АКАДЕМИЯ НАУК УССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № 000033

УДК 678.01.539.1/3 + 541.6

ПРОКОПЧУК Николай Романович

КИНЕТИЧЕСКИЙ ПРИНЦИП ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА

01.04.19 – физика и механика полимеров

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Киев – 1989

Работа выполнена в Институте физико-органической химии АН БССР

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор ГЕЛЛЕР Б.Э.
доктор химических наук, профессор ЗАИКОВ Г.Е.
доктор химических наук, профессор ПРИВАЛКО В.П.

Ведущая организация: Институт элементорганических соединений им. А.Н.Несмеянова АН СССР

Защита состоится "6" сентября 1989 года в 14 часов на заседании специализированного совета Д.016.18.01 при Институте химии высокомолекулярных соединений АН УССР (252 160, г. Киев, Харьковское шоссе, 48).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии высокомолекулярных соединений АН УССР.

Автореферат разослан "21" июня 1989 года

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор химических наук МАСЛЮК А.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Направленный синтез полимеров с целью экономии времени, материальных и трудовых ресурсов предполагает разработку методов прогнозирования макроскопических характеристик материалов по их химическому строению и составу. Хотя в настоящее время прогнозирование физических свойств полимерных материалов еще только формируется в качестве самостоятельного раздела науки, тем не менее в прогнозировании некоторых характеристик отдельных классов полимеров, а также ряда свойств конкретных полимеров достигнуты определенные успехи. Однако, еще не получила развития оценка механических свойств полимеров, в первую очередь прочностных, по химическому строению повторяющегося звена и их составу. Вместе с тем, прочность – одна из фундаментальных характеристик твердого тела. Создание новой техники и технологии вызывает потребность в материалах, обладающих наряду со специальными свойствами, также высокими и стабильными прочностными и деформационными характеристиками.

Наиболее перспективное в настоящее время полуэмпирическое прогнозирование предполагает построение аналитических зависимостей по изменению свойств материала от какого-либо фундаментального параметра. Отсутствие такого физически обоснованного параметра, непосредственно связанного одновременно с химическим строением повторяющегося звена макромолекулы, составом полимера и его механическими свойствами предопределило актуальность работы.

Целью работы является: нахождение способа раздельной количественной оценки энергетических вкладов химических ($E_д$) и межмолекулярных ($\Delta E_{м.в}$) связей в параметр U_o уравнения Журкова и обоснование на этой основе пригодности величин $\Delta E_{м.в}$ и U_o для прогноза; установление количественных корреляций, химическое строение, состав – $U_o(\Delta E_{м.в})$ – механические свойства для важнейших классов пленко- и волокнообразующих полимеров; объяснение действия стабилизирующих добавок, вводимых в пленочные и волокнистые материалы, на их деформационно-прочностные свойства и обоснование требований к стабилизаторам, позволяющих существенно улучшить комплекс механических свойств пленок и волокон из стабилизированных полимеров; обоснование нового подхода к полуэмпирическому прогнозированию устойчивости пленок и волокон к те-

Дзяржаўная бібліятэка БССР імя У. І. Леніна

пловому старению, УФ-облучению и действию химических реагентов, основанного на корреляционных зависимостях коэффициентов стойкости K_σ и K_ε от величин U_o или $\Delta E_{м.в}$.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР Института физико-органической химии АН БССР по теме: "Разработка новых и модификация промышленных полимеров с целью получения полимерных материалов, обладающих комплексом специальных свойств" (1976 – 1980 гг., № 96 пятилетнего плана НИР АН БССР); по теме: "Модификация существующих и создание новых пленочных материалов и волокон" (1981–1983 гг., постановление Президиума АН БССР, № 230 от 05.12.80 г.); по теме: "Синтез и исследование полимеров с функциональными группами и изучение процессов их химической модификации (1983–1987 гг., постановление Президиума АН БССР № 193 от 23.12.82 г.).

Научная новизна исследования заключается в создании нового научного направления в физике и механике полимеров – полуэмпирического прогнозирования влияния химического строения и состава на механические свойства полимерных материалов в условиях воздействия на них факторов внешней среды. Впервые произведено количественное разделение энергетических вкладов химических и межмолекулярных связей в параметр U_o; показано, что $\Delta E_{м.в} = U_o - E_д$ является с одной стороны, энергетической характеристикой твердофазности полимера, входящей непосредственно в уравнение прочности и изменяющейся под воздействием факторов внешней среды, а с другой – высокочувствительным параметром к изменению его химического строения и состава; развита концепция, объясняющая роль кислорода воздушной среды и энергии межмолекулярных взаимодействий в механизме механодеструкции полимерных волокон и пленок.

Осуществлен новый подход к проблеме прогнозирования: прочности, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве в гомологических рядах новых полимеров; максимальных прочностных и упругих характеристик промышленных ориентированных полимеров, достижимых их химической модификацией; механических свойств ионообменных материалов; суммарного действия стабилизаторов на механические свойства волокон и пленок; тепло-, свето- и хемостойкости полимерных материалов.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанные методы и методики сокращают время и снижают затраты

при создании материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Они апробированы и успешно используются в ряде научных организаций страны при создании и внедрении в народное хозяйство новых материалов.

Получены образцы волокон и пленок, отличающиеся повышенными прочностью, модулем упругости, формоустойчивостью, свето-, тепло- и хемостойкостью. Прикладная новизна разработок подтверждена 6 авторскими свидетельствами и 3 патентами.

Экспериментально определенные значения параметров U_o, $E_д$, $\Delta E_{м.в}$, $\int$, K_σ и K_ε для большого количества материалов, относящихся к важнейшим классам пленко и волокнообразующих полимеров, могут быть использованы в теоретических и проектно-конструкторских расчетах, а также в исследованиях, связанных с синтезом более стойких к внешним воздействиям полимеров.

Апробация работы. Основные материалы работы были доложены и обсуждены на П и Ш Международных симпозиумах по химическим волокнам (г.Калинин, 1977, 1981 гг.); УШ и IX Всесоюзных конференциях по термическому анализу (г.Куйбышев, 1982 г.; г.Ужгород, 1985 г.); Международном симпозиуме Юпак-Макро, 83 (г.Бухарест, 1983 г.); 14-ом Активе специалистов по синтетическим волокнам (ЧССР, г.Табор, 1981 г.); Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (г.Ташкент, 1983 г.); УІ Всесоюзной конференции "Старение и стабилизация полимеров" (г.Уфа, 1983 г.); Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной радиационной химии (г.Обнинск, 1984 г.); Республиканской научно-технической конференции "Композиционные материалы на основе полимеров" (г.Гомель, 1984 г.); Ш Республиканской конференции молодых ученых (г.Таллин, 1979 г.); Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии (г.Москва, 1980 г.); X и XШ научно-технических конференциях молодых ученых и специалистов "Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров" (г.Гомель, 1981, 1984 гг.); Научно-технической конференции "Улучшение качества, расширение ассортимента выпускаемых химических волокон и эффективность их использования на предприятиях легкой промышленности" (г.Могилев, 1979 г.), а также на пяти республиканских и городских научно-технических семинарах в ИФОХ АН БССР в период с 1977 по 1986 гг.

Публикации. Результаты, изложенные в диссертации, составили предмет 85 научных статей и 12 тезисов докладов, опубликованных

в отечественных и зарубежных изданиях, а также 6 авторских свидетельств СССР и 3 патентов.

Объем работы и структура диссертации. Диссертация изложена на 339 стр. машинописного текста, в том числе содержит 50 рисунков на 53 стр., 38 таблиц на 39 стр. и библиографию из 386 источников на 41 стр. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения на 6 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДОВ ЭНЕРГИЙ ХИМИЧЕСКИХ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ В ПАРАМЕТР U_o

Оценить теоретически вклад в U_o химических и нехимических связей невозможно. Поэтому это сделано экспериментально. Существующие методы определения $E_{м.в}$ не позволяют избирательно оценить суммарные межмолекулярные взаимодействия в элементах структуры, ответственных за прочность ориентированных полимеров, т.е. оценить как раз ту их долю, которая входит в U_o. Вместе с тем, нагревание полимеров, приводящее к их размягчению, вызывает распад наиболее прочных межмолекулярных связей, ответственных за прочность и входящих в U_o, но отсутствующих в значении $E_д$. Следовательно:

$$U_o - E_д = \Delta E_{м.в}, \qquad (I)$$

где $U_o, E_д$ – эффективные энергии активации термоокислительной деструкции полимеров в твердой и жидкой фазах соответственно.

Проверка эквивалентности $E_д$ – энергии химических связей, а $\Delta E_{м.в.}$ – энергии межмолекулярных связей проведена на основе сопоставления величины ($U_o - E_д$) с физическими параметрами, являющимися признанной экспериментальной мерой энергии межцепных взаимодействий в полимерах, а также путем сопоставления влияния кислорода воздуха на $E_д$ и U_o. Для этого потребовалось внести в известные методики определения параметров U_o и $E_д$ полимеров необходимые коррективы, направленные на повышение точности этих методик и снижение их трудоемкости.

