

УДК 541.64:539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНО- И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Зависимость прочности полимеров от температуры $\sigma(T)$ в последнее время привлекает все большее внимание исследователей [1—3]. В работе [1] на этой зависимости волокна Аримид замечен излом в точке релаксационного перехода (140 °C) и сделан вывод, что в процесс разрушения, кроме энергии химических связей, значительный вклад вносит энергия межмолекулярного взаимодействия. Авторы работы [2], исследуя ряд полигетероариленов, содержащих бензимидазольные и бензоксазольные звенья, независимо от [1] получили на некоторых зависимостях $\sigma(T)$ по одному излому и пришли к выводу, сформулированному ранее в [4—7]: величина энергии активации процесса механического разрушения U_0 является функцией энергий не только химических, но и межмолекулярных связей. В то же время в [3] излагается пока все еще общепринятая и не соответствующая действительности точка зрения, согласно которой целый ряд релаксационных переходов, существующих в пределах стеклообразного состояния полимеров, при испытаниях на растяжение не оказывает влияния на зависимость $\sigma(T)$. Авторами [3] обнаружено, что релаксационно-чувствительным является параметр относительной разности пределов вынужденной эластичности полимеров при его деформации в поверхностно-активной среде и на воздухе.

В связи с этим возникла необходимость доказать, что как для гибко-, так и для жесткоцепных полимеров зависимость $\sigma(T)$, снятая на воздухе с помощью стандартной разрывной машины с крио-термокамерой, дает возможность не только точно фиксировать температурное положение всех имеющихся в полимере релаксационных переходов, но и рассчитывать энергию активации (E) соответствующих процессов, а также оценивать энергию межмолекулярных взаимодействий в полимере в различных температурных интервалах. Основными теоретическими предпосылками для этого служили как результаты работы [8], так и [9], в которой были доказаны релаксационная природа параметра $d\epsilon/dT$ и возможность изучения релаксационных переходов в полимерах термомеханическим методом в режимах термомеханических испытаний и изотермического нагрева. Общеизвестна также релаксационная природа параметра dE/dT . Поскольку прочность σ , модуль упругости E и деформация ϵ взаимосвязаны отношением $E = d\sigma/d\epsilon$, то вполне очевидно, что и параметр $d\sigma/dT$ должен иметь релаксационную природу, а зависимость $\sigma(T)$ — быть чувствительной ко всем релаксационным переходам. Такой же вывод можно сделать, если принять во внимание, что параметр U_0 является интегральной величиной энергий химических связей ($E_{\text{х.св}}$) и межмолекулярных взаимодействий ($\Sigma E_{\text{м.вз}}$) [2, 4—7]. Так как в точке релаксационного перехода меняется характер молекулярно-

го движения (следовательно, $\Sigma E_{м.вз}$), то при данной температуре должно происходить изменение параметра U_0 (наклон линии $\sigma(T)$). Это означает, что при температуре соответствующего релаксационного перехода на линии $\sigma(T)$ должен наблюдаться излом.

Объектом исследования служили двухосно-ориентированные промышленные пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиимида (ПМ) толщиной 40 мкм. Выбор этих полимеров был обусловлен следующими причинами.

1. ПЭТФ и ПМ значительно различаются как по гибкости изолированных цепей, так и по характеру, интенсивности межмолекулярных взаимодействий. Эти два полимера по названным признакам характеризуют большинство пленко- и волокнообразующих полимеров, имеющих практическое значение.

2. ПЭТФ и ПМ достаточно хорошо изучены с точки зрения температурного положения релаксационных переходов и их энергии активации методами ЯМР, диэлектрических и механических потерь, ультразвуковой спектроскопии, что дало возможность сопоставить полученные в настоящей работе результаты с литературными данными.

Испытания проводились на приборе УМИВ-3 в интервале температур $-120-450^\circ\text{C}$. Скорость деформирования 0,5—5 мм/мин, зажимная длина образца 25 мм, ширина 0,5 мм, среда — воздух. Каждое значение σ является средним арифметическим 10 измерений и отнесено к предразрывному сечению. Погрешность измерения прочности не превышала 5%, погрешность регулирования температуры при термостатировании $\pm 2^\circ$.

