

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. В. Н. Шогенов, В. Н. Белоусов, В. В. Потапов,
Г. В. Козлов, Э. В. Прут

ОПИСАНИЕ КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ – ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИАРИЛАТСУЛЬФОНА В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ

Для интерпретации зависимости напряжение – деформация пленок полиблочного полиарилатсульфона, приготовленных с использованием разных растворителей, в диапазоне 293–443 К использованы уравнения теории высокоэластичности. Концепция сетки молекулярных зацеплений позволяет описать практически всю кривую напряжение – деформация этого полимера в стеклообразном состоянии и объяснить влияние типа растворителя на основе показатели механических свойств полимера.

Кривые напряжение – деформация σ – ε являются предметом активного изучения в механике полимеров. При сравнительной легкости получения такие кривые дают достаточно полное представление обо всех этапах деформирования полимеров и позволяют наиболее полно охарактеризовать механические свойства по трем параметрам: модулю упругости E (т. е. жесткости), пределу прочности при растяжении σ_p или пределу вынужденной эластичности σ_v для пластичных полимеров (прочности) и деформации разрушения ε_p (пластичности).

Флори отметил [1], что концепция высокоэластичности является одной из наиболее важных в физике полимеров и имеет гораздо более широкий круг применения, чем собственно каучуки. Как показывают работы последних лет, концепция высокоэластичности применима ко всем веществам, построенным из цепных макромолекул, т. е. ко всем полимерам [2, 3]. Тем не менее существенных результатов в применении этой концепции к механическому поведению аморфных стеклообразных полимеров достигнуто не было, хотя определенные аналогии неоднократно отмечались [4, 5].

В настоящей работе предпринята попытка описать в рамках концепции высокоэластичности кривые σ – ε для полиблочного поликонденсационного сополимера – полиарилатсульфона (ПАСФ) в интервале 293–443 К.

ПАСФ представляет собой полиблочный сополимер, синтезированный на основе дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот и бисфенолов различного строения [6]. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в хлороформе при 295 К составляла 0,185 м³/кг. Пленки ПАСФ были получены поливом 5%-ного раствора в различных растворителях (хлороформе, хлористом метилене, ТГФ, тетрахлорэтане, ДМФА) на горизонтальную целлофановую подложку. После отделения от подложки пленки сушили в вакууме при ~400 К в течение 2 сут. Для испытаний на растяжение использовали образцы, имеющие длину базы 25 мм, ширину 5 мм и толщину 0,1 мм.

Диаграммы σ – ε получены на испытательной машине «Инстрон», оснащенной термокамерой, при скорости деформирования 0,33 с⁻¹ и шести температурах: 293, 323, 348, 373, 398 и 443 К. Результаты получены усреднением как минимум пяти экспериментальных точек.

Типичная кривая σ – ε , полученная при растяжении, представлена на рис. 1. Характерными для всех испытанных образцов были следующие участки зависимости σ – ε : область упругого деформирования при небольших (~0,01–0,03) величинах деформации ε ; точка вынужденной эластичности; плато вынужденной высокоэластичности и участок очень сильного деформационного упрочнения. В такой же последовательности будет

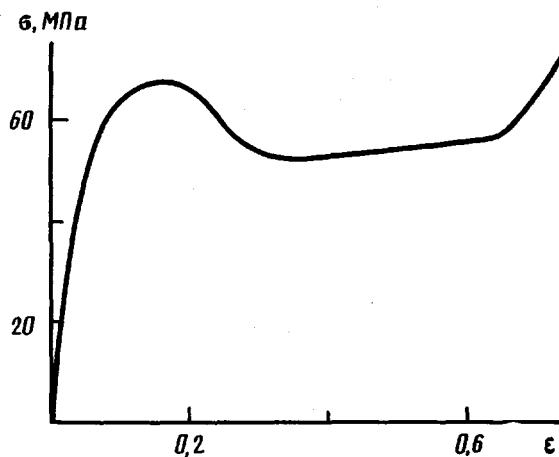


Рис. 1. Зависимость напряжение – деформация для ПАСФ при 295 К

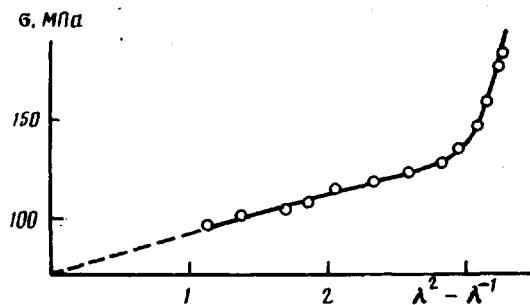


Рис. 2. Зависимость истинного напряжения от деформации для ПАСФ при 295 К

рассмотрена взаимосвязь механических параметров, характеризующих эти участки, со структурными характеристиками образцов.