I.I. Усовершенствование методик определения энергий активации механо- и термодеструкции полимеров

Показано, что для получения достоверных значений параметра в широком интервале температур с помощью стандартных машин

с крио–термокамерой необходимо наряду с известными рекомендациями соблюдать два обязательных условия: производить построение температурной зависимости прочности, рассчитанной не на исходное, а на предразрывное сечение, и при расчете U_o по уравнению:

$$U_o = T_0 R \ln \tau_{эф}/\tau_o \qquad (2)$$

где $\tau_{эф}$ – эффективная долговечность, соответствующая условиям разрушения образца на разрывной машине и равная ≈ I с; τ_o – коэффициент порядка 10^{-13} с; T_0 – температура, определяемая экстраполяцией линейного участка экспериментальной зависимости $\sigma(T)$ к $\sigma = 0$;

выделять температурные интервалы, ограниченные физическими переходами (ФП). Правильность значений U_o, получаемых по линейным участкам ломаных линий $\sigma(T)$ с точностью ±2 кДж/моль, проверялась двумя способами. Первый из них основывался на сопоставлении значений U_o и C_v/α, так как было известно, что для металлов справедливо равенство: $U_o \approx 0{,}1\ C_v/\alpha$, где C_v – атомная теплоемкость; α – коэффициент теплового линейного расширения. На примере волокон ПВС, ПВХ, ПКА, ПЭТФ, Аримид–Т показано, что если U_o определяется в соответствии с указанными приемами, то в широком диапазоне температур на опыте выполняется корреляционная связь: $U_o = 0{,}1 \times C_v/\alpha$; (коэффициент корреляции $r = 0{,}910$). Второй способ проверки корректности значений U_o заключался в сравнении их со значениями отношения E_0/β, соответствующими температурам до и после ФП. E_0 – значение модуля упругости, получаемого экстраполяцией линейного участка ломаной линии E(T), заключенного между двумя ближайшими ФП, к T = 0К; β – тангенс угла наклона линейного участка линии E(T). Согласно литературным данным зависимость $U_o(E/\beta)$ должна представлять собой прямую линию, проходящую через начало координат, так как $U_o = nkE_0/\beta$ где n– число атомов в разрывной флуктуации. Для пленок и волокон ПЭВП, ПП, ПВС, ПВХ, ПКА, ПЭТФ, ПМ–I в диапазоне температур 273–900 К получена корреляция $U_o = 0{,}296\ E_0/\beta - 10{,}77$; ($r = 0{,}99$).

Требованиям быстрого и нетрудоемкого определения $E_д$ во многом отвечают методы, основанные на соответствующей математической обработке кривой динамической термогравиметрии (ТГ) и формальном кинетическом уравнении:

$$R_t = \frac{dW}{dt} = (A/V_н) e^{-E_д/RT} W^n \qquad (3)$$

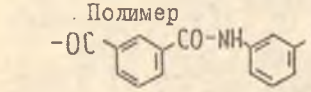
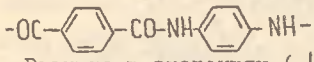
где W – масса вещества, расходуемая в реакции разложения;
n – порядок реакции; A – предэкспоненциальный множитель.

Установлено, что для корректного определения $E_д$ по данным динамической ТГ из имеющегося множества методов пригодны только некоторые, например методы Райха-Фуосса и Бройдо. Для повышения точности расчета $E_д$ нами предложено графическое определение скорости деструкции заменить численным дифференцированием кривой ТГ. Для реализации процедуры численного дифференцирования на ЭВМ, а также с целью автоматизации расчета $E_д$ была составлена программа на алгоритмическом языке "ФОРТРАН" для ЭВМ серии ЕС, позволяющая определить $E_д$ полимеров с точностью $\pm$ I кДж/моль. Проведено обоснование выбора участков на ТГ кривых для расчета $E_д$. Разработанные методики характеризуются высокой точностью, малыми затратами приборного времени, требуют незначительного количества образца, исключают ошибки, связанные с заменой образцов, и реализуются на доступном оборудовании.

I.2. Сопоставление величины (U_o – $E_д$) с энергией межмолекулярных взаимодействий в полимерах

При сопоставлении U_o и $E_д$, полученных для одной и той же воздушной среды, установлено, что U_o всегда выше, чем $E_д$, причем величина ($U_o - E_д$) составляет для исследованных материалов 5–60 кДж/моль, т.е. имеет значения, характерные для энергии межмолекулярных взаимодействий $E_{м.в}$.

Проверка эквивалентности величины ($U_o - E_д$) энергии межмолекулярных взаимодействий произведена на примере нитей Фенилон и Терлон, механо- и термодеструкция которых протекает по одному и тому же механизму:

Полимер	U_o	$E_д$	($U_o - E_д$) (кДж/моль)	σ МПа
	I54	I29	25	620
	I96	I26	70	I290

Разница в значениях ($U_o - E_д$) нитей Терлон и Фенилон практически совпадает с обратимой разницей в значениях U_o, достигаемой разрушением полисопряженных систем путем пластификации нитей Терлон и составляющей, по литературным данным, I92 – I50 = 42 кДж/моль, т.е. равна энергии близкодействующего межмолекулярного взаимодействия ароматических ядер, обусловленного конформационным строением макромолекул нитей Терлон.

Известно, что превращение полиамидокислота (ПАК) – полиимид (ПИ) сопровождается значительным возрастанием энергии межцепных взаимодействий, т.к. замыкание имидных циклов связывает фенильные и аримидное ядра в единый блок сопряжения. Возрастание $E_{м.в}$ при переходе ПАК – ПИ использовано для проверки соотношения (I). $E_д$ и коэффициент β в уравнении Журкова от условий облучения изменялись незначительно. В результате вариация σ, ε и E полностью связана с соответствующим изменением величины $(U_o - E_д)$ (табл.I). При воздействии лазерного излучения на пленку ПАК одновременно с имидизацией происходили кристаллизация образца и сильное уплотнение его структуры, указывающие на значительный рост $E_{м.в}$.

Таблица I

Механические свойства и энергетические параметры ПИ пленок ПМ-I в зависимости от условий облучения ПАК CO_2 – лазером

Содержание фото-абсорбера, % масс	Время облучения, с	Степень имидизации, %	σ, МПа	ε, %	E, ГПа	U_o кДж/моль	$U_o - E_д$ кДж/моль
I	5	60	I25	42	2,7	I67	27
–	I80	95	I80	56	3,7	2I9	74
7	4	97	I90	65	4,I	233	87
3	7	97	206	67	4,3	245	98
5	4	98	2I0	68	4,5	250	I02
5	I0	98	2I5	69	4,5	255	I07
4	I5	98	224	70	4,6	263	II3

Поскольку ориентационная вытяжка, сближающая макромолекулы и уплотняющая их упаковку, приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий, было изучено влияние кратности вытяжки на величину $(U_o - E_д)$ ПЭТФ и ПКА нитей, а также сополиамидных мембран. Оказалось, что $\beta = \beta_o / \lambda (I + \varepsilon) = \text{const}$, а зависимость $(U_o - E_д)$ от $\beta(\lambda)$ имеет тот же вид, что и зависимость $E_{м.в}(\lambda)$ по литературным данным (характер зависимости $(U_o - E_д) = f(\lambda)$ согласуется с изменениями степени кристалличности, молекулярной ориентации и накопления молекулярных разрывов в зависимости от λ). Отсюда следует, что $(U_o - E_д)$ представляет эквивалент энергии межмолекулярных связей, образующихся в полимерных материалах при их ориентационной вытяжке.

Сопоставление величины ($U_0 - E_д$) с теплотой размягчения аморфных областей $\Delta H_{ам}$, ПЭТФ и ПКА – нитей с различной кратностью вытяжки показало, что экспериментальные точки для обоих полимеров хорошо укладываются на прямые: $\Delta H_{ам}$ (кДж/моль) = = 0,213 ($U_0 - E_д$) + 1,341; r = 0,99 – для ПЭТФ и $\Delta H_{ам}$ (кДж/моль) = 0,355 ($U_0 - E_д$) – 3,722; r = 0,99 – для ПКА. Экстраполяция этих зависимостей к значениям ($U_0 - E_д$), равным $E_{кр.реш.}$ ПЭТФ (72 кДж/моль) и ПКА (69 кДж/моль), дает значения теплоты плавления кристаллов ПЭТФ – 15,5 кДж/моль и кристаллов ПКА – 21,2 кДж/моль, хорошо согласующиеся с литературными данными (14,6 и 21,6 кДж/моль, соответственно). Это также свидетельствует о физической обоснованности соотношения (1).

Проведена проверка адекватности ($U_0 - E_д$) и $E_{м.в}$ с помощью методов ЭПР–, ПМР– и ИК–спектроскопии. Объектами исследования служили ПЭТФ и ПКА нити с различной λ и сополиамидные мембраны, полученные из различных растворителей (табл.2).

Таблица 2

Прочностные, энергетические и структурные параметры полимерных материалов

Полимер	λ	Растворитель	σ, МПа	$U_0 - E_д$ кДж/моль	$[R_0]/[R]$ отн.ед.	$\delta H \cdot 10^4$ Т	D 3310, $см^{-1}$
	1	–	1000	18	1,54		
	2	–	1010	20	1,53		
ПЭТФ	3	–	1040	26	1,48		
	4	–	1140	38	1,41		
	5,2	–	1290	55	1,28		
	1	–	550	20		0,2	
ПКА	2	–	575	23		0,23	
	3	–	622	29		0,25	
	4	–	700	38		0,31	
	–	HCOOH–диформин	7,6	15			4,05
	–	HCOOH–глицерин	8,1	27			5,15
СПА	–	HCOOH (65%)	10,5	50			6,50
	–	HCOOH (99%)	13,5	73			7,40

Наличие линейных корреляций между величиной ($U_0 - E_д$), с одной стороны, и средней скоростью гибели макрорадикалов $[R_0]/[R]$

сгенерированных γ -излучением Co^{60}, шириной линии узкой компоненты δ H ПМР спектров, интегральной интенсивностью полосы ИК поглощения валентных колебаний NH $D_{3310}^{см^{-1}}$, нормированной к толщине мембраны 7 мк, с другой, подтверждает соотношение (I).