Значения параметра U_0 находились из уравнения С. Н. Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma)/RT], \quad (1)$$

где τ — долговечность материала; τ_0 — постоянная, совпадающая с периодом колебаний атомов в твердых телах, равная 10^{-13} с; γ — структурно-чувствительный коэффициент; σ — постоянное напряжение; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура испытания.

Определение U_0 проводилось из зависимости $\sigma(T)$, полученной в условиях стандартных испытаний пленок на разрывной машине. Возможность определения U_0 полимеров в широком интервале температур с помощью динамометра при испытаниях с постоянной скоростью деформирования показана ранее [10, 11]. Основное выражение для расчета U_0 из зависимости $\sigma(T)$ было найдено из уравнения (1). Решив (1) относительно σ , имеем

$$\sigma = U_0/\gamma - RT/\gamma \ln(\tau/\tau_0). \quad (2)$$

При условии, что $\tau = \text{const}$, выражение (2) есть уравнение прямой. Положив, что $\sigma = 0$, получим

$$U_0 = RT_0 \ln(\tau/\tau_0),$$

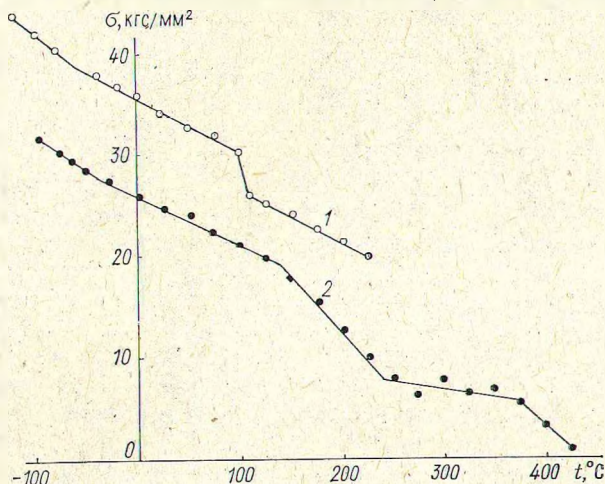
где T_0 — температура, соответствующая линейной экстраполяцией $\sigma(T)$ к $\sigma = 0$.

Время деформации образца до разрушения t задавалось таким, чтобы эффективная долговечность всех образцов τ была постоянной и равной 1 с. Для этого использовалось уравнение, связывающее τ и t , предложенное в [11]:

$$\tau = 3,7 \cdot 10^{-2} [T/(T_0 - T)] t,$$

где T — температура середины интервала, в котором определяется U_0 .

Результаты исследования представлены на рисунке. Как видно из рисунка, с помощью зависимости $\sigma(T)$ ПЭТФ выявляются все три имеющихся в исследуемом интервале температур релаксационных перехода: γ -переход, -60°C , $E=54-41=13$ (ккал/моль); β -переход, 100°C , $E=54-26=28$ (ккал/моль) и α -переход, 110°C , $E=51-26=25$ (ккал/моль). Литературные данные: γ -переход, -60°C , $E=15$ ккал/моль [13]; β -переход вблизи 100°C , $E\sim 30$ ккал/моль [14]; α -переход, $110-120^\circ\text{C}$, $E=26$ ккал/моль [15]. Столь же информативной является и температурная зависимость прочности ПМ. В интервале



Зависимость прочности от температуры ПЭТФ (1) и ПМ (2)

$-100-400^\circ\text{C}$ фиксируется четыре релаксационных перехода: РП₁ ($t=-45^\circ\text{C}$, $E=49-37=12$ (ккал/моль)). В литературе [16] этот переход, связанный с наличием абсорбированной влаги, охарактеризован $t=-40^\circ\text{C}$, $E=11$ ккал/моль. РП₂ ($t=140^\circ\text{C}$, $E=49-34=15$ (ккал/моль)) обусловлен возникновением подвижности недоимидизованных полиамидокислотных звеньев, имеет, по данным [16], $t=140^\circ\text{C}$, $E=19$ ккал/моль. РП₃ ($t=240^\circ\text{C}$, $E=64-34=30$ ккал/моль), вызван доимидизацией незациклизованных звеньев полиамидокислоты, по данным [9, 17], наблюдается при $200-250^\circ\text{C}$ и с $E=25-30$ ккал/моль. РП₄ ($t=380^\circ\text{C}$, $E=64-42=22$ ккал/моль), переход в высокоэластическое состояние происходит, согласно [9], при $380-400^\circ\text{C}$ с $E=25$ ккал/моль. Таким образом, для ПЭТФ и ПМ температурные положения и энергии активации релаксационных переходов, найденные с помощью зависимости $\sigma(T)$, хорошо соответствуют литературным данным, полученным динамическими и квазистатическими методами.

