

4. Нысенко Н. Т., Генель С. В. Пластификация цельной древесины.— М.— Л.: Гослесбумиздат, 1958.— 248 с.

5. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. проф. Е. Б. Тростянской.— М.: Химия, 1980.— 240 с.

6. Савицкий В. Н., Купчинов Б. И., Асташин В. Я. К вопросу создания машиностроительных материалов на основе уплотненной древесины и кремнийорганических соединений.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, № 1, с. 57—60.

7. Фотиева А. А., Мочалова В. В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии.— Неорганическая химия, т. XIII, № 12, 1968, с. 40—43.

8. Соловьева Л. В., Рафальский Н. Г., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н. Термогравиметрическое исследование термораспада оксипроизводных целлюлозы.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, № 6, с. 22—25.

9. Тейшельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров.— М.: Наука, 1979.— 236 с.

Институт механики металлополимерных систем
АН БССР

Поступила в редакцию
13.07.81

УДК 541.6.678:539.32

Н. Р. ПРОКОПЧУК

КОРРЕЛЯЦИЯ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИИМИДОВ

В настоящее время полимерные материалы являются незаменимыми при решении ряда научно-технических задач, однако наука о прочности полимеров находится в начальной стадии развития [1]. Влияние межмолекулярного взаимодействия на механические свойства полимеров является общепризнанным [1—4]. Известно [1—2], что с увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) возрастают прочность (σ), модуль Юнга (E) и снижается эластичность (ϵ). Однако до сих пор попытки связать количественно $E_{м.в}$ с механическими свойствами не приводили к установлению соответствующих корреляций [1—4], очевидно, потому, что не существовало надежного экспериментального метода оценки $E_{м.в}$ в аморфных областях полимерных тел. Механические свойства полимеров определяются структурой и свойствами их аморфных областей, а $E_{м.в}$ были рассчитаны (да и то лишь с использованием ряда допущений) только для соответствующих кристаллов [2, 3]. Для полиимидов (ПИ), на основе которых получены термостойкие высокопрочные и высокомодульные волокна [5], сведения о $E_{м.в}$ даже для кристаллических участков в литературе отсутствуют. Исключение составляет недавно опубликованная работа [6], в которой только для одного ПИ проведен полуэмпирический квантово-химический расчет $E_{м.в}$ в кристаллической решетке.

Автором настоящей работы разработан достаточно точный и сравнительно нетрудоемкий экспериментальный метод количественной оценки $E_{м.в}$ в аморфных областях пленко- и волокнообразующих полимеров [7, 8], основанный на сопоставлении энергий активации процессов механического разрушения (U_0) и термической деструкции ($E_{дес}$) по формуле

$$E_{м.в} = U_0 - E_{дес}$$

Величина $E_{м.в}$, определяемая по этому методу, представляет собой разницу энергий взаимодействия между макромолекулами, находящимися в стеклообразном состоянии (например, при 20 °С), и в состоянии перегретого расплава, т. е. ту (основную) долю межцепного взаимодействия, от которой зависят фундаментальные характеристики полимера: σ , E , ϵ , температуры стеклования и плавления, растворимость,

набухаемость, коэффициент диффузии и т. п. В связи с этим впервые стала возможной количественная оценка влияния $E_{м. в}$ на механические свойства пленок и волокон. В качестве объектов исследования особый интерес представляли высокопрочные и высокомодульные ПИ волокна, обладающие повышенными значениями $E_{м. в}$.

Экспериментальная часть. Для унификации испытаний при определении механических свойств был стандартизован процесс изготовления образцов таким образом, чтобы надмолекулярная структура волокон из ПИ разного химического строения (таблица) была по возможности одинаковой:

использование прядильных растворов с примерно одинаковой характеристической вязкостью, достигаемой специально в процессе синтеза;

формование моноволокон $\varnothing 40-50$ мкм проводили в ваннах постоянного химического состава;

кратность пластификационной вытяжки задавалась максимально возможной, что обеспечивало одинаковую ориентацию макромолекул в волокне.