Изучены зависимости U_o от стандартной энтропии спирта (S°_{298}) при разрушении филаментных нитей ПКА и Аримида Т в ряду спиртов от метанола до октанола. Установлены зависимости: U_o = = 0,057 (S°_{298}) + 149,08; r = 0,99 – для Аримида Т и U_o = = 0,077 (S°_{298}) + 133,22; r = 0,99 – для ПКА. Значению энтропии, равному нулю, соответствуют значения U_o, равные 149 кДж/моль для Аримида Т и 130 кДж/моль для ПКА и близкие к значениям $E_д$ на воздухе этих полимеров. Установлена выполнимость уравнения Гриффита при подстановке в него вместо свободной поверхностной энергии $\alpha_{т.г}$ значений ($U_o - E_д$), указывающая на то, что ($U_o - E_д$) = $E_{м.в}$.

I.3. Влияние кислорода воздуха на вклад энергии химических связей в параметр U_o

Соотношение (I) предсказывает зависимость U_o от наличия в среде, окружающей полимерный материал, кислорода, т.к. в нем фигурирует $E_д$ не термической, как считается, а термоокислительной деструкции полимера. Экспериментально показано, что при прочих равных условиях (когда $\Delta E_{м.в}$=const) факторы, вызывающие изменение $E_д$, приводят к симбатному изменению U_o. Так, при переходе от воздушной к бескислородной газовой среде U_o и $E_д$ возрастают, а разность ($U_o - E_д$) = $\Delta E_{м.в}$ остается практически неизменной для полимеров с низким влагопоглощением и возрастает на некоторую долю $\Delta E_{м.в}$ в среде аргона для полимеров с большим влагопоглощением, вследствие удаления до разрушения воды, играющей роль пластификатора и поверхностно-активной среды (табл. 3). Разница значений U_o в аргоне и на воздухе равны соответствующим разницам значений $E_д$. Отсюда существование прямой зависимости U_o от $E_д$ очевидно.

Таким образом, соотношение (I) справедливо как для воздушной, так и для инертной сред. Результаты исследования на примере моноволокон из модифицированного ПЭТФ, содержащего в макромолекулах атомы хлора и брома, выполняющие роль внутримолекулярных стабилизаторов, показали также принципиальную возможно-

Таблица 3

Энергетические, деформационно-прочностные и упругие характеристики пленок и волокон на воздухе (числитель) и в аргоне (знаменатель)

Полимер (материал)	U_0 / $E_д$, кДж/моль	σ, Па	ε, %	Водопоглощение, %
ПЭВП (пленка)	III/30I I05/295	0,26/0,59	I2/I3	0
ПП (пленка)	I2I/I7I II3/I63	0,44/0,62	I3/I7	0
Хлорин (нить)	II5/I23 I08/II6	0,24/0,26	35/38	0
ПЭТФ (пленка)	226/263 20I/237	0,I9/0,I9	85/I06	0,35
ПКА (нить высушенная)	I80/2I4 I25/I58	0,52/0,55	22/25	-
ПКА (нить)	I70/2I4 I25/I58	0,5I/0,55	33/25	4,5
ПМ-I (пленка)	I96/266 I46/2I4	0,I0/0,I2	I4/22	

σ, ε соответствуют 293 К и 60% относительной влажности воздуха. Погрешность определения σ и ε не превышала 2-3% с надежностью 0,95.

сть упрочнения полимерных материалов за счет увеличения $U_0(E_д)$ путем избирательного ингибирования радикальных реакций с участием кислорода.

I.4. Физико-химическая модель, объясняющая соотношение $U_0 = E_д + \Delta E_{м.в}$

Полученные экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с данными и теоретическими выводами работ Н.М.Эмануэля и его школы. Механическое разрушение твердых полимеров на воздухе - это их инициированное окисление, являющееся цепным неразветвленным процессом, протекающим по тем же кинетическим законам, что и их жидкофазное окисление. Влияние растягивающего напряжения на скорость брутто-окисления зависит от роли, которую играют в суммарном процессе стадии инициирования, продолжения и обрыва кинетических цепей. Измеряемая экспериментально энергия активации в твердой фазе U_0 равна:

$$U_0 = I/2\,U_{ин} + U_{прод} - I/2\,U_{обр}.$$

В настоящее время невозможно провести строгий количественный анализ вклада энергии межцепных взаимодействий в энергию активации каждой стадии брутто-процесса. Однако на основании литературных данных можно заключить, что $U_{ин} > E_{ин}$, $U_{прод} > E_{прод}$, а $U_{обр} \gtrless E_{обр}$ (здесь $E_{ин}$, $E_{прод}$, $E_{обр}$ – энергия активации соответствующих стадий жидкофазного окисления). Таким образом, $\Delta E_{м.в}$, возникающая при переходе полимера из жидкого в твердое агрегатное состояние, входит в U_o в основном через стадии инициирования и продолжения (особенно через энергию активации элементарной реакции $POO^{\cdot} + PH \xrightarrow{k_2} POOH + P^{\cdot}$ в случае длинных кинетических цепей). Значение U_o всегда выше значения $E_д$ на величину $\Delta E_{м.в}$ потому, что в твердых полимерах реакционная способность определяется не только свойствами электронных оболочек реагирующих частиц, а и молекулярной подвижностью. Физические модели и механизмы этого явления не вполне ясны. Одна из наиболее предпочтительных моделей – модель запаздывания перегибридизации. Перегибридизация, скорость которой лимитируется структурной релаксацией, запаздывает относительно акта переноса атома водорода, что эквивалентно увеличению истинной энергии активации (рис.Iа), например, $U(0) > E(0)$ и $U(2) > E(2)$. При этом, чем больше во времени разделены эти акты (т.е., чем больше $\Delta E_{м.в}$), тем выше U_o по сравнению с $E_д$, так как за время реакции не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения; в результате процесс идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии. С повышениемтемпературы размораживаются молекулярные движения разного масштаба и конфигурации переходного состояния скачкообразно приближаются к наиболее выгодным. Это приводит к тому, что U_o приближается к $E_д$, претерпевая в точках ФП скачкообразные изменения, отражающие изменения $E_{м.в}$ и молекулярной подвижности (рис.Iб).

Существование принципа Т–σ аналогии следует из самого уравнения Журкова – уравнения реакции первого порядка, по убыли долговечности материала и доказано нами экспериментально. В связи с различными условиями проведения реакции в твердой и жидкой фазах кинетические параметры деструкции могут существенно различаться. Однако при подстановке их значений для жидкой фазы в левую часть, а для твердой – в правую часть уравнения:

$$\frac{1}{A t_A} e^{E_A/RT_A} = \frac{\tau_o}{\tau} e^{\frac{(U_o - \gamma\sigma)}{RT}}$$

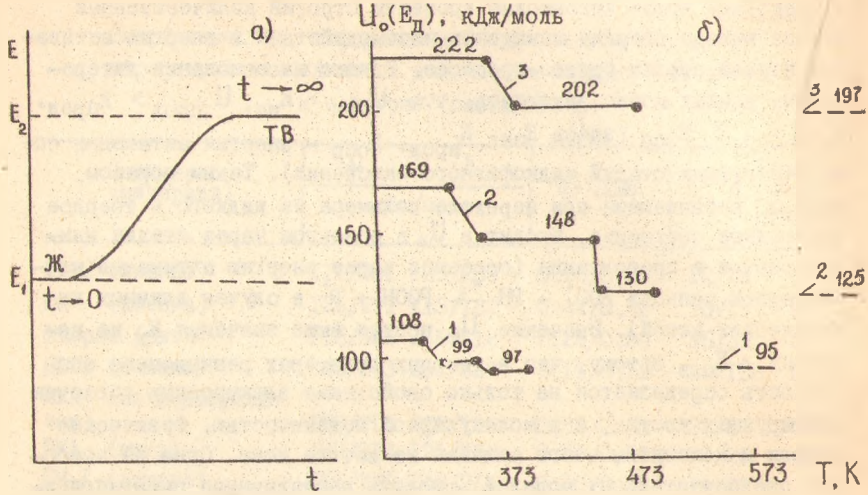


Рис.I. Гипотетическая зависимость энергии активации химической реакции от временного интервала, разделяющего акты реакции и перегибридизации (а) и экспериментальная температурная зависимость эффективной энергии активации термоокислительной деструкции в твердой (U_o —) и жидкой ($E_д$ - - -) фазах (б) для полимеров: I – ПЭВП, 2 – ПКА, 3 – ПЭТФ.

его части оказываются тождественно равными с точностью проведения экспериментов. Этот факт доказывает независимость энергии активации термоокислительной деструкции (U_o или $E_д$) от методов ее определения, отличающихся наличием или отсутствием механического напряжения в образце, T и t проведения реакции. Величина $U_o > E_д$ потому, что они определяются на полимерах, находящихся в различных агрегатных состояниях: твердом и жидком.

Изложенные выше соображения указывают на физико-химическую обоснованность соотношения (I).

2. КОРРЕЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, $\Delta E_{м.в}$ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЯДАХ ВОЛОКНО- И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящей главе описываются результаты экспериментальных исследований по установлению количественных корреляций: химическое строение – $\Delta E_{м.в}$ – прочность, модуль упругости,

относительное удлинение при разрыве в рядах важнейших новых и модифицированных промышленных полимеров, полученных с помощью предложенного способа разделения вкладов энергий химических и межмолекулярных связей в параметр U_o. Установленные корреляции позволяют проводить прогноз поведения волокон и пленок из еще не синтезированных полимеров в поле механических сил.

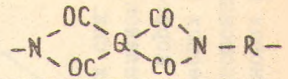
2.I. Ароматические полиимиды

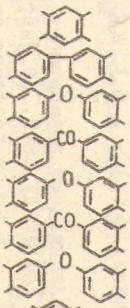
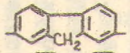
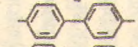
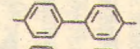
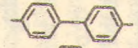
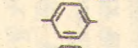
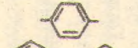
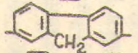
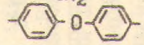
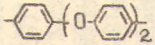
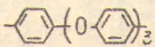
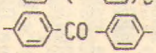
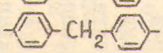
Результаты исследования ПИ мононитей, полученных из полимеров разного химического строения, приведены в табл.4. Химическое строение ПИ привязано к геометрии его макромолекул с помощью конформационного параметра $K_и$, представляющего собой отношение: $K_и = \frac{L - C}{C} \times 100\%$, где C – период идентичности вдоль оси полимерной цепи, A; L – контурная длина скелета цепи в пределах периода идентичности; значение $K_и$ характеризует степень изогнутости предельно-вытянутого фрагмента цепи. Все ПИ волокна, независимо от их химического строения, имели примерно одинаковые значения $E_д$, однако очень сильно отличались по $\Delta E_{м.в}$ и, как следствие, по механическим свойствам. Значения $\Delta E_{м.в}$ и $K_и$ связаны линейной корреляцией: $\Delta E_{м.в} = -7{,}57\, K_и + 138{,}8$; $r = 0{,}97$. Между β^{-1} и $K_и$ существует взаимосвязь, подчиняющаяся гиперболической зависимости, с коэффициентом корреляции не хуже 0,83. Эти зависимости позволяют определить $\Delta E_{м.в}$ и β^{-1} по значению $K_и$, а следовательно, и прочность для волокон из ПИ любого химического строения. Модуль упругости ПИ волокон может быть предсказан на основании экспериментальной зависимости $E - K_и$ или же с помощью расчетных значений модулей Юнга кристаллитов $E_{кр}$ и значений коэффициента реализации теоретического модуля упругости в волокне P, найденного по установленной нами зависимости $P = 0{,}0015\, \Delta E_{м.в} + 0{,}54$; ($r = 0{,}99$), т.к. $E = P \times E_{кр}$. Относительное удлинение при разрыве ПИ волокон может быть определено из экспериментально установленной корреляции: $\varepsilon(\%) = -0{,}1\, \Delta E_{м.в} + 13.28$; ($r = -0{,}95$).

Установленные корреляции дают возможность, зная только длины химических связей и углы между ними, не синтезируя нового ПИ, предсказать значение $\Delta E_{м.в}$ в нем и провести прогноз поведения пленок и волокон на его основе в температурно-силовом поле, а, следовательно, и "конструировать" макромолекулы для создания материалов из полиаримидов с заранее заданным комплексом механи-

Таблица 4

Механические свойства и энергетические характеристики ПИ мононитей



№	Q	— R —	$K_и$, %	σ МПа	ε, %	E, ГПа	U₀	$E_д$	$\Delta E_{м.в}$	γ кДж/моль·МПа
							кДж/моль			
I			2,4	I700	I,6	I30	260	I40	I20	0,II0
2			3,0	I450	I,7	80	255	I40	II5	0,I25
3			4,I	I800	2,0	II2	254	I4I	II3	0,I0I
4			4,2	I200	2,2	II0	240	I34	I06	0,I44
5			4,8	I900	2,0	I08	254	I43	III	0,095
6			4,9	I300	2,2	96	248	I42	I06	0,I34
7			5,7	II0	3,0	I02	225	I32	93	0,I38
8			I2,0	640	8,0	I2,9	I96	I46	50	0,I92
9			7,5	850	6,0	23	2I4	I38	76	0,I66
I0			8,5	730	8,0	I4	I96	I30	66	0,I68
II			9,3	670	9,0	II	I96	I36	60	0,I84
I2			I3,6	520	7,0	II	I88	I44	44	0,22I

ческих свойств.

2.2. Химически модифицированные полиимиды

Актуальными являются исследования, направленные на улучшение механических характеристик пленочного материала ПМ-I, выпускаемого промышленностью. Установлено, что введение в растворы ПАК бис-малеинимидов и олигоимидов с последующей термической циклизацией композиций позволяет получать пленки, не уступающие пленкам ПМ-I по термостойкости, но превосходящие их по прочности на 20-40%, модулю упругости 20-60% при сохранении достаточной эластичности пленок (δ снижается с 28 до 20%). Такое действие бис-малеинимидов обусловлено как увеличением молекулярной массы полимера, так и частичной его сшивкой, приводящими к соответствующему росту $\Delta E_{м.в}$ (с 38 до 82 кДж/моль) Было показано, что $\Delta E_{м.в}$ зависит как от природы модификатора, так и, в еще большей мере, от количества бис-малеинимида. Найденные значения энергии межмолекулярных взаимодействий в исследованных изотропных пленках позволили построить корреляционные зависимсоти. σ (МПа) = I,43 $\Delta E_{м.в}$ + 47,53; r = 0,92. E (ГПА) = 0,05I$\Delta E_{м.в}$ + 0,45; r = 0,93 и δ (%) = - 0,306 $\Delta E_{м.в}$ + 38,53; r = -0,93, дающие возможность прогнозировать механические свойства пленок в зависимости от количества и химического строения введенного в композицию бис-малеинимида.

2.3. Химически модифицированный ПЭТФ

Исследован механизм упрочняющего действия на ПЭТФ мононити химической модификации полимера с помощью аминосодержащих соединений. Установлено, что число и химическое строение азотсодержащих групп, а также количество гибких связей, вокруг которых возможен поворот цепи, введенных в макромолекулы ПЭТФ с модификаторами, существенно сказывается на суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий в неупорядоченных областях нитей. Справедливость полученных в работе значений $\Delta E_{м.в}$ подтверждена линейными корреляциями между $\Delta E_{м.в}$, с одной стороны, и температурой отеклования, усадкой, числом связанных C = O групп, с другой. Вклад водородных связей в $\Delta E_{м.в}$, по нашим данным, достигает I5 кДж/моль, а возрастание прочности - I5-20%. Коэффициент β для всех мононитей был примерно постоянным. Установлены кор-

реляции, обладающие силой прогноза: σ (МПа) = 9,2 $\Delta E_{м.в}$ + + 487,77; r = 0,94. E (МПа) = 280,13 $\Delta E_{м.в}$ + 642,97; r = 0,90 и ε (%) = − 0,353 $\Delta E_{м.в}$ + 47,86; r = − 0,97.

Осуществлен прогноз предельных прочностных и упругих характеристик ПЭТФ нитей, достижимых химической модификацией полимера без изменения технологии их получения. Из уравнения для прочности:

$$\sigma = (\Delta E_{м.в} + E_д - R \cdot \ln \tau/\tau_0) f^{-1} \qquad (4)$$

следует, что при фиксированных условиях испытания она зависит от трех параметров и может быть повышена увеличением $\Delta E_{м.в}$, $E_д$ и уменьшением f. Значения этих параметров, а также деформационно-прочностные и упругие показатели для отдельных моноволокон из вытянутой в 5,21 раза технической комплексной нити, изготовленной на Могилевском ПО "Химволокно" им. В.И.Ленина, приведены в табл.5.

Таблица 5

Энергетические параметры и механические характеристики волокон на основе ПЭТФ (Т = 293 К, относительная влажность воздуха 65%)

Волокно	$E_д$	$E_{м.в}$	f, кДж/моль·МПа	σ, ГПа	E, ГПа	ε, %
	кДж/моль					
Изготовленное на ПО "Химволокно" (г.Могилев)	197	55	0,141	1,16	17,0	10
Потенциально-возможное из модифицированного ПЭТФ	238	72	0,122	1,79	26,2	10
Из ПЭТФ, модифицированного НАФФБ	236	63	0,136	1,50	22,2	11

В таблицу сведены также предельные значения $E_д$, $\Delta E_{м.в}$, f, σ, E и ε для потенциально возможного волокна на основе модифицированного ПЭТФ. За максимальное значение E, достигаемое введением модификаторов, играющих роль внутримолекулярных стабилизаторов, принималось значение, соответствующее полному исключению влияния кислорода воздуха на термодеструкцию ПЭТФ. Оно было получено при исследовании термодеструкции ПЭТФ в среде аргона.

$\Delta E_{м.в}$ в аморфных областях полимера не может превысить энергию взаимодействия его макромолекул в кристаллической решетке.

