

УДК 541.64:539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В АМОРФНОЙ ФАЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком АН БССР В. С. Комаровым)

Как известно (1), важнейшая роль в формировании многих свойств полимерных материалов принадлежит межмолекулярному взаимодействию. Однако до сих пор не существует экспериментального метода оценки суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) в аморфных областях полимерных тел, а по этой причине количественных корреляций $E_{м.в}$ —свойства, позволивших бы обоснованно прогнозировать свойства пленок, волокон, пластмасс и т. п. из еще не синтезированных полимеров. В литературе имеются лишь сведения (1, 2) об $E_{м.в}$ в кристаллических решетках для сравнительно узкого круга полимеров, полученные расчетными методами.

Автором настоящей работы разработан экспериментальный метод количественной оценки суммарной $E_{м.в}$ в аморфной фазе твердых полимеров в любых температурных интервалах. Теоретической основой метода является соотношение

$$E_{м.в} = U_0 - E_{дес}, \quad (1)$$

где U_0 — начальная энергия активации механического разрушения; $E_{дес}$ — энергия активации термоокислительной деструкции полимера. Величина $E_{м.в}$, определяемая по этому методу, представляет собой разницу энергий взаимодействия между макромолекулами в аморфных областях материалов, находящихся в состояниях: при температуре механических испытаний, при которой определяется U_0 , например 20 °С, и температуре начала термоокислительного разложения полимера, когда полимер чаще всего находится в состоянии перегретого расплава, для которого значение $E_{м.в}$ может быть принято нулю. Строго говоря, $E_{м.в}$ в перегретом расплаве полимера не может быть равной нулю, так как взаимодействие между частицами полностью отсутствует только в идеальном газе. Однако та доля $E_{м.в}$, которая остается в полимере, находящемся в состоянии перегретого расплава, очень незначительна. С учетом погрешности определения параметров U_0 и $E_{дес}$ (± 1 ккал/моль) этой величиной можно пренебречь, а состояние полимера при температурах определения $E_{дес}$ принять за начало отсчета. Тем более, что эксплуатационные свойства полимерных материалов (например, механические, теплостойкость и др.) при этих температурах равны нулю и появляются лишь с переходом полимера из жидкого агрегатного состояния в твердое, когда $E_{м.в}$ превышает 1–2 ккал/моль.

Впервые соотношение (1) было установлено в работе (3) при сопоставлении U_0 и $E_{дес}$ волокон из ароматических полиимидов. Однако оставалось не ясным, является ли формула (1) общей для всех полимеров или она действительна только для полигетероариленов и носит

частный характер. С этой целью была проведена проверка формулы (1) на наиболее хорошо изученных полимерных материалах, выпускаемых в СССР и за рубежом высоким тоннажом и нашедших широкое применение на практике: ориентированной пленке из полипропилена марки ПП 03П10/005; нити на основе перхлорвиниловой смолы марки «Хлорин»; упрочненном штапельном волокне из поливинилового спирта «Винол МФ»; капроновом корде марки 25 КНТС; полиэфирной нити технического назначения ГОСТ 24662-81; ориентированной пленке из полиэтилентерефталата ПЭТФ ТУ6-05-1597-72. Методики определения параметров U_0 и $E_{\text{дес}}$ детально описаны в работах (3, 9).

Были получены следующие доказательства справедливости соотношения (1) для исследованных полимерных материалов.

1. Сопоставление параметров U_0 и $E_{\text{дес}}$ (см. таблицу) показало, что величина ($U_0 - E_{\text{дес}}$) достаточно хорошо коррелирует с литературными данными по $E_{\text{м.в}}$ в кристаллических решетках этих полимеров. Более низкие значения ($U_0 - E_{\text{дес}}$) связаны с тем, что эта величина характеризует межмолекулярное взаимодействие не в кристаллических решетках, а в аморфных областях реальных полимерных материалов. Это и понятно, ведь параметр U_0 , определяемый при механодеструкции материалов, характеризует активационный барьер разрушения тепловыми флуктуациями в присутствии кислорода воздуха химических и межмолекулярных связей, находящихся именно в аморфной фазе полимерного тела.