Кроме того, результаты настоящей работы показывают, что U_0 является интегральной величиной, характеризующей сложный и многоступенчатый процесс:

$$U_0 = E_{\text{х.св}} + \Sigma E_{\text{м.вз.}}$$

Поскольку $\Sigma E_{\text{м.вз}}$ будет изменяться при переходе от одного температурного интервала к другому, U_0 также будет ступенчато меняться в точках релаксационных переходов, несмотря на то что с полимером не будет происходить никаких химических превращений ($E_{\text{х.св}} = \text{const}$). Так как в общем U_0 является функцией температуры ($U_0 = \text{const}$ в температурных интервалах между двумя релаксационными переходами),

необходимо всегда, приводя данные по энергии активации механического разрушения, указывать также температурный интервал, для которого они получены. При оценке параметров U_0 и γ прочность необходимо рассчитывать исходя из предразрывного сечения: $\sigma = \sigma_0(1 + \epsilon)$. Тогда данные по U_0 , получаемые из зависимости $\sigma(T)$, будут хорошо совпадать с данными, полученными на приборе для измерения долговечности материалов с устройством «улитка», поддерживающим постоянное напряжение в образце во время испытания за счет уменьшения силы по мере удлинения: $F = F_0 / (1 + \epsilon)$. Так, например, в литературе для ПЭТФ приводятся следующие значения U_0 : из зависимости долговечности от напряжения — 53 ккал/моль [12], а из зависимости $\sigma_0(T)$ — 35 ккал/моль [2]. В настоящей работе из температурной зависимости $\sigma_0(1 + \epsilon)$ для интервала $-60-100^\circ\text{C}$ $U_0 = 54$ ккал/моль. Энергия активации термоокислительного разложения ПЭТФ ($E_{\text{терм}}$) равна 48 ккал/моль, поэтому необходимо признать более достоверными данные [12] и настоящей работы. Так как $E_{\text{терм}}$ определяется при температурах, когда многие полимеры (в том числе ПЭТФ и ПМ) представляют собой перегретый расплав, т. е. когда межмолекулярные взаимодействия практически отсутствуют, то ее можно считать функцией только $E_{\text{х.св}}$. Из этого следует, что разница значений U_0 и $E_{\text{терм}}$ будет давать $\Sigma E_{\text{м.вз}}$. Тогда, сопоставляя U_0 и $E_{\text{терм}}$, можно судить о величине $\Sigma E_{\text{м.вз}}$ в любом температурном интервале. В качестве примера рассмотрим величины $\Sigma E_{\text{м.вз}}$ для ПЭТФ и ПМ при комнатной температуре и при температурах, соответствующих высокоэластическому состоянию ПЭТФ и ПМ. Для ПЭТФ $\Sigma E_{\text{м.вз}} (20^\circ\text{C}) = 54 - 48 = 6$ (ккал/моль), а при $t > 110^\circ\text{C}$ $E = 51 - 48 = 3$ (ккал/моль). Для ПМ $\Sigma E_{\text{м.вз}} (20^\circ\text{C}) = 49 - 35 = 14$ (ккал/моль), а при $t > 380^\circ\text{C}$ $E = 42 - 35 = 7$ (ккал/моль). Обращают на себя внимание высокие значения $\Sigma E_{\text{м.вз}}$ у ПМ как при 20°C , так и при $t > t_{\text{ст}}$. Поэтому ПМ, будучи в высокоэластическом состоянии, остается жестким и высоковязким, а регистрация $t_{\text{ст}}$ ПМ некоторыми методами затруднена.