Поэтому за предельное значение $\Delta E_{м.в}$ ПЭТФ волокон принято значение, проводимое в литературе для кристаллической решетки этого полимера. Возможный в рамках существующей технологии получения волокна минимум коэффициента f был рассчитан на основании его зависимости от кратности ориентационной вытяжки λ : $f = f_0/\lambda$ и наших опытных данных о максимально возможной λ = 6 для волокон из модифицированного ПЭТФ. Подстановка этих значений $E_д$, $\Delta E_{м.в}$ и f в уравнение (4) дает значение, превышающее σ промышленного ПЭТФ волокна на 54%. Такого же в пределе возрастания следует ожидать и для модуля упругости, так как между прочностными и упругими свойствами полимеров существует взаимосвязь, осуществляемая через U_0. В таблице представлены также экспериментальные данные, полученные нами для ПЭТФ волокон, модифицированных 0,15% масс. п-2-нафтиламино-фенил-О-фениленборатом (НАФФБ), подтверждающие обоснованность сделанного прогноза предельных прочностных и упругих свойств ПЭТФ волокон.

2.4. Привитые сополимеры

Для получения материалов с требуемым комплексом ионообменных и механических свойств исследовали влияние химического строения полимера матрицы и прививаемого полимера, количества последнего и условий прививки на структуру привитого сополимера, на изменение $\Delta E_{м.в}$, U_0 и $E_д$ в нем и на их поведение в температурном и силовом полях. На рис. 2 представлена зависимость $\Delta E_{м.в}$ от привеса ΔP привитой полиакриловой кислоты (ПАК) для привитых сополимеров ПЭТФ – ПАК, характер которой согласуется с данными рентгеновского анализа, ИК-спектроскопии, сорбции дисперсного красителя и величиной гель-фракции, от содержания в сополимерах ПАК. Прививка ПАК до 41% масс. приводит лишь к разрыхлению структуры интерфибриллярных или аморфных областей фибрилл ПЭТФ. Дальнейшее увеличение ΔP вызывает линейное возрастание $\Delta E_{м.в}$, так как возрастают прочность и густота образующейся пространственной сетки.

При прививке наблюдается сильное разбухание мононитей ПЭТФ (диаметр возрастает более чем в 2 раза), что автоматически снижает их прочность ~ в 5 раз. Поэтому для выявления влияния привитых цепей ПАК на устойчивость полимера матрицы к механодеструкции этот эффект исключали, зафиксировав постоянным значение площади поперечного сечения, а, следовательно, и коэффициента f.

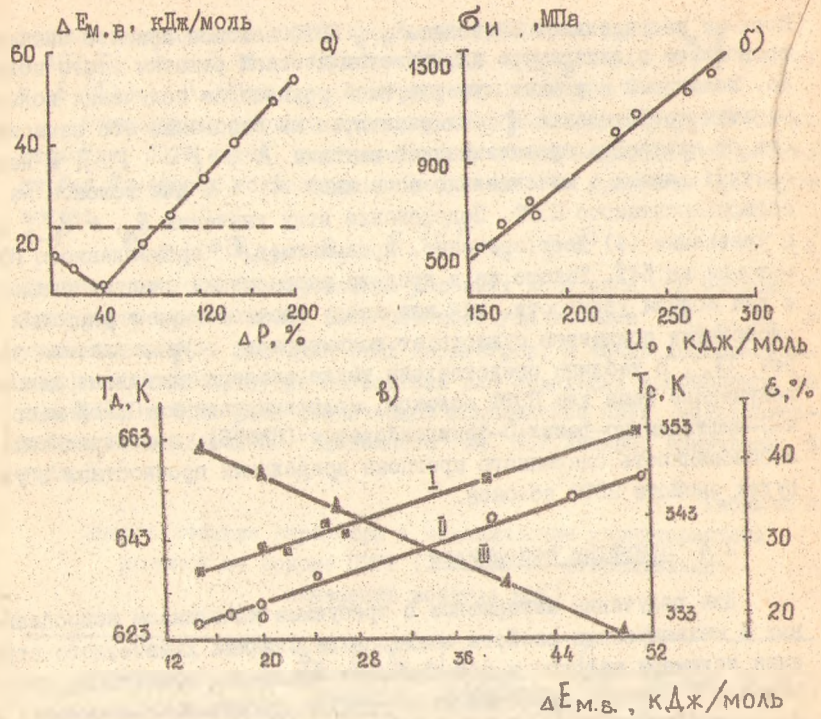


Рис.2. Зависимости энергии межмолекулярных взаимодействий в аморфных областях ПЭТФ нитей от содержания привитой ПАК (а), приведенной к Ø 32 мкм прочности от параметра U_0(б); корреляции температур стеклования (I), начала термоокислительной деструкции (II) и удлинения при разрыве (III) с энергией межцепных взаимодействий.

На рис.2б представлена зависимость прочности, приведенной к исходному диаметру мононити 32 мкм от параметра U_0, определяемого влиянием ΔP на его составляющие: $\Delta E_{м.в}$ и $E_д$. Линейная зависимость $\sigma_и - U_0$ вместе с зависимостью $Ø - \Delta P$ позволяют прогнозировать прочностные свойства волокнистых сорбентов на основе ПЭТФ - ПАК по составу сополимера. Эластичность привитого материала может быть предсказана для любого значения ΔP привитой ПАК с помощью корреляций $\delta - \Delta E_{м.в}$ и $\Delta E_{м.в} - \Delta P$. Связь температурных характеристик сорбентов с $\Delta E_{м.в}$ иллюстрируется

прямыми П и I на рис.2в.

С целью проверки общности характера корреляционных зависимостей, рассмотренных выше, были изучены композиционные материалы: волокна полипропилена с привитым полистиролом (ПП–ПС), отличающиеся от ПЭТФ–ПАК химическим строением прививаемого полимера и полимера матрицы, а также композиционные материалы на основе пленок ПЭ с привитыми ПАК и ПАН, отличающиеся не только величиной ΔP, но и способом их получения. Установленные корреляции $\Delta E_{м.в}$ (ΔP, способ прививки) и $\Delta E_{м.в}$ (ΔP) – свойства позволяют прогнозировать поведение ионообменных материалов из сополимеров ПЭТФ–ПАК, ПП–ПС, ПЭ–ПАК в температурно–силовом поле при изменении их состава и способа получения.

3. ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Основные эксперименты проводились с наиболее распространенными крупнотоннажными аморфно–кристаллическими полимерами, относящимися к различным классам: ПЭ, ПЭТФ, ПКА, ПМ–I. При анализе влияния стабилизирующих добавок на механические свойства исходных, несостаренных материалов учитывалась возможность изменения одного ($E_д$), двух ($E_д$, $\Delta E_{м.в}$) и всех трех ($E_д$, $\Delta E_{м.в}$, β) параметров, определяющих прочность полимеров.

Стабилизирующие добавки: фосфористая кислота ФК (используемая в промышленности) и АХ (4,4′–фенилазофениламино–5–метокси–I,2–бензохинон) вводились в ПЭТФ на стадии переэтерификации. Было подтверждено, что АХ является более эффективным термостабилизатором ПЭТФ по сравнению с ФК, что проявляется в большем возрастании $E_д$, в смещении экзоэффекта, связанного с поглощением полимером O_2 воздуха, на кривых ДТА в высокотемпературную область и в снижении концентрации концевых карбоксильных групп в волокне. Различия в прочности неориентированных нитей обусловлены полностью разностью величин $E_д$. Ориентационная вытяжка при 453 К сопровождается значительным и разным по величине для нитей с ФК и АХ возрастанием $\Delta E_{м.в}$ (табл.6). Снижение $\Delta E_{м.в}$, происходящее при введении АХ, перекрывает увеличение $E_д$, обусловленное высокой ингибирующей активностью этой добавки. В результате вытянутые в 5,2 раза нити, содержащие АХ, оказываются заметно менее прочными. Более низкие значения $\Delta E_{м.в}$ для образцов с добавкой АХ подтверждены структурными исследованиями:

Таблица 6

ДПС и энергетические характеристики нитей из стабилизированного ПЭТФ

Стабилизатор	λ	$T_в$, К	σ, ГПа	ε, %	$\sigma(1+\varepsilon)$, ГПа	$E_д$	$U_о$	$\Delta E_{м.в}$	$\int$, кДж/моль.МПа
						кДж/моль			
...	I	-	0,138	530	0,87	191	208	17	0,150
ФК	I	-	0,140	530	0,88	193	210	17	0,150
АХ	I	-	0,157	550	1,02	210	226	16	0,149
-	4,6	293	0,60	8	0,66	191	208	17	0,144
ФК	4,6	293	0,63	8	0,68	193	209	16	0,145
АХ	4,6	293	0,72	8	0,78	210	227	17	0,147
-	5,2	453	1,10	10	1,21	191	250	59	0,147
ФК	5,2	453	1,10	10	1,21	193	250	57	0,147
АХ	5,2	453	1,04	11	1,15	210	240	30	0,147

$T_в$ – температура вытяжки нитей.

более низкими ориентацией макромолекул в аморфных областях и степенью кристалличности и большей диффузионной проницаемостью по отношению к кислороду. Таким образом, показано, что $\Delta E_{м.в}$ может быть основным параметром, определяющим различия в прочности ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, содержащих стабилизаторы. Улучшение ДПС полимеров при стабилизации может быть достигнуто при условии, что снижение $\Delta E_{м.в}$ не превышает возрастания $E_д$. Установлено, что для упрочнения ориентированных ПЭТФ материалов необходимо исключить оказываемое стабилизаторами препятствие к образованию высокоупорядоченных структур полимера путем химического присоединения стабилизатора к макромолекулам ПЭТФ. Например, вследствие существенного возрастания $E_д$ и незначительного снижения $\Delta E_{м.в}$ при внутримолекулярной стабилизации ПЭТФ I,I' – диацетилферроценом достигается увеличение $\sigma(1+\varepsilon)$ на 27%, несмотря на то, что ПЭТФ пленки находятся в высокоориентированном состоянии ($\lambda = 3,4 \times 3,4$).

