реакции первого порядка [11]. Тангенс угла наклона прямых  $K$  — это константа скорости процесса. Зависимость  $\lg K=f(1/T)$  представляет собой прямую (рис. 5), по наклону которой определяем энергию активации

процесса уменьшения количества начальных элементов (энергию потенциального барьера перестройки структуры), которая оказалась равной  $176 \pm 8$  кДж/моль; экстраполируя построенную зависимость к  $T^{-1}=0$ , находим предэкспоненту  $K_0=10^{13}$  с<sup>-1</sup>.

Покажем, что наличие в образце связей двух типов с различной энергией активации в действительности может привести на опыте к промежуточным значениям  $U_0$ . Величины  $\sigma_n$  и  $\sigma_k$  могут быть выражены уравнением (1) с одинаковыми значениями величин  $\tau$ ,  $\gamma$  и  $\tau_0$  (равного для всех твердых тел, включая ПГА [9],  $10^{-12}-10^{-13}$  с) и разными  $U_0^n$  и  $U_0^k$ . Тогда по правилу смесей с параллельным расположением элементов для промежуточного времени термообработки получим

$$\sigma_t = \frac{1}{\gamma} [(U_0^n c_1 + U_0^k c_2) - RT \ln \tau / \tau_0] \quad (3)$$

Это выражение представляет собой уравнение Журкова, в котором эффективная энергия активации процесса разрушения зависит от концентрации элементов

$$U_0' = U_0^n c_1 + U_0^k (1 - c_1) \quad (4)$$

Выполнимость выражений (3) и (4) можно проверить, измеряя температурные зависимости прочности композитов, моделирующих частично термообработанные волокна.

Модели готовили следующим образом. Брали предварительно высущенные от влаги исходное и термообработанные (конечные) нити ПГА и пропитывали эластичным связующим (спиртовым раствором БФ-2). Нити соединяли в один жгут, скручивали и высушивали в течение 3 сут на воздухе под нагрузкой, составляющей 0,1 от разрывной [12]. Затем жгуты под этой же нагрузкой наматывали на жесткую рамку и прогревали в термостате до 120°. После охлаждения до комнатной  $T$  жгуты нарезали на образцы и проводили измерение прочности при различных температурах. Для таких моделей, имеющих различное соотношение исходных и конечных витей, на рис. 6 приведены рассчитанные по уравнению (3) зависимости  $\sigma=f(T)$ . Точки на графике – экспериментальные значения прочности. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о справедливости предложенной нами модели перестройки молекулярной структуры ПГА при термообработке.

Величины энергии перестройки и предэкспоненциального множителя  $K_0$  свидетельствуют о том, что в ходе термообработки идет элементарный процесс изменения состояния химических связей цепи полимера, возможно, за счет изменения π-сопряжения вдоль цепи [13] и существенного изменения межмолекулярного взаимодействия [9]. Следует отметить, что полученная величина энергии активации близка найденной авторами работ [14, 15] величине межмолекулярного взаимодействия в исследованном полимере (151 кДж/моль). Однако в настоящее время не представляется возможность найти количественную связь между величиной  $U_0$  и энергией межмолекулярного взаимодействия в полимере.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Калашник А. Т., Бобровницкая Н. И., Кожина Г. В., Папков С. П., Семенова А. С., Волохина А. С., Кудрявцев Г. И. // Хим. волокна. 1980. № 4. С. 26.
- Федоров Р. Г., Кудрявцев Г. И., Шаблыгин М. В., Никитина О. А., Кузнецова Л. К., Яшкова Н. В., Худошев И. Ф. // Хим. волокна. 1979. № 4. С. 26.
- Папков С. П. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 7.
- Серков А. Г., Ханчик О. А. // Хим. волокна. 1977. № 4. С. 12.
- Савицкий А. В., Левин Б. Я., Горшкова И. А., Угевский Л. Е., Зосин Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 11. С. 810.
- Савицкий А. В. // I Междунар. симпоз. по хим. волнам. Т. 1. Калинин, 1974. С. 23.
- Савицкий А. В., Фролова И. Л., Демичева В. П., Шмикк Г. Н. // Хим. волокна. 1982. № 4. С. 36.
- Савицкий А. В., Мальчевский В. А., Санфирова Т. П., Зосин Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2130.
- Галь А. Э., Лексовская Н. П., Вогман С. Д., Гугель И. С., Стрелец Б. Х., Лексовский А. М., Перепелкин К. Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2241.
- Браутман Л., Крок Р. Современные композиционные материалы. М., 1970. С. 33.
- Бенсон С. Термомеханическая кинетика. М., 1971.

12. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Горшкова И. А. // Механика полимеров. 1976. № 2. С. 368.
13. Зосин Л. П., Савицкий А. В., Утевский Л. Е., Волохина А. В., Калмыков Н. И., Соколова В. А., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 247.
14. Перепелкин К. Е. // III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1981. С. 1.
15. Белгев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 386.

Ленинградский физико-технический  
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VI.1987

**REGULARITIES OF STRENGTHENING OF POLYHETEROARYLENE  
UNDER THERMAL TREATMENT**

Savitskii A. V., Frolova I. L.

**Summary**

Basing on the kinetic strength concept the model of rearrangement of the molecular structure of polyheteroarylene in the course of its thermal treatment is proposed. The experiment showed the good coincidence with calculated data and permitted to calculate the value of the potential barrier of structure rearrangement being equal to  $176 \pm 8$  kJ/mol.