

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М., 1982. 280 с.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
29.08.89

УДК 541.64:539.3:534.6

© 1990 г. А. К. Рогозинский, С. Л. Баженов, Э. С. Зеленский

### ВЛИЯНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ВОЛОКОН ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДОЗОЛА, ИЗМЕРЯЕМЫЙ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Акустическим методом измеряли изменение модуля упругости волокон в процессе их ползучести под нагрузкой. Обнаружили линейную связь удлинения с величиной обратного модуля  $1/E$ . Ползучесть и связанное с ней возрастание модуля объясняется увеличением доли более жестких *транс*-конформеров в процессе ползучести. Эксперимент удается объяснить, если рассматривать полимер как совокупность независимых под нагрузкой цепей, фрагменты которых с некоторой вероятностью находятся в одном из двух конформационных состояний. Ползучесть рассматривается как термоактивационный переход между этими состояниями.

В работах [1–3] обнаружено, что при растяжении ориентированных полимерных волокон наблюдается существенное увеличение модуля упругости. Обычно, например, при термообработке возрастание модуля связывается с ориентацией полимерных цепей вдоль оси волокна [4]. Однако для волокон с модулем упругости, близким к теоретическому пределу (210–230 ГПа для полиамидобензимидазольных (ПАБИ) волокон [5, 6]), повышение модуля может быть обусловлено не ориентацией волокна, а возрастанием доли более жестких *транс*-конформеров [7, 8]. Увеличение модуля было замечено также в процессе ползучести ПАБИ-волокон под нагрузкой [2]. Цель настоящей работы — исследование влияния ползучести на модуль упругости волокон ПАБИ.

Классический метод определения модуля заключается в установлении связи напряжения с деформацией  $E_c = \Delta\sigma / \Delta\epsilon$ , где  $\Delta\sigma$  и  $\Delta\epsilon$  — приращение напряжения и деформации. Наряду с этим существует метод, при котором определяют скорость прохождения ультразвука через образец, а модуль находят по формуле

$$E_a = \rho c^2, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность,  $c$  — скорость прохождения ультразвука.

В дальнейшем определяемый таким образом модуль упругости будет именоваться акустическим модулем  $E_a$ , чтобы отличить его от статистического  $E_c$ . Поскольку акустический модуль зачастую оказывается выше статического, при постановке исследования ставилась еще одна цель — установить связь между  $E_a$  и  $E_c$ .

Объектом исследования были отрезки ПАБИ нити длиной 1 м с головками конической формы из эпоксидной смолы ЭДТ-10 на концах нити. Головки служили одновременно для механического нагружения нити и для ввода и вывода ультразвука. Нагружение производили ступенчато, добавляя грузики. Частота заполнения ультразвукового импульса 50 кГц. Отметим, что в диапазоне от 3 до 200 кГц акустический модуль от частоты не зависит [9].

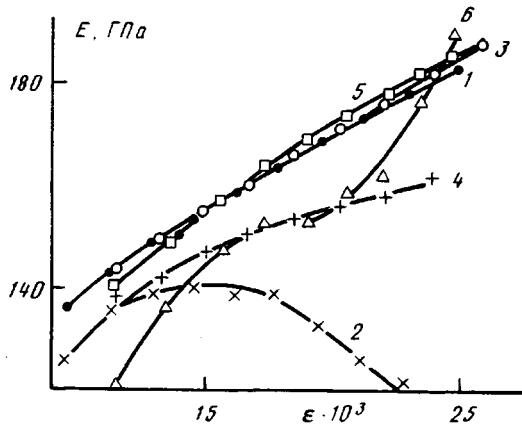


Рис. 1. Зависимости акустического (1, 3, 5) и статического (2, 4, 6) модулей, измеренных при нагружении с постоянной скоростью (1, 2), а также при ступенчатом добавлении нагрузки после замедления ползучести (3, 4) и при разгрузке (5, 6) от деформации