Максимальное упрочнение ориентированного ПЭТФ было достигнуто нами при химическом присоединении к макромолекулам полимера I% мольн. меламина (2,4,6-триамино-I,3,5-триазина), которое обеспечивало наибольшее диспергирование термостабилизатора в

объеме и в силу этого способствовало максимальному росту $E_д$ и исключало снижение $\Delta E_{м.в}$,($E_д$ = 234 кДж/моль, $\Delta E_{м.в}$ = 69 кДж/моль).

Термостабилизаторы в количествах 0,8% масс. вводили: Н-I бис (4-фениламинофенокси) этиловый эфир – в пленки при их формовании из расплава, а БХ (I,2-бензохинон) – в пленки и волокна диффузионным способом.

Наиболее высокими прочностными характеристиками обладают диффузионно стабилизированные образцы, у которых БХ присоединен к макромолекулам полимера по концевым аминогруппам. Упрочнение ПКА пленок при стабилизации происходит полностью только за счет возрастания $E_д$, т.к. $\Delta E_{м.в}$ и f остаются неизменными. Различия в ДПС пленок и волокон из полимера одного состава обусловлены различиями в $\Delta E_{м.в}$, т.к. значения f для пленок и волокон близки.

В качестве стабилизатора ПМ-I использовали гексафторфосфат кобальтоциния (ГФФК). Зависимость параметров $E_д$, $\Delta E_{м.в}$, Т , а, следовательно, и σ , ε , Е от содержания ГФФК экстремальна с максимумом при 7% масс. Причиной концентрационной зависимости механических свойств пленок ПМ является соответствующая зависимость параметров $E_д$ и $\Delta E_{м.в}$ от концентрации ГФФК, введенной в композицию, т.к. f практически не зависит от введения стабилизирующей добавки. Пленки, содержащие 7% масс. ГФФК, превышают пленки ПМ-I по прочности на 45 МПа, удлинению при разрыве – на 27%, модулю упругости – на 600 МПа и $T_д$ – на 50°.

Аналогичные результаты были получены для пленок ПЭ, стабилизированных различными количествами промышленных стабилизаторов: ионола, диафена НН, "НГ-2246" и фенозана – 30, а также 4,5 -диметокси-I,2-бензохинона и 2,6-ди-трет-бутил-I,4-бензохинондиазида.

4. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

На разных частных примерах продемонстрированы количественные корреляции: U_o или $\Delta E_{м.в}$ – степень сохранения прочности (K_σ) и эластичности (K_ε) полимерных волокон и пленок при воздействии на них адсорбционно-активных жидкостей, тепла, УФ-облучения, кислот и щелочей. Показано, что установленные корреля-

ции носят общий характер и могут быть использованы для прогнозирования влияния жидких сред на ориентированные полимеры, а также их тепло-, свето- и хемостойкости.

4.I. Взаимосвязь снижений энергии межмолекулярных взаимодействий и прочности ориентированных полимеров при воздействии на них химически инактивных жидкостей

Установлен ряд количественных корреляций между относительным понижением истинной прочности и относительным снижением $\Delta E_{м.в}$ в волокнах, пленках, мембранах, находящихся в контакте с адсорбционно-активными жидкостями. Изучено действие воды и водных растворов ПАВ на важнейшие синтетические волокна, а также воздействие горюче-смазочных материалов на технические нити ШП, ПКА, Аримид Т, ПЭТФ, Вниивлон (СВМ). Во всех случаях, рассмотренных в работе, выполняется соотношение Гриффита.

4.2. Прогнозирование устойчивости полимерных материалов к тепловому старению

Сформулирован и экспериментально подтвержден на примере материалов из ПЭТФ и полиамидов разного химического строения новый удобный полуэмпирический способ прогнозирования устойчивоотн к тепловому старению, основанный на количественных корреляциях между степенью сохранения ДПС и параметром U_o, найденными для исходных (нестаренных) материалов. На рис.3 в качестве примера приведены корреляционные зависимости $K_\sigma - U_o$ для материалов из ПЭТФ, различающихся по значениям $E_д$ и $\Delta E_{м.в}$ (вариация значений $E_д$ и $\Delta E_{м.в}$ достигалась различными способами: введением в полимерные цепи внутримолекулярных стабилизаторов и модификаторов; прививкой к макромолекулам ПЭТФ различного количества ПАК; ориентационной вытяжкой ПЭТФ мононитей до разной степени кратности). Для всех материалов $K_\sigma = K_\varepsilon$.

Эти корреляционные зависимости позволяют предсказать K_σ и K_ε, а, следовательно, и остаточные σ и ε любых волокнистых и пленочных материалов из ПЭТФ по известному значению U_o, которое быстро и легко может быть определено из зависимости $\sigma(T)$.

Для проверки общего характера полученных результатов были проведены также исследования теплового старения волокон и пленок

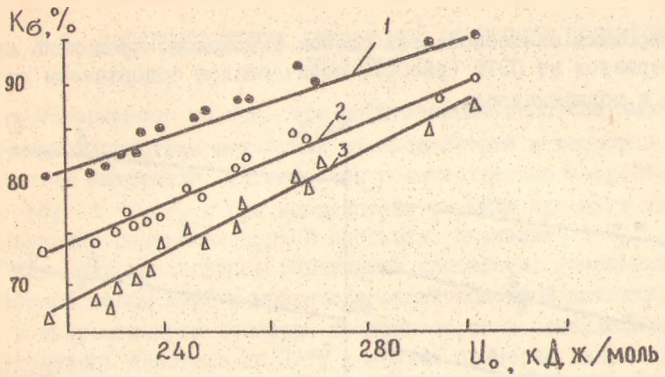


Рис.3. Корреляция между коэффициентом стойкости при тепловом старении и значением U_0 до экспонирования материалов из ПЭТФ: I – 120 ч, 2 – 360 ч, 3 – 480 ч. (T = 423 К, среда – воздух).

из полиамидов различного химического строения. Объектами исследования служили ПКА волокна с различной кратностью вытяжки, а также волокна и пленки из полиметафениленизофталамида и полипарафенилентерефталамида, т.е. полимеры, существенно отличающиеся по химическому строению повторяющегося звена, но содержащие одну и ту же химически нестойкую амидную группировку. Вариация значений U_0 достигалась за счет сильного изменения $\Delta E_{м.в}$ (от 18 до 70 кДж/моль) при практически неизменных значениях параметра $E_д$ (125–129 кДж/моль). Установлено, что значения K_σ и K_ε для всех образцов из ПА хорошо укладываются, как и в случае материалов из ПЭТФ, на единые прямые в координатах $K_\sigma (K_\varepsilon)$ – U_0 для каждого времени выдержки. Поскольку для исследованных образцов $E_д \approx const$, имеют место также линейные зависимости $K_\sigma (K_\varepsilon)$ от $\Delta E_{м.в}$.

4.3. Прогнозирование устойчивости полимерных материалов к действию УФ-облучения

Сложный процесс фотоокислительной деструкции, протекающий в полимерных материалах, может быть в первом приближении, достаточном для практического прогнозирования их фотостойкости, охарактеризован значением параметра U_0. Экспериментальная проверка существования корреляции $K_\sigma (K_\varepsilon) - U_0$, позволяю-

щей прогнозировать светостойкость пленок и волокон, проведена на примере материалов из ПЭТФ (рис.4), отличающихся содержанием стабилизаторов и модификаторов.

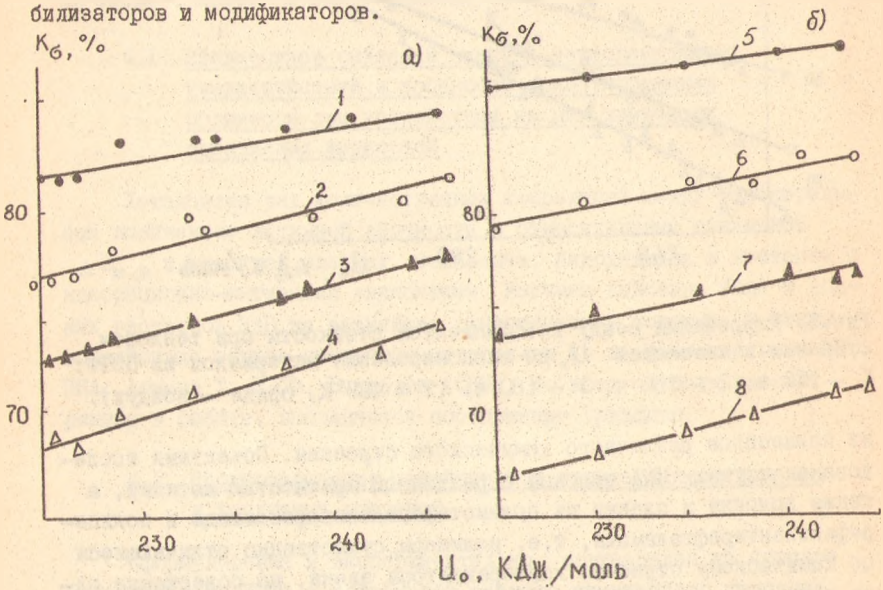


Рис.4. Корреляция между $K_б$ при УФ облучении и параметром U_o для материалов из ПЭТФ до экспонирования: а – экспериментальные, б – расчетные данные; I – 15 ч, 2 – 30 ч, 3 – 45 ч, 4 – 60 ч; 5 – P_cI = 20; 6 – 30; 7 – 40; 8 – 50 кДж/моль.