Таким образом, прочность полимеров обусловлена интегральной величиной энергий химических и межмолекулярных связей. При этом вклад межмолекулярных связей должен возрастать при переходе от пластифицированных и изотропных образцов к непластифицированным и ориентированным и особенно при переходе от гибко- к жесткоцепным полимерам. Например, при 20°C для ПЭТФ $E_{\text{х.св}}/\Sigma E_{\text{м.вз}} = 48/6$, а для ПМ $E_{\text{х.св}}/\Sigma E_{\text{м.вз}} = 35/14$. Результаты настоящей работы также показывают, что тщательное снятие температурной зависимости прочности на разрывной машине с крио-термокамерой представляет собой информативный метод исследования полимеров, отличающийся простотой аппаратурного оформления.

Summary

The new method to estimate the activation energies of relaxation transitions and energies of intermolecular interactions in polymers via a temperature dependence of strength is proposed. It is shown that the activation energy of mechanical destruction process is determined as the sum of energies of chemical and intermolecular bonds.

Литература

1. Сорокин В. Е. и др. Связь между релаксационными переходами в арииде T и его прочностными свойствами.— Химические волокна, 1979, № 4, с. 40—41.
2. Галь А. Э. и др. Влияние межмолекулярного взаимодействия на прочностные характеристики полигетероариленов.— Высокомолек. соед., 1979, сер. А, т. 21, № 10, с. 2241—2247.

3. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. Влияние релаксационных переходов на изменение механических свойств при растяжении полимеров ниже температуры стеклования.—Высокомолек. соед., 1979, сер. Б, т. 21, № 11, с. 804.
4. 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.
5. Коржавин Л. Н. и др. О взаимосвязи химического строения с энергией активации процесса разрушения ориентированных полиариленимидов.—Высокомолек. соед., 1978, сер. Б, т. 20, № 2, с. 136—139.
6. Прокопчук Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термомеханических свойств ориентированных полиариленимидов: Автореф. канд. дис.—Л., 1977.—16 с.
7. Воложин А. И. и др. Термомеханические свойства ориентированных цикло-алифатических полиимидов.—Высокомолек. соед., 1979, сер. А, т. 21, № 12, с. 2779—2783.
8. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Влияние молекулярной подвижности, вида напряженного состояния, ориентации и пластификации на зависимость механических свойств линейных полимеров от температуры.—Механика полимеров, 1971, № 1, с. 30—35.
9. Прокопчук Н. Р. и др. Изучение релаксационных явлений в полимерах термомеханическим методом.—Высокомолек. соед., 1977, сер. А, т. 19, № 7, с. 1605—1614.
10. Папков С. П. Зависимость разрывной прочности химических волокон от температуры.—Химические волокна, 1965, № 4, с. 52—56.
11. Савицкий А. В., Мальчевский В. А., Санфирова Т. П., Зосин Л. П. Температурная зависимость прочности полимеров.—Высокомолек. соед., 1974, сер. А, т. 16, № 9, с. 2130—2135.
12. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел.—М.: Наука, 1974.—560 с.
13. Argemíades C. D., Baer E. Structural Origin of the Cryogenic Relaxations in Poly-(ethylene Terephthalate).—J. Polym. Sci., 1971, A-2, vol. 9, N 8, p. 1345—1369.
14. Митченко Ю. И., Грибанов С. А., Дьячков А. Н., Айзенштейн Э. М. Молекулярные превращения аморфного неориентированного полиэтилентерефталата при термическом воздействии.—Высокомолек. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 7, с. 1497—1503.
15. Федотов В. Д., Қадиевский Г. М. Ядерная магнитная релаксация и молекулярная подвижность в полиэтилентерефталате.—Высокомолек. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 7, с. 1565—1574.
16. Лушейкин Г. А., Грингут Б. С. Релаксационные явления в полипиромеллитимидной пленке.—Высокомолек. соед., 1972, сер. Б, т. 14, № 1, с. 53—56.
17. Смирнова В. Е. и др. Изменение механических свойств полнамидокислот при температурной циклизации.—Высокомолек. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 10, с. 2210—2216.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
30.10.80