Условия получения ПИ волокон более подробно описаны в [5]. Механические свойства волокон при 20°C определялись на приборе УМИВ-3. Зажимная длина образцов 25 мм, скорость деформирования 5 мм/мин. Погрешность определения нагрузки и деформации на приборе не превышала 2—3%. Приводимые в работе значения σ , E , ϵ являются средними арифметическими 10 измерений. Методика определения параметра U_0 детально описана в работе [8]. Расчет $E_{дес}$ проводился методом Райха — Фуосса [9, 10], дающим для данного класса полимеров значения $E_{дес}$, совпадающие со значениями, получаемыми изотермическим методом. Термогравиметрические (ТГ) кривые снимались на дериватографе фирмы «МОМ» типа ОД-103. Скорость подъема температуры $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Навески образцов волокон составляли 100 мг. Максимальная ошибка измерений массы и температуры не более 1%. Математическая обработка ТГ кривых проводилась на ЭВМ. Программа обработки экспериментальных данных была составлена на алгоритмическом языке Фортран для ЭВМ серии ЕС. Алгоритм программы включает следующие операции.

1. Ввод исходной информации — массивов значений масс и температур, определенных по ТГ кривым, и заданного числа точек.

2. Определение скоростей деструкции с помощью подпрограммы «Дифференцирование функции, заданной таблицей в равноотстоящих точках».

3. Нахождение значений массы W_m , температуры T_m и скорости реакции разложения R_m , соответствующих точке перегиба на ТГ кривой.

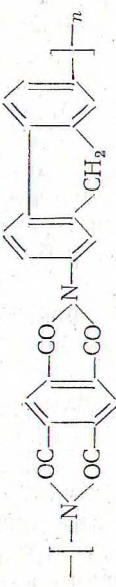
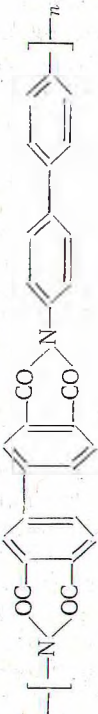
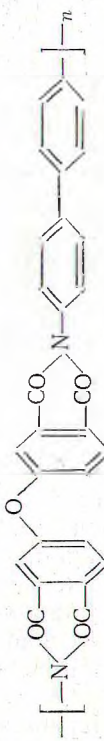
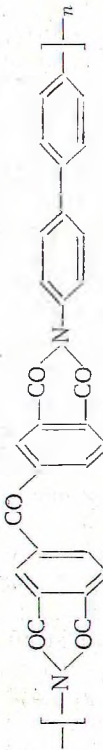
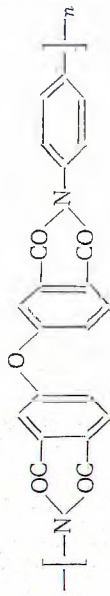
4. Вычисление коэффициента $W_m/(R_m T_m^2)$.

5. Вывод значений $\lg R$ и $(W_m/R_m T_m^2) \lg W - 1/2, 3T$.

Длительность расчета по этой программе пяти ТГ кривых составляет около 2 мин машинного времени. С помощью описанной программы удалось добиться высокой точности расчета (± 1 ккал/моль) эффективной энергии активации $E_{дес}$, так как операция № 2 алгоритма программы позволила преодолеть трудности графического определения R , связанные с необходимостью проведения касательных к крутым участкам ТГ кривой.