УФ-облучение проводили в условиях аппарата искусственной погоды АИПСТ. Расчетные данные на рис.4б получены по уравнению:

$$K_б = I - (P_cI)/(U_o - 73), \qquad (5)$$

где I – интенсивность облучения; P_c – коэффициент, зависящий от числа хромофорных групп в полимере. Уравнение (5) следует из уравнения: $\tau = \tau_o \exp(U_o - \beta б - P_cJ)/RT$ с учетом того, что β не зависит от облучения. Экспериментальные и расчетные зависимости $K_б - U_o$ идентичны по своему характеру, что обосновывает правомерность построения экспериментальных линейных корреляций $K_б - U_o$, обладающих силой прогноза.

4.4. Прогнозирование химической стойкости полимерных материалов

Основываясь на том, что диффузионные процессы лимитированы суммарной энергией межцепных взаимодействий в неупорядоченных областях материала, установлены количественные корреляции K_σ (K_ε) – $\Delta E_{м.в}$ при воздействии на ПЭТФ мононити кислот и оснований, обладающие силой прогноза. Вариация $\Delta E_{м.в}$ от 21 до 71 кДж/моль достигалась различными способами: изменениями молекулярной массы ПЭТФ и кратности ориентационной вытяжки, введением в макромолекулы полимера модификаторов и стабилизаторов. Исследовалось действие на ПЭТФ мононити примерно одного диаметра (Ø 50 мк) 50% серной кислоты и 5% гидроокиси натрия. Оба теста K_σ и K_ε приводят к одному результату.

При воздействии H_2SO_4 и NaOH на ПЭТФ экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые K_σ (K_ε) $-\Delta E_{м.в}$. Проверка общности предлагаемого метода была проведена на нитях ПКА, Фенилон, Терлон с диаметром монофиламентов 15–20 мкм. Между коэффициентами стойкости K_σ, K_ε и $\Delta E_{м.в}$ для каждого времени экспонирования существуют также, как и в случае материалов из ПЭТФ, линейные корреляции. Эти корреляции обладают силой прогноза и позволяют производить экспресс оценку воздействия серной кислоты и гидроокиси натрия заданных концентраций при заданной температуре для любых других полимеров из класса полиамидов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что параметр U_o может быть представлен в виде двух компонент: атермической (энергии активации термоокислительной, но не термической, как считалось, деструкции полимера $E_д$) и температурно зависимой (эквивалента энергии межцепного взаимодействия в неупорядоченных областях материала $\Delta E_{м.в}$), представляющей собой долю наиболее прочных межмолекулярных связей, образующихся при переходе от жидкой к твердой фазе полимера и ответственных за его прочность.

2. Впервые сформулирован и обоснован способ предсказания прочностных, упругих и деформационных свойств полимерных пленок и волокон, основанный на установлении количественных корреляций параметров $E_д$ и $\Delta E_{м.в}$, введенных в феноменологическое

уравнение прочности Журкова, от химического строения и состава полимеров. Продемонстрирован новый подход к прогнозированию максимальных прочностных и упругих характеристик волокон и пленок, достижимых химической модификацией промышленных полимеров.

3. Установлены корреляции, позволяющие, зная только длины химических связей и углы между ними, не синтезируя нового полиимида, предсказать значение $\Delta E_{м.в}$ в волокне из него и провести прогноз поведения этого волокна в силовом поле, а, следовательно, "конструировать" макромолекулы для создания волокнистых материалов из полиаримидов с заранее заданным комплексом механических свойств.

4. Рассмотрен механизм упрочняющего действия химических модификаторов, вводимых в макромолекулы ПЭТФ и ПМ-I. Показано, что при химическом модифицировании, за счет увеличения значений $\Delta E_{м.в}$, могут быть повышены прочность и модуль упругости ПЭТФ волокон на 10-20% и пленок ПМ-I - на 30-40% при сохранении достаточной их эластичности. Получены линейные зависимости, σ, ε, E от $\Delta E_{м.в}$, по которым можно прогнозировать свойства материалов из полимеров на основе ПЭТФ и ПМ-I, синтез которых только предполагается осуществить.

5. Продемонстрировано, что предложенный метод оценки $\Delta E_{м.в}$ является эффективным инструментом при исследованиях ионообменных волокон и ионоселективных мембран на основе привитых сополимеров. Впервые для них получены зависимости $\Delta E_{м.в} - \Delta P$, подтверждающие микрогетерогенную структуру этих материалов и объясняющие изменение комплекса их термомеханических и физико-химических свойств в зависимости от привеса ΔP привитых цепей, химического строения основных и привитых макромолекул, способа прививки. Регулируя величину ΔP и способ прививки, основываясь на зависимостях $\Delta E_{м.в} - \Delta P$ и $\Delta E_{м.в}$ - свойства, можно получать материалы с регулируемым сочетанием обменных и механических свойств.

6. Показано, что суммарное действие стабилизирующих добавок на механические свойства ориентированных полимеров определяется соотношением изменяющихся при стабилизации параметров $E_д$, $\Delta E_{м.в}$, β и может быть оценено количественно по уравнению Журкова, уточненному для полимеров.

7. Разработаны методики ускоренного, нетрудоемкого и точного определения параметров U_o и $E_д$, обеспечивающие построение корреляционных зависимостей $\Delta E_{м.в}$ - свойства или U_o - свойства

с целью прогнозирования механических свойств пленок и волокон в условиях воздействия различных факторов внешней среды. Развита методика определения параметра U_o полимеров в химических инактивных жидкостях.

8. Сопоставлено относительное снижение прочности с относительным понижением $\Delta E_{м.в}$ при воздействии воды, водных растворов ПАВ, горюче-смазочных материалов на волокна, технические нити, пленки, мембраны и показана выполнимость уравнения Гриффита.

9. Сформулирован и проиллюстрирован на конкретных экспериментальных примерах новый методический подход к полуэмпирическому прогнозированию устойчивости полимерных материалов против теплового старения. УФ-облучения и действия химических реагентов, основанный на корреляционных зависимостях коэффициентов стойкости K_σ и K_ε от величины U_o или $\Delta E_{м.в}$. Подход исключает длительные эксперименты по эмпирической оценке степени сохранения свойств K_σ и K_ε при воздействии указанных факторов внешней среды и позволяет проводить направленную химическую и физическую модификацию пленок и волокон для получения материалов с требуемой тепло-, свето- и хемостойкостью.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

I. Котон М.М., Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. К вопросу о прочности полипиромеллитимидов и некоторых других волокнообразующих полимеров // Докл.АН СССР. – 1976. – Т.230, № 5. – С.1110–1113.

2. Веттегрень В.И., Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я., Котон М.М. Прочность макромолекул полигетероариленов, содержащих имидный цикл в основной цепи // Докл.АН СССР. – 1976. – Т.230, № 6. – С.1343–1346.

3. Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Сидорович А.В., Милевская И.С., Баклагина Ю.Г., Котон М.М.. Взаимосвязь химического строения, структуры и механических свойств ориентированных полиариленимидов // Докл.АН СССР. – 1977. – Т.236, № 1. – С.127–130.

4. Коржавин Л.Н., Прокопчук Н.Р., Флоринский Ф.С., Жукова Т.И., Дубнова А.М., Френкель С.Я. О взаимосвязи химического строения с энергией активации процесса разрушения ориентирован-

ных полиариленимидов // Высокомолек.соед. – 1978. – Т.20Б, № 2. – С.136–139.

5. Прокопчук Н.Р. О соотношении энергий активации процессов механо– и термодеструкции полиимидов ароматического строения // ВесцІ АН БССР. Сер.хІм.навук. – 1980. – № 4. – С.57–60.

6. Прокопчук Н.Р. Исследование термической и термоокислительной деструкции полиимида ПМ методом дериватографии // ВесцІ АН БССР. Сер.хІм.навук. – 1980. – № 5. – С.62–68.

7. Прокопчук Н.Р. О температурной зависимости прочности волокно– и пленкообразующих полимеров// ВесцІ АН БССР. Сер.фІз.–тэхн.навук. – 1981. – № 4. – С.62–66.

8. Прокопчук Н.Р., Батура Л.Н., Богданович И.А. Кинетика термо– и механодеструкции полиэтилентерефталата // ВесцІ АН БССР. Сер.хІм.навук. – 1982. – № 2. – С.46–50.

9. Прокопчук Н.Р. Метод изучения межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе полимерных материалов // Докл.АН БССР. – 1982. – Т.26, № 11. – С.1020–1023.

10. Прокопчук Н.Р. Корреляция химического строения, геометрии макромолекул и межмолекулярного взаимодействия в ориентированных полиаримидах // Докл.АН БССР. – 1982. – Т.26, № 9. – С.815–818.

11. Прокопчук Н.Р. Корреляция энергии межмолекулярного взаимодействия и механических свойств ориентированных полиимидов // ВесцІ АН БССР. Сер.фІз. – тэхн.навук. – 1982. – № 3. – С.30–36.

12. Прокопчук Н.Р. Корреляция энергии межмолекулярного взаимодействия и жесткости макромолекул с температурами стеклования и плавления полиаримидов // Докл.АН БССР. – 1982. – Т.26, № 8. – С.723–726.

13. Прокопчук Н.Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии // Пласт. массы. – 1983. – № 10. – С.24–25.

14. Прокопчук Н.Р. О температурной зависимости энергии активации механического разрушения полимерных материалов // Проблемы прочности. – 1984. – № 10. – С.46–50.