Оценку основной структурной характеристики аморфного стеклообразного полимера – плотности \bar{V}_3 , флюктуационной сетки молекулярных зацеплений или ММ между узлами такой сетки M_3 – можно выполнить по уравнению Муни – Ривлина, известному в теории высокоэластичности [1]. Применение этого уравнения к аморфным стеклообразным и аморфно-кристаллическим полимерам было успешным [7, 8] и позволило сравнивать оценку кривых σ – ϵ . Тем не менее расчет M_3 по тангенсу G угла наклона графика, построенного в координатах уравнения Муни – Ривлина, был выполнен только для ПЭ, аморфная фаза которого находится выше температуры стеклования [8]. Для стеклообразных полимеров (например, ПВХ [8]) величина G оказалась на порядок больше, чем для ПЭ, что приводит к соответствующему уменьшению M_3 . На рис. 2 показана зависимость $\sigma = f(\lambda^2 - \lambda^{-1})$, соответствующая уравнению Муни – Ривлина для образца ПАСФ, отлитого из раствора в хлороформе, при 295 К. Видно, что эта зависимость распадается на два участка. Первый из них, соответствующий плато высокой эластичности на кривых σ – ϵ , линеен и экстраполируется к значению σ_0 при $\lambda^2 - \lambda^{-1} = 0$, что типично для подобных графиков [7, 8]. Второй участок, соответствующий области деформационного упрочнения, имеет значительно больший наклон. При экстраполяции этот участок «уходит» к отрицательным значениям σ , что демонстрирует неприменимость к нему концепций высокоэластичности.

Величины M_3 и V_3 можно оценить следующим образом [7]:

$$M_3 = \frac{\rho R T}{G} \quad (1)$$

$$V_3 = \frac{\rho N_A}{M_3}, \quad (2)$$

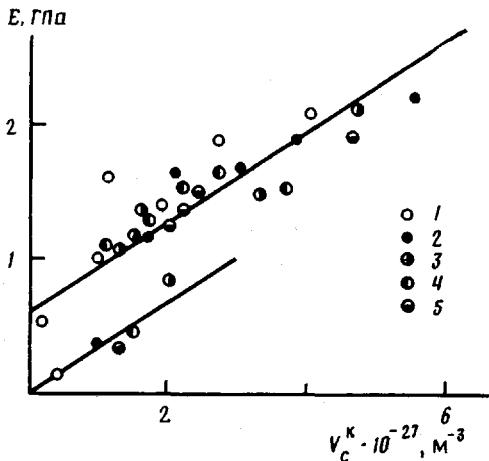


Рис. 3. Зависимость модуля упругости от плотности сетки зацеплений для пленок ПАСФ, отлитых из раствора в тетрахлорэтане (1), ТГФ (2), хлороформе (3), ДМФА (4), хлористом метилене (5)

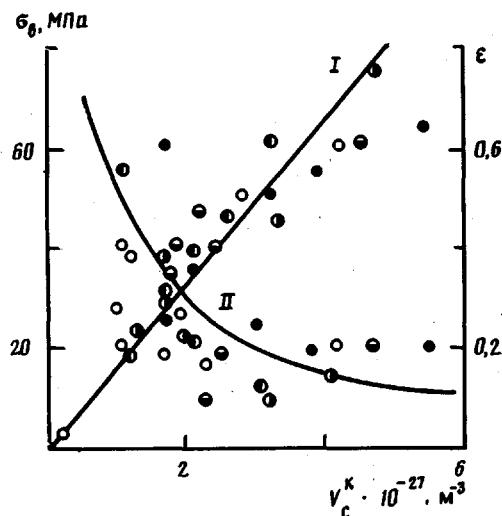


Рис. 4. Зависимость предела вынужденной эластичности (I) и протяженности области вынужденной эластичности (II) от плотности сетки зацеплений для пленок ПАСФ. Обозначения те же, что и на рис. 3

где ρ — плотность полимера, R — универсальная газовая постоянная, N_A — число Авогадро.