Результаты и их обсуждение. Полученные данные сведены в таблицу. Как из нее следует, с изменением химического строения ПИ $E_{м. в}$ меняется с 8 до 46 ккал/моль, σ — с 39 до 210 кгс/мм², E — с 1290 до 13000 кгс/мм², ϵ — с 8 до 1,6% и плотность волокон ρ — с 1,40 до 1,51 г/см³. В то же время $E_{дес}$, характеризующая прочность изолированных макромолекул ПИ, остается практически неизменной, равной в среднем 32,6 ккал/моль. Следовательно, все изменения перечисленных

Энергия межмолекулярного взаимодействия и механические свойства ориентированных полиимидов

№ полимера	Химическое строение	U_0 , ккал/моль	$E_{\text{Дес}}$, ккал/моль	$E_{\text{M. H.}}$, ккал/моль	Q , кгс/мм ²	E_f , кгс/мм ²	ε , %	ν , кмол·мм ²	ρ , г/см ³
1		77	31	46	165	13000	1,6	0,37	1,51
2		72	32	40	140	11000	1,7	0,40	1,50
3		65	32	33	190	11200	2,4	0,26	1,46
4		66	32	34	120	11000	2,3	0,40	1,47
5		67	34	33	210	10800	2,6	0,24	1,47

6		68	34	34	125	9600	2,2	0,40	1,47
7		57	32	25	100	10200	3,1	0,40	1,455
8		45	35	10	65	1290	8	0,40	1,440
9		44	33	11	72	2300	6	0,36	1,430
10		43	32	11	39	1370	2,4	0,70	1,41
11		40	32	8	68	1400	8	0,37	1,40

свойств ПИ волокон связаны в первую очередь с изменением в них $E_{м.в}$. Наличие количественных корреляций между механическими свойствами и плотностью ПИ волокон, с одной стороны, и $E_{м.в}$ — с другой, иллюстрируется рис. 1—4. Для получения соответствующих зависимостей в аналитической форме производилась обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с помощью программы на ЭВМ. Точки на всех рисунках пронумерованы в соответствии с таблицей.

Из рис. 1, а видно, что большинство экспериментальных точек хорошо укладываются на прямую $\sigma = 2,56 E_{м.в} + 38,5$. Однако точки 3, 5 и

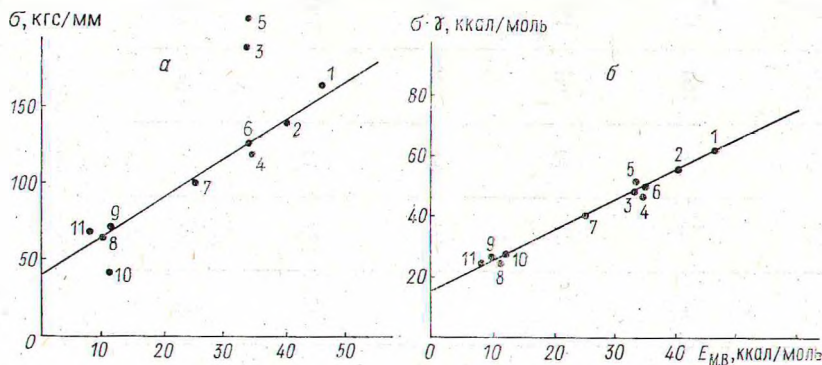


Рис. 1. Корреляционные зависимости $\sigma - E_{м.в}$ (а) и $\sigma\gamma - E_{м.в}$ (б) для волокон на основе ПИ

10 значительно отклоняются от этой линии. Для ответа на этот вопрос рассмотрим факторы, влияющие на прочность полимеров. В соответствии с кинетической концепцией прочности твердых тел

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - RT \ln \frac{\tau_{эф}}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где γ — структурно-чувствительный коэффициент; $\tau_{эф}$ — эффективная долговечность образца в процессе испытания на прочность; τ_0 — постоянная, совпадающая с периодом колебаний атомов в кристаллической решетке, равная 10^{-13} с.

Из работ [7, 8] следует, что

$$U_0 = E_{дес} + E_{м.в}. \quad (2)$$

Поэтому выражение (1) с учетом (2) можно переписать в виде

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(E_{м.в} + E_{дес} - RT \ln \frac{\tau_{эф}}{\tau_0} \right). \quad (3)$$

Из (3) следует, что прочность полимеров в принципе зависит от пяти факторов:

структурно-чувствительный коэффициент γ (количества цепей, несущих нагрузку, молекулярной массы, разноразветвленности и разветвленности макромолекул, дефектов структуры); энергия межмолекулярного взаимодействия; энергия химических связей главных валентностей, образующих макромолекулу; температура испытания; скорость деформирования при разрушении.