2. Раскрыв физический смысл параметра U_0 (показав важное место $E_{\text{м.в}}$ и кислорода воздуха в механизме механического разрушения полимеров) и представив его в виде суммы двух членов, стало возможным уточнить уравнение Журкова и использовать его для расчетов $E_{\text{м.в}}$, в том числе и в кристаллических решетках полимеров:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{\text{дес}} + E_{\text{м.в}} - \gamma\sigma)/RT; \quad (2)$$

$$E_{\text{м.в}} = \gamma\sigma + RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} - E_{\text{дес}}. \quad (3)$$

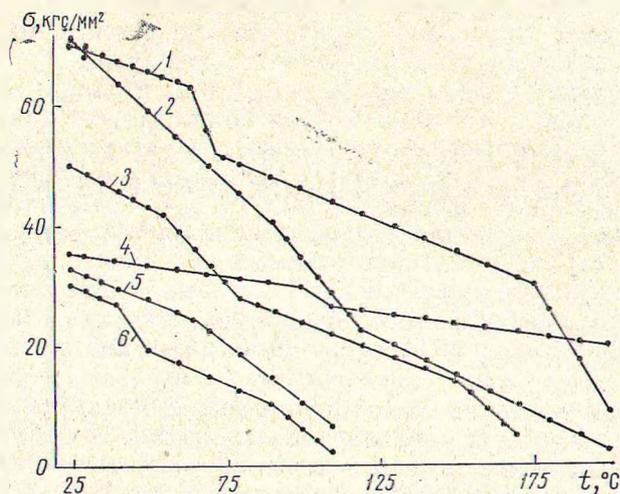
Из уравнения (3) видно, что если известны значения теоретической прочности ($\sigma_{\text{теор}}$) и теоретического структурно-чувствительного коэффициента ($\gamma_{\text{теор}}$) полимера, то можно легко рассчитать $E_{\text{м.в}}$ в кристаллической решетке полимера, а затем сопоставить ее с литературными данными. Прочность кристаллических решеток ($\sigma_{\text{теор}}$) для ряда полимеров получена в работах (4-6) с помощью оптико-механических экспе-

Энергетические (ккал/моль) и прочностные (кгс/мм²) характеристики полимеров

Полимер (материал)	U_0	$E_{\text{дес}}$	$U_0 - E_{\text{дес}}$	$E_{\text{м.в}}$ (кристаллической решетки)	$\sigma_{\text{теор}}$	σ	$\gamma, \frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}^2}{\text{моль} \cdot \text{кгс}}$	$\tau_0, \text{с}$	$E_{\text{м.в}}$ (кристаллической решетки)
ПЭВП (пленка)	26,4	25,0	1,4	1,72—2,46					
ПП (пленка)	29,0	27,0	2,0	2,39—3,40	900	50	0,21	10^{-12}	3,7
Хлорин (волокно)	27,6	26,0	1,6	4,01—5,17	900	33	0,30	10^{-12}	4,1
ПВС (волокно)	27,0	22,0	5,0	5,67—9,87	850	71	0,15	10^{-12}	8,8
ПКА (волокно)	41,0	30,0	11,0	11—15,6	1900	70	0,35	10^{-12}	14,7
ПЭТФ (пленка)	54,0	47,0	7,0						
(волокно)	61,0	47,0	14,0	14,4—17,3	1500	146	0,296	10^{-13}	17,5

* Данные работы (2).

риментов по определению максимальных механических напряжений на перенапряженных сегментах макромолекул. Активационный объем разрушения ($\gamma_{\text{теор}}$) может быть рассчитан через коэффициент перенапряжения $g = \sigma_{\text{теор}}/\sigma$, показывающий, во сколько раз истинное напряжение на рвущихся связях превосходит приложенное к образцу. Поскольку, с другой стороны, $g = \gamma/\gamma_{\text{теор}}$ (где γ — структурно-чувствительный коэффициент для конкретного образца с прочностью σ), активационный объем разрушения равен $\gamma\sigma/\sigma_{\text{теор}}$. Эффективная долговечность τ в оптико-механических экспериментах равнялась примерно 1000 с.