Непосредственно перед испытанием образцы обязательно обезвоживали в предварительно осущенном силикагелем воздухе при  $110^\circ$  в течение 30 мин и подвергали «тренировке» путем нагружения до 2,2 ГПа в течение 10 мин при  $110^\circ$ . При дальнейших исследованиях напряжение и температура были не выше, чем при тренировке. Тренировка приводила к появлению остаточной деформации ( $0,9\text{--}1,0\%$ ), которая не отжигалась при  $150^\circ$  в течение 40 ч. При этом обнаруживали некоторое возрастание акустического модуля (от 120–123 до 132–135 ГПа). Вероятно, увеличение модуля обусловлено доориентацией волокон под нагрузкой. Таким образом, для ПАБИ-волокон характерна как вязкоупругая обратимая, так и неупругая деформация. При последующих после тренировки нагружениях неупругая деформация больше не обнаруживалась, что позволяло исследовать лишь обратимую компоненту деформации.

На рис. 1 (кривые 1 и 2) приведены зависимости  $E_a$  и  $E_c$  от деформации при равномерном (через каждые 15 с) добавлении грузиков. Акустический модуль довольно резко возрастает, в то время как статический модуль проходит через максимум. Падение статического модуля может быть объяснено повышением скорости ползучести при увеличении нагрузки.

Для проверки этого предположения была изменена схема нагружения, и после добавления очередного грузика нить выдерживали под нагрузкой до прекращения заметной ползучести (10 мин). При определении  $E_c$  в данном случае удлинение образца во время ползучести не учитывали. При этом разница между  $E_a$  и  $E_c$  заметно уменьшилась (кривые 3 и 4). Тем не менее некоторое различие сохраняется, что связано с ускорением ползучести после добавления очередного грузика. Сделанный вывод подтверждается характером изменения модуля при разгрузке (кривые 5 и 6). В самом начале разгрузки (две точки на кривой 6)  $E_c$  и  $E_a$  очень близки, однако дальнейшее снижение нагрузки стимулирует обратную ползучесть, вследствие чего статический модуль заметно падает.

Таким образом, различие значений модуля упругости обусловлено ползучестью нити. Статический модуль определяется как отношение  $E_c = -\Delta\sigma / (\Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon^*)$ , где  $\Delta\varepsilon_e$  и  $\Delta\varepsilon^*$  – компоненты упругой и вязкоупругой деформации. При малой скорости ползучести  $\varepsilon^* \approx 0$ , и значения модуля от методики испытания не зависят.

Из рис. 1 видно, что ползучесть волокон приводит к росту  $E_a$ . Анализ указывает на нелинейный характер зависимости  $E_a(\varepsilon^*)$ , причем эта зави-

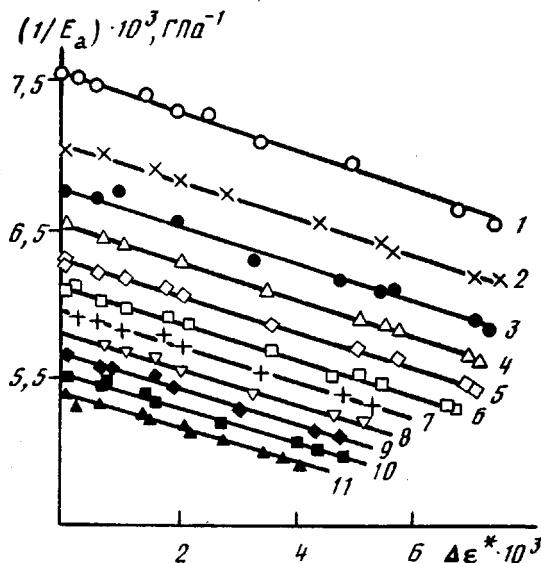


Рис. 2. Зависимость обратного модуля от приращения деформации ползучести. Напряжение ползучести: 0 (1), 224 (2), 448 (3), 672 (4), 896 (5), 1120 (6), 1344 (7), 1568 (8), 1792 (9), 2016 (10), 2240 МПа (11)

симость спрямляется в координатах  $1/E_a - \varepsilon^*$  (рис. 2), т. е.

$$1/E_a = 1/E_0 - K\varepsilon^* \quad (2)$$

где  $\varepsilon^*$  — приращение деформации при ползучести,  $E_0$  — начальный модуль,  $K$  — некоторая константа.