В нашем случае три последних фактора были исключены постоянством значений $E_{дес} \approx 32,6$ ккал/моль, $T = 293$ К, $\tau_{эф} = 1$ с и выражение (3) имело вид

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} (E_{м.в} + 15), \quad (4)$$

т. е. прочность наряду с $E_{м.в}$ зависит еще только от γ . Из таблицы следует, что, несмотря на предпринятую стандартизацию процесса изготовления образцов, параметр γ не остается постоянным с изменением химического строения ПИ. Особенно велики отклонения величины γ от среднего значения 0,39 у образцов 3, 5 и 10. Очевидно, что для получения точной линейной корреляции $\sigma - E_{м.в}$ необходимо иметь образцы с постоянными или близкими, как в настоящей работе (кроме образцов 3, 5, 10), значениями γ . В противном случае имеет смысл лишь нахождение корреляции

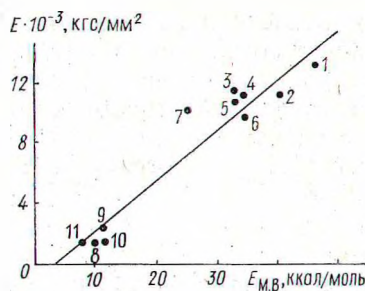


Рис. 2. Корреляция между модулем упругости и энергией межмолекулярного взаимодействия для ПИ волокон

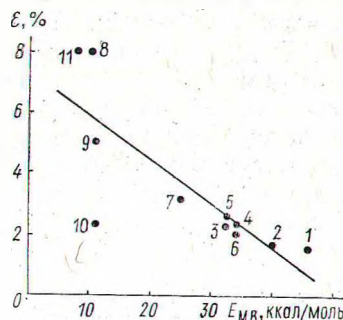


Рис. 3. Зависимость удлинения при разрыве от энергии межмолекулярного взаимодействия для ориентированных ПИ

$\sigma - E_{м.в}$ (рис. 1, б). Из выражения (4) следует, что угол наклона линии на рис. 1, а зависит от γ (чем меньше γ , тем сильнее σ зависит от $E_{м.в}$), а отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяется $E_{дес} - RT \ln(\tau_{эф}/\tau_0)$ (возрастание $E_{дес}$ и снижение T , $\tau_{эф}$ увеличивают прочность при $E_{м.в} = 0$). Для образцов, исследованных в данной работе ($\gamma_{ср} = 0,39$, $E_{дес} \approx 32,6$), из уравнения (4) следует: $\sigma = 2,56 E_{м.в} + 38,5$. Необходимо отметить, что вывод уравнения (3), связывающего σ и $E_{м.в}$, и его экспериментальная проверка произведены в настоящей работе впервые.

Между модулем упругости и энергией межмолекулярного взаимодействия наблюдается линейная корреляция (рис. 2). При этом экспериментальные точки на рис. 2 характеризуются меньшим разбросом, чем на рис. 1, а. В результате обработки экспериментальных данных (рис. 2) получено следующее выражение для модуля упругости:

$$E = 340 E_{м.в} - 1,239.$$

Приняв во внимание существование линейных корреляций $\sigma - E_{м.в}$, $E - E_{м.в}$ и то, что $E = d\sigma/d\varepsilon$, можно априори утверждать о наличии линейной зависимости между удлинением при разрыве ε , являющимся мерой эластичности материала, и $E_{м.в}$. Экспериментальное подтверждение этому представлено на рис. 3. Из данных рис. 3 следует, что $\varepsilon = -0,146 E_{м.в} + 7,45$.