Рассчитанная по параметрам плато высокоэластичности согласно уравнению (1) величина M_3 для ПАСФ при 293 К оказалась равной 150–250, что соответствует примерно половине ММ мономерного звена ПАСФ [6]. Естественно, что с точки зрения традиционной картины точечных зацеплений [9] такая величина кажется нереально малой. Однако сама по себе концепция точечных зацеплений неоднократно подвергалась критике [1, 10], и зацепления гораздо реальнее представлять как узлы флюктуационной сетки, образованные n приблизительно параллельно упакованными сегментами (что согласуется с теориями наличия ближнего порядка в аморфных полимерах [11]). В этом случае между такими узлами сетки (клusterами) будет находиться участок цепи с ММ $n M_3$, который при соответствующих значениях n может состоять из нескольких мономерных звеньев. Наиболее важно в данном контексте то, что, как будет показано ниже, почти все основные параметры, характеризующие кривые $\sigma-\epsilon$, так или иначе связаны определенными по уравнениям (1) и (2) значениями M_3 и V_3 .

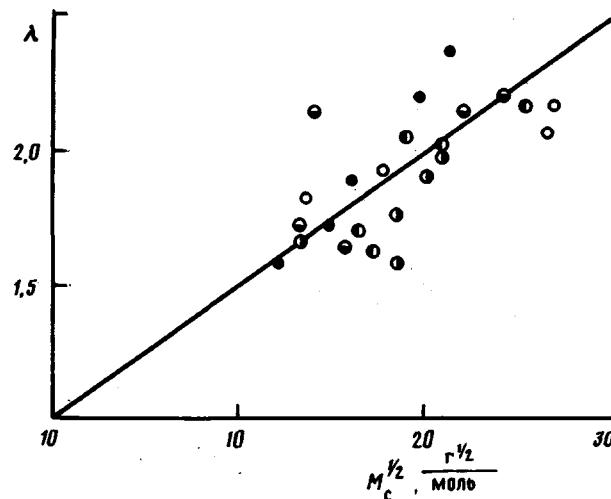


Рис. 5. Зависимость максимального коэффициента вытяжки от сетки зацеплений для пленок ПАСФ. Обозначения те же, что и на рис. 3

На рис. 3 показана зависимость модуля упругости E от величины V_3 . Такая корреляция легко объясняется в рамках обсуждаемой модели: увеличение V_3 означает увеличение числа плотноупакованных сегментов и соответствующее усиление молекулярного взаимодействия между ними, что обусловливает рост E [12].

Очень интересным представляется тот факт, что показанная на рис. 3 связь между E и V_3 делится на два параллельных участка. В рамках кластерной модели стеклообразного состояния полимер представляется состоящим из областей плотной упаковки сегментов (кластеров) и рыхлой межкластерной матрицы, которая имеет температуру стеклования T_c' на ~ 50 К ниже T_c полимера [13] (для ПАСФ ~ 475 К). Следовательно, прямая 2 (рис. 3), соответствующая области <398 К (т. е. $T < T_c'$), показывает, что величина E в этой области состоит из двух компонент: модуля, отвечающего плотноупакованному полимеру и пропорциональному V_3 , и модуля рыхлоупакованной матрицы при $V_3=0$, который приблизительно постоянен. При 443 К (т. е. при $T > T_c'$) рыхлоупакованная матрица расстекловывается, ее модуль в масштабе рис. 3 снижается до нуля, и вся жесткость полимера определяется только сеткой кластеров. Отметим, что в рамках теории высокоэластичности E пропорционален V_3 [14], что с точностью до константы справедливо и для ПАСФ во всем интервале использованных температур испытаний (рис. 3).

На рис. 4 показана зависимость предела вынужденной эластичности σ_b от величины V_3 . Здесь наблюдается общая, проходящая через начало координат линейная зависимость $\sigma_b=f(V_3)$ для всех значений T . Такая корреляция ожидалась по трем причинам. Во-первых, в рамках концепции высокоэластичности напряжение пропорционально плотности сетки зацеплений [1–3]. Во-вторых, если исходить из предложенной выше концепции, то усиление молекулярного взаимодействия вследствие роста V_3 должно вызвать повышение σ_b [15]. И, наконец, тот факт, что зависимость $\sigma_b=f(V_3)$ проходит через начало координат (ср. с корреляцией между E и V_3 на рис. 3), подтверждает локализацию вынужденной эластичности в плотноупакованных областях аморфного полимера [16].