Температурная зависимость прочности полимеров: 1 — ПКА, 2 — ПВС, 3 — ПП, 4 — ПЭТФ, 5 — хлорин, 6 — ПЭВП

Значения $\sigma_{\text{теор}}$, σ , γ , τ_0 , $E_{\text{дес}}$, а также $E_{\text{м.в}}$ в кристаллических решетках полимеров, рассчитанные по уравнению (3), сведены в таблицу. Нетрудно убедиться, что полученные таким образом значения $E_{\text{м.в}}$ для всех исследованных полимеров хорошо совпадают с литературными данными для $E_{\text{м.в}}$ в кристаллических решетках полимеров при 20 °С, что является убедительным доказательством справедливости уравнений (1) — (3).

3. Рассмотрение температурной зависимости прочности $\sigma(T)$ изученных полимеров (рисунок) убеждает, что температурное положение изломов на зависимости $\sigma(T)$ хорошо совпадает с температурами физических переходов в этих полимерах, описанных в литературе (7, 8). Кроме того, энергии активации релаксационных переходов, найденные с помощью зависимости $\sigma(T)$, хорошо соответствуют литературным данным, полученным динамическими и квазистатическими методами (9). Полученные результаты хорошо согласуются с выводами работы (10). Из этого следует, что при температурах релаксационных переходов происходит скачкообразное изменение параметра U_0 , что в свою очередь является еще одним прямым доказательством справедливости формулы (1). Действительно, в условиях, когда с полимером не происходит никаких химических превращений, наблюдаемое в экспериментах скачкообразное изменение параметра U_0 в точках релаксационных переходов можно объяснить только соответствующим изменением $E_{\text{м.в}}$.

Так как U_0 является функцией температуры (потому что $E_{\text{м.в}}$ есть функция температуры), предлагаемый метод позволяет оценивать $E_{\text{м.в}}$ в различных температурных интервалах (в температурном интервале между двумя релаксационными переходами $E_{\text{м.в}}$ постоянна, а при переходе к следующему интервалу температур в точке релаксационного перехода претерпевает скачкообразное изменение).

В заключение следует отметить, что предложенный метод количественной оценки суммарной $E_{м.в}$ в аморфной фазе полимерных материалов в различных температурных интервалах сравнительно нетрудоемок, достаточно точен и отличается простотой и доступностью аппаратного оформления.

Summary

An experimental method of quantitative estimation of total intermolecular interaction energy in amorphous regions of polymer minerals is developed. The apparatuses employed in the method are easy of access, quite simple and not labour-consuming.

Литература

¹ Шиц Л. А. В кн.: Энциклопедия полимеров.—М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1040—1051. ² Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров.—М.: Химия, 1976, с. 90, с. 414. ³ Прокопчук Н. Р. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 4, с. 57—60. ⁴ Веттегрень В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н. и др. ДАН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1343—1346. ⁵ Vettegren V. I., Prokopsuk N. R., Korzhavin L. N. u. a. Faserforsch. und Textiltechnik, 1977, Bd 28, N 7, S. 335—338. ⁶ Vettegren V. I., Prokopschuk N. R., Korzhavin L. N. et al. J. Macromol. Sci.-Phys., 1979, vol. 16 (2), p. 163—175. ⁷ Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. К. Е. Перепелкина.—М.: Химия, 1973.—596 с. ⁸ Андринова Г. П. Физико-химия полиолефинов.—М.: Химия, 1974.—238 с. ⁹ Прокопчук Н. Р. Вестн. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1981, № 4, с. 62—66. ¹⁰ Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед., 1981, А, т. 23, № 7, с. 1618—1625.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

Поступило 29.03.82