

УДК 678.01:539.37/38

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

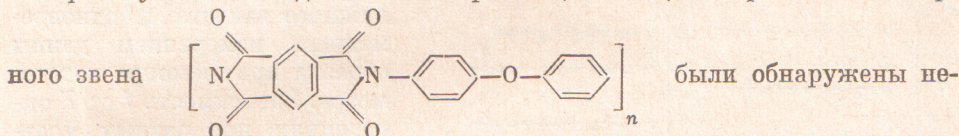
Е. Г. ЛУРЬЕ, В. В. КОВРИГА, М. Л. ЛЕБЕДИНСКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком К. А. Андриановым 25 III 1971)

Способность к большим деформациям и ориентации является специфической особенностью полимеров. Согласно классическим представлениям физики полимеров, молекулярный механизм этих процессов связан с конформационными превращениями макромолекул. Эти представления базируются, в частности, на результатах термодинамических исследований, которые указывают на энтропийный характер деформации полимеров (^{1, 2}). Известно, что с увеличением жесткости цепи деформируемость полимеров уменьшается в связи с обеднением конформационного набора.

При изучении поведения полимера ПМ, имеющего строение мономер-



которые специфические особенности. С одной стороны, ПМ характеризуется высокой жесткостью; его температуры стеклования и плавления должны превышать температуру разложения, т. е. они практически отсутствуют (³). С другой стороны, для ПМ реализуются большие деформации (100—170%), которые сопровождаются образованием высокоориентированной структуры (⁴). В случае растяжения аморфного ПМ одновременно с ориентацией происходит и кристаллизация (⁴).

Поэтому представлялось интересным изучить природу деформации в этом жесткоцепном полимере, для чего нами был выбран термодинамический метод.

Для случая деформации при постоянстве давления P и постоянстве относительной длины $\lambda = l/l_0$ основное термодинамическое тождество имеет вид (²):

$$f = (\partial U / \partial \lambda)_{T, V} + T(\partial f / \partial T)_{P, \lambda}, \quad (1)$$

где f — деформирующая сила, ∂U — изменение внутренней энергии, V — объем, T — абсолютная температура. Величина $f_v = (\partial U / \partial \lambda)_{T, V}$ представляет собой часть усилия, возникающего из-за изменения внутренней энергии системы; величина $f_s = T(\partial f / \partial T)_{P, \lambda} = -T(\partial S / \partial \lambda)_{T, V}$ характеризует часть усилия, возникающего из-за изменения энтропии системы. Поэтому, пользуясь тождеством (1), можно экспериментально определить изменение как внутренней энергии, так и энтропии при деформации полимера. Для этого надо определить ряд значений равновесного напряжения для нескольких температур при постоянной относительной длине образца λ .

Объектами исследования были аморфные и кристаллические пленочные материалы ПМ. Исходная структура пленок оценивалась рентгенографическим методом. Испытания проводили на универсальной разрывной машине фирмы «Инстрон» типа ТТ-ДМ. Диапазон исследованных температур со-

ставлял 20—300°. Точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$. Образцы имели вид полосок шириной 10 мм и базой 100 мм. Деформация образца измерялась катетометром КМ-6 с точностью 0,01 мм.

При термодинамическом исследовании следует проводить опыт в обратимых и равновесных условиях. Предварительное изучение обратимости показало (⁵), что до 20% деформация ПМ полностью обратима. Для обеспечения равновесия растяжение проводили при самой высокой температуре 300°. При этой температуре переводили образец на 5 час. в режим релаксации.

Дальнейшее измерение осуществляли при понижении температуры. В этих условиях материал находился практически в равновесии, так как при понижении температуры время релаксации полимеров резко возрастает.

Для выполнения условия $\lambda = \text{const}$ при каждой температуре делали поправку на изменение длины образца вследствие термического расширения передвижением подвижного захвата и одновременным измерением длины образца при помощи катетометра. Зависимость f от T определили при разных уровнях растяжения. Обнаружено, что величина коэффициента термического расширения (к.т.р.) меняется при растяжении (⁵). Поэтому была определена зависимость к.т.р. от степени растяжения и построена соответствующая тарировочная кривая (рис. 1). Окончательная схема опыта

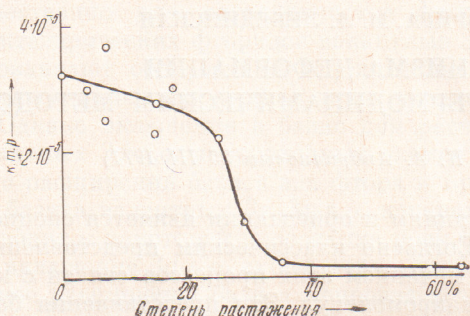


Рис. 1. Зависимость коэффициента термического линейного расширения пленки ПМ от степени растяжения

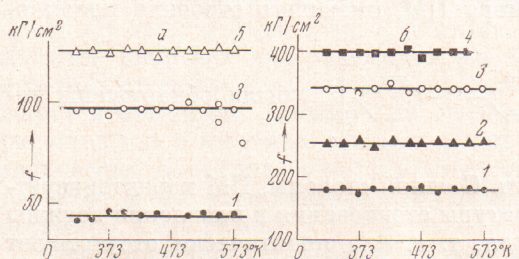


Рис. 2. Температурные зависимости равновесных напряжений при растяжении пленок ПМ для различных деформаций. а — аморфный полимер, б — кристаллический. 1 — 1,5%, 2 — 2,5%; 3 — 5%; 4 — 8%; 5 — 10%

такова: образец вставляли в растяжное устройство, нагревали до 300°, растягивали со скоростью 1 мин^{-1} до заданной деформации, релаксировали в течение 5 час., затем ступенями понижали температуру на 25° , при каждой температуре делали поправку на термическое расширение, после чего снимали величину напряжения. В итоге получали зависимость равновесных напряжений f при ряде температур.

На рис. 2 представлены зависимости f от T для аморфной и кристаллической пленок ПМ при разных степенях деформации. Все кривые характеризуются отсутствием наклона. Это означает, что энтропийная составляющая напряжения $f_s = T(\partial f / \partial T)_{P, \lambda}$ равна 0. Следовательно, деформация ПМ имеет энергетическую природу. Сопоставления данных рис. 2а и б показывают, что кристалличность не вносит изменений в механизм деформирования ПМ. Отсутствие энтропийной составляющей наблюдается на всех исследованных уровнях растяжения. Полученные данные позволяют сделать вывод об отсутствии конформационных превращений макромолекул при больших деформациях и ориентации полимеров типа ПМ, что подтверждается и экспериментально; помимо показанных на рис. 2 данных, относящихся к деформации до 10%, такие же зависимости получены и для области деформации 20—50%. Аналогичный вывод был сделан в работе

(⁶) при изучении термодинамики больших деформаций кристаллического полипропилена при низких температурах.

Энергетический характер деформации в полиимиде позволяет предполагать, что основной вклад в большие деформации (свыше 20%) вносит пластическая деформация. Что касается молекулярной природы обратимых деформаций до 20%, то в настоящее время она не ясна и требует дополнительных структурных исследований.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Москва

Поступило
18 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИЛ, 1953. ² В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, 1966. ³ А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 10, № 6, 1401 (1968). ⁴ Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игогин, Высокомолек. соед., B11, № 11, 719 (1966). ⁵ Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян и др., Пластические массы, № 8, 59 (1970). ⁶ Г. П. Андрианова, Нгуен Винь-Чий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, № 9, 2069 (1970).