15. Прокопчук Н.Р. Изменение энергии межмолекулярного взаимодействия в полиэтилентерефталате при его ориентированной вытяжке // Высокомолек.соед. – 1984. – Т.26Б, № 5. – С.333–336.

16. Прокопчук Н.Р. Предельные механические свойства волокон из модифицированного полиэтилентерефталата // ВесцІ АН БССР. Сер.хІм.навук. – 1984. – № 6. – С.107–109.

I7. Прокопчук Н.Р. Влияние молекулярной массы на межмолекулярное взаимодействие в полиэтилентерефталатных волокнах // ВесцІ АН БССР. Сер.фІз.-тэхн.навук. – I984. – № 4. – С.37–40.

I8. Прокопчук Н.Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // ВесцІ АН БССР. Сер.хІм.навук. – I984. – № 4. – С.II9–I2I.

I9. Прокопчук Н.Р. О механизме механического разрушения полимерных пленок и волокон // Докл.АН БССР. – I983. – Т.27, № 9. – С.828–830.

20. Прокопчук Н.Р. Взаимосвязь энергий активации механо– и термодеструкции полимерных материалов в воздушной и инертной газовой средах. – Минск, I985. – Деп. – ВИНИТИ II.05.85, № 3I6I–85.

2I. Прокопчук Н.Р., Мартинович В.И., Осипенко И.Ф. Межмолекулярное взаимодействие в волокнах полиэтилентерефталата, модифицированного привитой полиакриловой кислотой // Докл.АН БССР. – I983. – Т.27, № 3. – С.248–250.

22. Прокопчук Н.Р., Шункевич А.А., Попова О.П., Солдатов В.С. Межмолекулярное взаимодействие в волокнах полипропилена с привитым полистиролом // ВесцІ АН БССР. Сер.хІм.навук. – I984. – № 3. – С. I04–I06.

23. Шункевич А.А., Прокопчук Н.Р., Попова О.П. Термические свойства волокон полипропилена с привитым полистиролом и сильноосновных анионитов на их основе // Журн.прикл.химии. – I984. – Т. 57, № I0. – С.2306–23I0.

24. Попова О.П., Шункевич А.А., Прокопчук Н.Р., Белоцерковская Т.Н. Механические и термомеханические свойства высокоосновных анионообменных волокон на основе полипропилена с привитым полистиролом // Хим.волокна. – I985. – № 4. – С.28–30.

25. Krul L.P., Matusevich Ju.I., Prokopchuk N.R. Mechanical Properties of Graft Copolymers of Polyethylene and Acrilonitrile obtained by inhibited graft polymerization method // J.Polym.Sci. Polym. Lett. Ed.- 1984.- Vol.22, N10.-P.611-615.

26. Polykarpov A.P., Prokopchuk N.R., Osipenko I.F., Krul L.P. Intermolecular Interaction Energy and Mechanical Properties of Graft Copolymers of Polyethylene and Acrylic Acid // J.Polymer. Sci.: Polymer Letters Ed., 1984.- Vol.22 - P.153-158.

27. Krul L.P., Matusevich Ju.I., Prokopchuk N.R. Mechanical Properties of Graft Copolymers of Polyethylene and Acrilonitrile obtained by inhibited graft polymerization method // J.Polym.Sci.: Polym. Lett. Ed.- 1984.- Vol.22, N10.-P.611-615.

28. Прокопчук Н.Р., Матусевич Ю.И., Круль Л.П., Поликарпов А.П. Влияние антиоксидантов на механические свойства волокон из полиэтилентерефталата // Изв.вузов. Химия и хим.технология. – 1985. – Т.28, № 2. – С.89–93.

29. Прокопчук Н.Р., Чехович Л.П., Артамонов В.А., Солдатов В.С. Влияние ориентационной вытяжки на межмолекулярное взаимодействие в пористых полиамидных мембранах // ВесцІ АН БССР. Сер. хІм.навук. – 1984. – № 2. – С.81–85.

30. Воложин А.И., Якимцова Л.Б., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Паушкин Я.М. Модификация поли(4,4 -дифенилоксид)пиромеллитимида N,N' -бис-имидами ненасыщенных циклических дикарбоновых кислот // Докл.АН СССР. – 1984. – Т.278, № 1. – С.139–141.

31. Матусевич Ю.И., Круль Л.П., Прокопчук Н.Р. Разрушение термостабилизированного полиэтилена при механическом нагружении // Докл.АН БССР. – 1986. – Т.30, № 1. – С.70–72.

32. Прокопчук Н.Р., Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Поликарпов А.П. Упрочнение полиэтилена при стабилизации 2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинондиазидом // Пласт.массы. – 1985. – № 12. – С.39–40.

33. Прокопчук Н.Р., Бондарева О.М., Лопатик Д.В., Шингель И.А., Осипенко И.Ф. Упрочнение волокон из полиэтилентерефталата внутримолекулярной стабилизацией полимера // Высокомолек.соед. – 1985. – Т.27А, № 12. – С.2605–2610.

34. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В. Влияние снижения межмолекулярного взаимодействия при контакте синтетических волокон с водой на их прочность // Хим.волокна. – 1985. – № 3. – С.44–46.

35. Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Прокопчук Н.Р. Упрочнение ориентированного поликапроамида при диффузионной стабилизации // Докл.АН БССР. – 1985. – Т.29, № 1. – С.66–68.

36. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В. Влияние водных растворов моющих средств на межмолекулярное взаимодействие в синтетических волокнах и их прочность // Хим.волокна. – 1986. – № 3. – С.36–37.

37. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В. Способ прогнозирования устойчивости полимерных материалов к тепловому старению // Докл. АН БССР. – 1987. – Т.31, № 2. – С.157–159.

38. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В. Способ предсказания светостойкости полимерных материалов // Докл.АН БССР. – 1987. –Т. 31, № 4. – С.332–335.

39. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В., Уголев И.И., Шингель И.А.

Потапович А.К. Исследование изменения межмолекулярных взаимодействий при ориентационной вытяжке ПЭТФ методами ЭПР- и ИК-спектроскопии // Журн.прикл.спектроскопии. - 1987. - Т.46, № 6. - С.984-987.

40. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В. Прогнозирование устойчивости материалов из полиэтилентерефталата к воздействию тепла и света // Высокомолек.соед. - 1987. - Т.29А, № 10. - С. 2149-2154.

41. Осмоловская Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Воложин А.И. Фотодеструкция пленок из полиэтилентерефталата, модифицированного 1,1' -диацетилферроценом // Пласт.массы. - 1986. - № 12. - С.47.

42. Прокопчук Н.Р., Барченко С.В. Метод прогнозирования хемостойкости полимерных материалов // Докл.АН БССР. - 1987. - Т. 31, № 10. - С.909-911.

43. Прокопчук Н.Р. О корреляции между теплотой размягчения и энергией межцепных взаимодействий в полимерах // Высокомолек. соед. - 1988. - Т. 30Б, № 3. - С. 169-172.

44. Prokopchuk N.R., Matusevich Ju.I., Krul L.P. Stabilised polyethylenetherephtalate strength //J.Polym.Sci.:Polym.Lett.Ed. -1987.- Vol.25, N12.-P.503-507.

45. А.с.484752 СССР, МКИ[2] С08 G 17/14. Способ получения модифицированного полиэтилентерефталата / А.И.Воложин, Л.Ю.Анищенко, Н.Р.Прокопчук, Я.М.Паушкин, Э.М.Айзенштейн, Л.П.Репина, К.А.Богданов, В.А.Левданский, П.Н.Зернов (СССР).

46. А.с.1066203 СССР, МКИ[3] С08 G 79/80. Полиимидная композиция/ А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, И.И.Глоба, А.П.Солнцев, Н.Р.Прокопчук, И.И.Богомолов, В.И.Гилевский, Т.В.Иванова (СССР) ДСП.

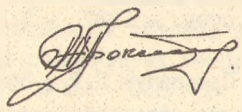
47. А.с.1141732 СССР, МКИ[3] С07 F 5/04. п-2-нафтиламино-фенил-о-фениленборат в качестве термостабилизатора полиэтилентерефталата / В.И.Грачек, С.Ф.Наумова, Г.Р.Мотолько, О.М.Бондарева, Д.Б.Лопатик, Н.Р.Прокопчук, И.Ф.Осипенко (СССР) ДСП.

48. А.с.765413 СССР, МКИ[2] D01 F 6/74. Способ получения полиимидных волокон / М.М.Котон, Ф.С.Флоринский, С.Я.Френкель, Л.Н.Коржавин, Т.П.Пушкина, Н.Р.Прокопчук (СССР). Получены: пат. 2025311, Англия; пат. 2433062, Франция; пат. 1147596, Япония.

49. А.с.1153527 СССР, МКИ[3] С08 J 5/18. Способ получения полиимидной пленки / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук,

И.Ф.Алимов, Р.Г.Жбанков (СССР) ДСП.

50. А.с.1014841 СССР, МКИ[2] С08 G 63/46. Способ получения полиэтилентерефталата / И.Ф.Осипенко, Г.Л.Цвилик, Л.И.Мишкина, Н.Р.Прокопчук, В А.Левданский (СССР).



Подписано в печать 27.02.89. ДСП Формат 60x84,1/16.
Бумага типографская № 1. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,86 Учет. изд. л. 2.0
Тираж 100 экз. Зак. № 5 Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте ЦНБ АН БССР. 220601 , Минск , ул. Сурганова, 15.

Дзяржаўная бібліятэка БССР імя У. І. Леніна