Из литературы известно, что при прочих равных условиях увеличение плотности ρ полимера сопровождается возрастанием его прочности [1]. На рис. 4 представлена зависимость $\rho = f(E_{м.в})$. Она показывает, что усиление межцеп-

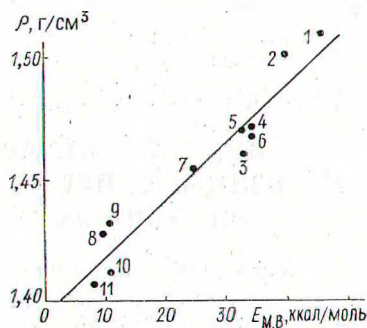


Рис. 4. Влияние $E_{м.в}$ на плотность ПИ волокон

ного взаимодействия в ПИ вызывает увеличение плотности упаковки макромолекул и соответствующее повышение плотности образца в целом. Наличие достаточно хорошей линейной корреляции $\rho-E_{м.в}$ (рис. 4) показывает, что принятая в работе стандартизация условий получения ПИ волокон позволила получить образцы с близкой степенью кристалличности. Зависимость $\rho=0,00237 E_{м.в}+1,395$ позволяет по плотности образцов ПИ волокон судить о $E_{м.в}$ в них и об их механических свойствах.

Таким образом, в настоящей работе впервые установлены корреляции: $\sigma=2,56 E_{м.в}+38,5$; $E=340 E_{м.в}-1239$; $\epsilon=-0,146 E_{м.в}+7,45$; $\rho=0,00237 E_{м.в}+1,395$, показывающие важный вклад $E_{м.в}$ в механические свойства ПИ волокон и позволяющие прогнозировать, если известны $E_{м.в}$ или ρ , прочностные, упругие и эластичные свойства волокон из еще не синтезированных полимеров этого класса. Аналогичные корреляции могут быть получены подобно тому, как это сделано в настоящей работе, для любых других классов новых или модифицированных полимеров.

Summary

For the first time the quantitative correlations between the intermolecular interaction energy and mechanical properties of oriented polyimides are found which allow the prediction of strength, elasticity modulus and lengthening at break of the films and fibres prepared from non-synthesized polymers of this class.

Литература

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров.— М.: Химия, 1971.— 325 с.
2. Шиц Л. А. Когезия.— В кн.: Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1040—1051.
3. Перепелкин К. Е. Межмолекулярное взаимодействие в волокнообразующих линейных полимерах и их некоторые механические свойства.— Механика полимеров, 1971, № 5, с. 790—795.
4. Милагин М. Ф., Шишкин Н. И. Упругость и прочность неориентированных частично-кристаллических полимеров.— Механика полимеров, 1975, № 6, с. 963—968.
5. Прокопчук Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термомеханических свойств ориентированных полиаримидов: Автореф. канд. дис.— Л., 1977.— 16 с.
6. Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. Квантовохимический расчет межмолекулярного взаимодействия пиромеллитимидных фрагментов в полиимидах.— Высокомолек. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 12, с. 2706—2712.
7. Прокопчук Н. Р. О соотношении энергий активации процессов механо- и термодеструкции полиимидов ароматического строения.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 4, с. 57—60.
8. Прокопчук Н. Р. О температурной зависимости прочности пленко- и волокнообразующих полимеров.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1981, № 4, с. 62—66.
9. Reich L., Levi D. W., Lee H. T. Note on the thermal degradation of teflon.— J. Polymer. Sci., 1963, part B, vol. 1, p. 535—538.
10. Fuoss R. M., Salyer I. O., Wilson H. S. Evaluation of Rate Constants from Thermogravimetric Data.— J. Polymer. Sci., 1964, part A, vol. 2, p. 3147—3151.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
18.10.81

УДК 678.2:539.4

И. И. ЗЛОТНИКОВ, В. В. ЛИСОВСКИЙ, В. Г. САВКИН, А. И. СВИРИДЕНКО

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Обнаруженное улучшение физико-механических свойств композиций на основе водорастворимых силикатов щелочных металлов (растворимого стекла) при модифицировании их органическими полимерами свя-