

13. Боярчук Ю. М., Раппопорт А. Я., Никитин В. Н., Апухтина Н. П. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 778.
 14. Козлова Т. В., Жарков В. В. // Поверхностные явления в полимерах. Киев, 1976. С. 51.
 15. Козлова Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: ВНИИСС, 1967. 168 с.

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»,
Владимир

Поступила в редакцию
27.08.91

V. V. Zharkov, A. G. Strikovskii, T. Ye. Verteletskaya

**DESCRIPTION OF THE SCHEME OF ASSOCIATION
OF URETHANE GROUPS IN ELASTIC POLYESTERURETHANES
BASING ON ANALYSIS OF THE OUTLINE
OF THE ABSORPTION BAND AMIDE I**

S u m m a r y

On the base of analysis of the outline of the absorption band Amide I in IR-spectra of elastic polyesterurethanes on the base of polyoxypropylene glycol, polyoxytetramethylene glycol and diphenylmethane diisocyanate the scheme of association of urethane groups is proposed. The Amide I band is shown to include five particular components at 1740, 1730, 1725, 1713 and 1702 cm^{-1} frequencies. These bands are assigned to urethane groups included into associates of various types.

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. И. Л. Однокрова, Ю. В. Жердев, Ю. В. Зеленев
ТЕРМООБРАБОТКА, СТРУКТУРА И ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ПА-6,6

Получены соотношения, определяющие вязкоупругое поведение образцов в процессе механической релаксации в зависимости от их степени кристалличности. В результате экспериментальной проверки установлено удовлетворительное соответствие теоретических и опытных кривых.

В результате исследования влияния отжига на свойства полимерных материалов был установлен факт протекания различных структурных перестроек главным образом в частично кристаллических полимерах с различной степенью упорядоченности. Так, при быстром охлаждении из расплава формируются образцы с малоупорядоченной структурой [1, 2]. В процессе дальнейшей термообработки, например при увеличении длительности прогрева таких малоупорядоченных образцов, можно повысить их степень кристалличности. При соблюдении определенных условий отжига [3, 4] достигается заданное соотношение объемов аморфной и кристаллической областей частично кристаллического полимера.

Цель настоящей работы – разработка метода прогнозирования вязкоупругого поведения частично кристаллического полимера в зависимости от его степени кристалличности.

Будем рассматривать частично кристаллический полимер как двухкомпонентный композит с изотропной матрицей. Из экспериментов известно, что при изменении степени кристалличности s модуль упругости ПА изменяется линейно [2], поэтому для определения эффективного модуля упругости можно использовать подход Фойгта. При этом [5]

$$h_{ijkl} = C_{ijkl}^1 (1 - s) + C_{ijkl}^2 s, \quad (1)$$

где C_{ijkl}^m ($m = 1, 2$) — тензор модулей упругости m -го компонента композита. При

переходе к рассмотрению вязкоупругого поведения с учетом принципа Вольтерры [5] выполняется тождество

$$\check{\Gamma}_{ijkl} = \check{\Gamma}_{ijkl}^1(1-s) + \check{\Gamma}_{ijkl}^2s \quad (2)$$

Здесь $\check{\Gamma}_{ijkl}^m$ ($m=1, 2$) – оператор связи тензоров напряжения и деформаций m -го компонента композита, $\hat{\Gamma}_{ijkl}$ – соответствующий эффективный оператор. Для однородного растяжения в предположении инвариантности относительно сдвига во времени последнее тождество примет вид

$$\check{\Gamma} = \check{\Gamma}^1(1-s) + \check{\Gamma}^2s, \quad (3)$$

где

$$\check{\Gamma}^m\varepsilon = \int_0^t \Gamma^m(t-\tau)\varepsilon(\tau)d\tau, \quad m=1,2 \quad (4)$$

$$\check{\Gamma}\varepsilon = \int_0^t \Gamma(t-\tau)\varepsilon(\tau)d\tau \quad (5)$$

После некоторых тождественных преобразований равенств (3)–(5) с учетом свойств интеграла получим выражение

$$\Gamma(t-\tau) = (1-s)\Gamma_1(t-\tau) + s\Gamma_2(t-\tau) \quad (6)$$

Таким образом, ядро релаксации Γ вязкоупругого полимерного композита со степенью кристалличности s можно записать в виде линейной комбинации ядер релаксации Γ_1 и Γ_2 его компонент – аморфной и кристаллической областей.