При постоянной нагрузке связь между  $1/E_a$  и  $\varepsilon_t$  ( $\varepsilon_t$  — полная деформация) однозначна и не зависит от предыстории образца. При ползучести, обратной ползучести и при других более сложных схемах нагружения экспериментальные точки всегда укладываются на одну и ту же прямую линию.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента  $K$  от напряжения ползучести при двух температурах. Величина  $K$  не зависит от напряжения, однако наблюдается некоторое возрастание  $K$  при увеличении температуры (кривая 2).

Линейная связь  $1/E_a - \varepsilon^*$  может быть объяснена, если предположить, что полимерная цепь состоит из повторяющихся фрагментов, механическое поведение каждого из которых соответствует либо «жесткой», либо «мягкой» пружине (рис. 4). При переходе мягкой пружины в жесткую происходит удлинение фрагмента. Потенциальная энергия такого фрагмента описывается кривой с двумя потенциальными ямами. Ползучесть в данной модели обусловлена переходом из состояния 1 в состояние 2 (рис. 4), а восстановление — обратным переходом.

Пусть в первом и втором энергетических состояниях находится доля фрагментов, равная  $n_1$  и  $n_2$  соответственно, тогда

$$n_1 + n_2 = 1 \quad (3)$$

Если  $E_1$  и  $E_2$  — модули фрагментов в двух состояниях, тогда модуль упругости всей цепи запишется в виде

$$1/E_a = n_1/E_1 + n_2/E_2 \quad (4)$$

Если  $d n_2$  — доля фрагментов, перешедших во второе состояние, то удлинение цепи опишется соотношением

$$d\varepsilon^* = x_0 d n_2 / D, \quad (5)$$

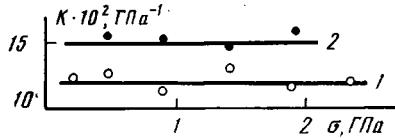


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента  $K$  от напряжения ползучести при  $22^{\circ}$  (1) и  $110^{\circ}$  (2)

Рис. 4. Потенциальная энергия фрагмента в зависимости от его деформации.  $D$  — средняя длина фрагмента,  $x_0$  — его удлинение при переходе фрагмента из состояния, условно обозначаемого как «цис-конформация» в распрямленную и более жесткую «транс-конформацию»

где  $x_0$  — удлинение при переходе,  $D$  — средняя длина фрагмента. С учетом соотношений (3) и (4) получаем

$$1/E_a - 1/E_0 = \frac{E_2 - E_1}{E_1 E_2} \frac{D}{x_0} \epsilon.$$

В соответствии с формулой (6) между удлинением при ползучести и величиной обратного модуля  $1/E$  имеется линейная связь, что и объясняет наблюдаемую экспериментально зависимость.

Физический смысл перехода  $1 \rightleftharpoons 2$  заключается в термофлуктуационном переходе между двумя конформационными состояниями, которые условно можно обозначить как «цис» и «транс» [4, 7]. При ползучести возрастает модуль упругости за счет увеличения доли более жестких транс-конформеров. Вопрос о конкретной природе более свернутого конформера (цис) остается открытым. Не исключено, что это дефекты кристаллической структуры типа кинков в ориентированном ПЭ [8, 10].

Постоянная величина коэффициента  $K$  во всем исследованном диапазоне напряжений свидетельствует о том, что природа перехода остается неизменной во всем исследованном диапазоне напряжений и времен ползучести. Иными словами, подавляющее большинство дефектов структуры, ответственных за ползучесть ПАБИ-волокон, является дефектами одного и того же типа. Очевидно, это обусловлено высокой степенью ориентации волокон, близкой к предельной. Для менее ориентированных волокон  $K$  может зависеть от приложенного напряжения.

Существенно, что линейную связь  $1/E_a - \epsilon$  не удалось объяснить в рамках модели Такаянаги, согласно которой полимер представляет собой последовательность аморфных и кристаллических прослоек с различными модулями упругости, а модуль аморфной области пропорционален доле распрямленных проходных цепей [11]. Для объяснения эксперимента пришлось предположить, что под нагрузкой волокно ведет себя как совокупность несвязанных молекул, представляющих цепь фрагментов, находящихся в одном из двух энергетических состояний.