Поскольку поведение полимера в области плато вынужденной высокоэластичности соответствует концепции высокоэластичности, можно предположить существование в этой области каучукоподобной структуры, т. е. аналога рыхлоупакованной межкластерной матрицы выше ее температуры стеклования T_c' . Поэтому в этой области деформация предполагается по механизму течения кластеров в деформирующемся рыхлоупакованной меж-

клластерной матрице, а протяженность области высокомодульности должна снижаться по мере роста V_3 , как следствие снижения ресурса деформируемости, определяемого относительной долей межклластерной матрицы [17]. И действительно, данные рис. 4 подтверждают это предположение.

Хорошо известно [9], что для каучукоподобных систем величина максимально достижимой степени вытяжки λ_{\max} уменьшается по мере роста плотности V_3 . Между величинами λ_{\max} и количеством мономерных звеньев (или статистических сегментов $N = M_3/M_0$ между узлами зацеплений) имеется место соотношение [9]

$$\lambda = N^{1/2} \quad (3)$$

Рисунок 5 демонстрирует, что уравнение (3) справедливо и в случае ПАСФ (M_0 — ММ мономерного звена), но расчет M_0 по данным рис. 5 предполагает значительно более высокую величину проскальзывания макромолекул в зацеплениях (~0,5) по сравнению с каучуками [3].

И наконец, сравнение рис. 4 и 5 предполагает, что протяженность участка деформационного упрочнения по оси ε постоянна для всех образцов ПАСФ, независимо от применявшегося при изготовлении пленок растворителя, т. е. не зависит от величины V_3 при фиксированной температуре. Кроме того, наклон участка деформационного упрочнения также постоянен при фиксированной T , но уменьшается по мере роста T . Такое поведение предполагает, что параметры материала не зависят от величины V_3 , а определяются только химическим строением полимера, что является наиболее существенным различием деформационно-прочностного поведения аморфных стеклообразных полимеров и каучуков.

Таким образом, предложенная концепция молекулярных зацеплений позволяет описать почти всю кривую $\sigma - \varepsilon$ жесткоцепного полиблочного сополимера (ПАСФ) при $T < T_c$ в рамках концепции высокомодульности. Наиболее существенным различием кривых $\sigma - \varepsilon$ для жесткоцепных стеклообразных полимеров и каучуков является участок деформационного упрочнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. J. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 1.
2. Edwards S. F., Vilgis Th. // Polymer. 1986. V. 27. № 4. P. 483.
3. Edwards S. F., Vilgis Th. // Polymer. 1987. V. 28. № 3. P. 385.
4. Haward R. N., Thackray G. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1968. V. 302. № 1471. P. 453.
5. Cross A., Haward R. N. // Polymer. 1978. V. 19. № 6. P. 667.
6. Козлов Г. В., Шогенов В. Н., Ходоров А. М., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 311.
7. Haward R. N. // Polymer. 1987. V. 28. № 8. P. 1485.
8. Mills P. J., Hay J. N., Haward R. N. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. № 3. P. 501.
9. Mikos A. G., Perras N. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1337.
10. Privalko V. P., Lipatow Yu. S. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 2. S. 641.
11. Robertson R. E. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1975. V. 69. № 5. P. 73.
12. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.
13. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140.
14. Graessley W. W. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 372.
15. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
16. Алексанян Г. Г., Берлин А. А., Гольданский А. В., Гринева Н. С., Онищук В. А., Шантарович В. П., Сафонов Г. П. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 9. С. 1225.
17. Самсония Ш. А., Шогенов В. А., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Абрамова И. М., Васильева В. А. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1988. Т. 14. № 3. С. 193.

Кабардино-Балкарский государственный
университет

Поступила в редакцию
06.03.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

**V. N. Shogenov, V. N. Belousov, V. V. Potapov,
G. V. Kozlov, E. V. Prut**

**DESCRIPTION OF THE STRESS-STRAIN CURVES
OF GLASSY POLYARYLATE SULFONE IN THE FRAMEWORK
OF RUBBER-LIKE ELASTICITY CONCEPT**

S u m m a r y

The stress-strain dependences of polyblock polyarylate sulfone films prepared using various solvents have been interpreted in the 293-443 K range using equations of the rubber-like elasticity theory. The concept of the molecular entanglements network permits to describe practically all the stress-strain curve of this polymer in the glassy state and to explain the effect of the solvent type on main parameters of mechanical properties of the polymer.