Используем соотношение (6) для разработки метода прогнозирования вязкоупругих свойств частично кристаллического полимера в зависимости от его степени кристалличности. Запишем тождество (6) для эффективных ядер релаксации Γ' и Γ'' образцов с максимальным значением степени кристалличности $s=s_{\max}$ и с минимальным значением $s=s_{\min}$ для произвольных $t(t>0)$ и $\tau(\tau \in (0, t))$:

$$\Gamma'(t-\tau) = (1-s_{\max})\Gamma_1(t-\tau) + s_{\max}\Gamma_2(t-\tau) \quad (7)$$

$$\Gamma''(t-\tau) = (1-s_{\min})\Gamma_1(t-\tau) + s_{\min}\Gamma_2(t-\tau) \quad (8)$$

Для образцов с произвольным значением степени кристалличности s ($s_{\min} < s < s_{\max}$) можно записать условие для их эффективности ядра релаксации

$$\Gamma(t-\tau) = \frac{s - s_{\min}}{s_{\max} - s_{\min}} \Gamma'(t-\tau) + \frac{s_{\max} - s}{s_{\max} - s_{\min}} \Gamma''(t-\tau), \quad (9)$$

которое получено из уравнений (6)–(8) при помощи тождественных преобразований. Для эффективности напряжения $\sigma(t)$ образца с произвольной степенью кристалличности s при произвольном законе деформирования $\varepsilon=\varepsilon(t)$ будет выполняться тождество

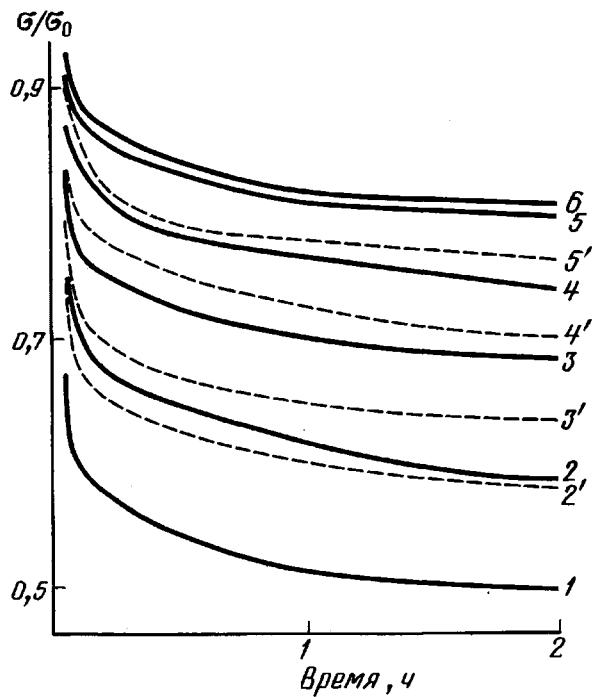
$$\sigma(t) = \frac{s - s_{\min}}{s_{\max} - s_{\min}} \sigma'(t) + \frac{s_{\max} - s}{s_{\max} - s_{\min}} \sigma''(t), \quad (10)$$

где $\sigma'(t)$ и $\sigma''(t)$ – эффективные напряжения образцов со степенями кристалличности s_{\max} и s_{\min} при законе деформирования $\varepsilon=\varepsilon(t)$. В случае механической релаксации последнее уравнение примет вид

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{s - s_{\min}}{s_{\max} - s_{\min}} \frac{\sigma'(t)}{\sigma'_0} + \frac{s_{\max} - s}{s_{\max} - s_{\min}} \frac{\sigma''(t)}{\sigma''_0} \quad (11)$$

Здесь $\sigma'(t)$ и $\sigma''(t)$ имеют прежнее значение, а σ'_0 и σ''_0 – соответствующие значения напряжения в момент времени $t=0$.