Независимое механическое поведение молекул и постоянство растягивающих напряжений вдоль молекулы может быть объяснено высокой анизотропией механических свойств ПАБИ-волокон. Согласно работе [12], у конца молекулы имеется сравнительно протяженная область длиной  $L_c$ , в которой она разгружена. Благодаря наличию относительно слабого межмолекулярного взаимодействия молекула постепенно нагружается по мере удаления от ее конца, и на расстоянии  $L > L_c$  она оказывается полностью нагруженной. Для грубой оценки неэффективной длины  $L_c$  учтем, что

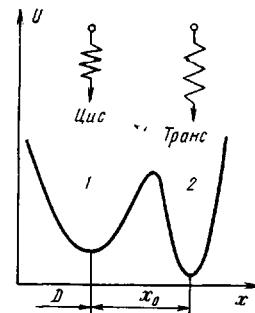


Рис. 4

сдвиговые межмолекулярные силы определяют предел текучести волокон при поперечном нагружении (40 МПа [13]). Отношение этой величины к прочности при растяжении является малым параметром  $\approx 10^{-2}$ . Как следствие,  $L_c$  составляет как минимум 100 характерных длин ПАБИ-волокна (т. е. 100 длин С–Н связи или 100 диаметров бензольного кольца). Реально  $L_c$  может быть еще больше из-за проскальзывания концов молекулы. По этой причине как нагружить, так и разгрузить молекулу можно лишь на участке длиной  $L > L_c$ , а более мелкие дефекты структуры молекула просто «не замечает» и ее натяжение остается постоянным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталевич А. М., Роот Л. Е. // Хим. волокна. 1980. № 5. С. 36.
2. Рогозинский А. К., Турусов Р. А. // Механизмы повреждаемости и прочность гетерогенных материалов/Под ред. Лексовского А. М. Л., 1985. С. 80.
3. Абрамчук С. С. // Механика композит. материалов. 1986. № 3. С. 387.
4. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 448.
5. Slutsker L. I., Utevskii L. E., Chereiskii Yu. Z., Perepelkin K. E. // Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 58. P. 339.
6. Gaymans R. G., Tijssen J., Harkema S., Bantjes S. // Polymer. 1976. V. 17. P. 517.
7. Слуцкер А. И., Исмонкулов К., Черейский З. Ю., Добровольская И. П., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 424.
8. Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2355.
9. Абрамчук С. С., Димитриенко И. П., Киселев В. Н. // Методы и средства диагностики несущей способности изделий из композитов. Рига, 1983. С. 102.
10. Blasenbray S., Pechhold W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. № 1. P. 176.
11. Peterlin A. // Ultra-high Modulus Polymers/Ed. by Chiferri A., Ward I. M. L., 1979. Ch. 10.
12. Capaccio G., Gibson A. G., Ward I. M. // Ed. by Chiferri A., Ward I. M. L., 1979. Ch. 1.
13. Баженов С. Л., Козий В. В., Берлин А. А., Куперман А. М., Зеленский Э. С., Лебедева О. В. // Докл. АН СССР. Т. 303. № 5. С. 1155.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30.08.89

УДК 541.64:543.943

© 1990 г. М. Ю. Матвеев

#### ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ

Окисление полиизопренового каучука синглетным кислородом протекает в основном по механизму химической реакции с константой скорости  $2,4 \cdot 10^4$  л/моль·с. Основным продуктом окисления пленок полиизопрена является гидропероксид. Отмечено, что при использовании в качестве сенсибилизатора розового бенгальского получаются ошибочные значения квантового выхода окисления полимера из-за агрегации красителя в матрице полиизопрена.

В работе [1], посвященной роли синглетного кислорода ( ${}^1\text{O}_2$ ) в процессах фотоокисления полидиенов, показано, что окисление полиизопренового каучука в естественных условиях протекает в основном по радикально-цепному механизму. Однако промышленные каучуки содержат часто добавки, которые способны генерировать синглетный кислород при облучении их видимым светом. При переходе к более длинноволновому свету скорости образования радикалов и соответственно радикально-цепного процесса снижаются. В присутствии добавок, генерирующих  ${}^1\text{O}_2$  под действием более длинноволнового света, это приводит к увеличению отно-