Экспериментальное обоснование предложенной математической модели проводили для образцов ПА-6,6, изготовленных из гранул в форме лопатки толщиной 3 мм методом литья под давлением. Структуру исходных и модифицированных в результате термообработки образцов исследовали методом ДСК на установке «Mettler TA-3000» при скорости нагревания 10 К/мин в интервале 363–573 К. Пробы для исследования получали как из наружного слоя, так и из середины образцов. На термограммах проявлялся минимум при 535 К, соответствующий плавлению кристаллической фазы ПА-6,6. Вычисляя площади под пиками плавления, находили выделившееся количество теплоты Q . Разделив эту величину на массу пробы и срав-



Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (штриховые) кривые релаксации напряжения образцов со степенью кристалличности 35 (1), 39 (2, 2'), 41 (3, 3'), 44 (4, 4'), 47 (5, 5') и 49% (6)

нивая полученное значение удельной теплоты плавления с ее табличным значением для ПА-6,6 со степенью кристалличности 100%, определяли степень кристалличности пробы.

Степень кристалличности немодифицированных образцов составила 35%. В зависимости от длительности выдержки t при 473 К при охлаждении на воздухе/воде в течение 3 ч/5 мин получаются образцы со следующей степенью кристалличности s :

$t, \text{ч}$	1	2	4	6	8
$s, \%$	41/-	44/-	47/39	49/-	-/41

Таким образом, в результате термообработки степень кристалличности растет от 35 до 49%.

Исследование вязкоупругих свойств описанных образцов проводили на установке FP 100. Измерения релаксации напряжения осуществляли при 293 ± 2 К и относительной влажности $50 \pm 5\%$. Скорость нагружения 100 кН/с. Для каждого значения s испытывали по три образца, для которых уровни постоянных деформаций составляли от 0,8 до 3%. Перестроив эти кривые в координатах $\sigma/\sigma_0 \sim t$ (σ_0 – начальный уровень напряжений, соответствующий деформации ε_0 в момент времени $t=0$), установили, что для каждого значения s все три кривые укладываются в узкие пучки, отстоящие от соответствующей средней не более чем на 4%. Следовательно, все кривые релаксации напряжения лежат в линейной области деформирования и могут быть описаны при помощи линейной теории вязкоупругости.

Средние кривые $\sigma(t)/\sigma_0$ релаксации напряжения для различных значений s изображены на рисунке. По данным релаксации напряжения образцов со степенью кристалличности $s_{\min}=35\%$ и $s_{\max}=49\%$ в соответствии с уравнением (11) построены теоретические кривые релаксации напряжения $\sigma(t)/\sigma_0$ для образцов со степенью кристалличности 39, 41, 44 и 47%. Указанные кривые изображены на рисунке штриховыми линиями. Ошибку Δ вычисляли по 12 равноотстоящим на шкале σ/σ_0 точкам по формуле

$$\Delta = \max_{i=1,12} \left| \frac{\sigma_i(t)}{\sigma_0} - \left(\overline{\frac{\sigma_i(t)}{\sigma_0}} \right) \right| \quad (12)$$

Величина Δ составила от 4 до 8%. Это свидетельствует о том, что предложенный метод дает хорошую точность при прогнозировании вязкоупругого поведения частично кристаллического полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Москатов К. А.* Основы термической обработки полимерных материалов. М., 1964. 116 с.
2. *Кестельман Н. Я.* Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении. М., 1968. 267 с.
3. *Москатов К. А.* // Полиамиды. Сб. З. Л., 1963. С. 13.
4. *Москатов К. А.* Термическая обработка пластмассовых и резиновых деталей машин. М., 1976. 200 с.
5. *Победря Б. Е.* Механика композиционных материалов. М., 1984. 336 с.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
26.07.91

I. L. Odinokova, Yu. V. Zherdev, Yu. V. Zelenov

ON THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON THE STRUCTURE AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYAMIDE-6,6

S u m m a r y

Expressions describing the viscoelastic behaviour of samples in the course of mechanical relaxation as a function of the crystallinity have been derived. The satisfactory coincidence of theoretical and experimental curves was found.