

УДК 539.3:541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Б. РАТНЕР, Л. О. БУНИНА, И. М. АБРАМОВА, В. С. БИЛЬ,
Л. А. ЗЕЗИНА, Л. Г. КАЗАРЯН, Е. В. САМАРДУКОВ

О ДВУХ ВИДАХ СВЯЗИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 4 IV 1975)

Известно (¹⁻⁴), что время до образования шейки (деформационная долговечность) неориентированных полимеров описывается различными формулами:

$$\Theta = \Theta_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_n} \right) \right], \quad (1)$$

$$\Theta = B \exp \left(\frac{U}{RT} \sigma^{-b} \right). \quad (2)$$

Поскольку образование шейки является границей использования пластмасс как конструкционных материалов, то эти формулы связывают три предельных параметра нагружения: Θ — время до появления критической ползучести, T — температуру размягчения, σ — предел вынужденной эластичности (¹). Такая же картина — при разрушении (⁵): прочностная долговечность хрупких полимеров описывается формулой, аналогичной (1), а высокоэластичных — (2). Однако при исследовании разрушения аутогезионных соединений (сварных швов) (⁶), было показано, что переход от формулы (1) к формуле (2) происходил при изменении вида напряженного состояния в одном и том же физическом состоянии полимера. Аналогично в (³) было показано, что время до образования шейки может быть описано обеими формулами для одного и того же материала в одном состоянии. Из рис. 1а видно, что переход от одной формулы к другой происходит при определенных значениях напряжения. Эти значения $\sigma_{\text{эксп}}$, взятые из рис. 1а, близки к значениям $\sigma_{\text{кр}} = U_0/\gamma$, рассчитанным независимо (см. табл. 1). Следовательно, значения механического поля $\gamma \sigma$, при которых еще справедлива формула (1), не должны превышать величины энергии

Таблица 1

Переходные напряжения и температуры, полученные разными методами

	Полипропилен	Полиэтилен	Полиформальдегид
Механический метод			
U_0 , ккал/моль	250	275	500
γ , ккал·см ² /мол·кг	1,5	1,7	1,5
$\sigma_{\text{кр}} = U_0/\gamma$	170±25	160±25	330±40
$\sigma_{\text{эксп}}$, кг/см ²	125–175	150–200	200–400
$T_{\text{пер}}$, °C	95–115	70–80	130–140
T_n , °C	140±5	120±5	160±5
Калориметрический метод			
$T_{\text{пл}}^{\text{н}}$, °C	98–103	70–75	128–132
$T_{\text{пл}}^{\text{кр}}$, °C	140±1	118±1	163±1
Акустический метод			
$T_{\text{пер}}$, °C	100 (¹⁰)	70 (¹¹)	130 (⁹)

ческого барьера U_0 . Когда же этот барьер превзойден, условия образования шейки описываются формулой (2), в которой сохраняется принцип температурно-временной (и силовой) эквивалентности.

Для того чтобы вскрыть физическую причину перехода от одной формулы к другой при образовании шейки, наряду с экспериментами по деформации, проводившимися по методике (7), мы исследовали поведение и надмолекулярную структуру материала различными методами — калориметрическим, рентгеновским и электронной микроскопии.

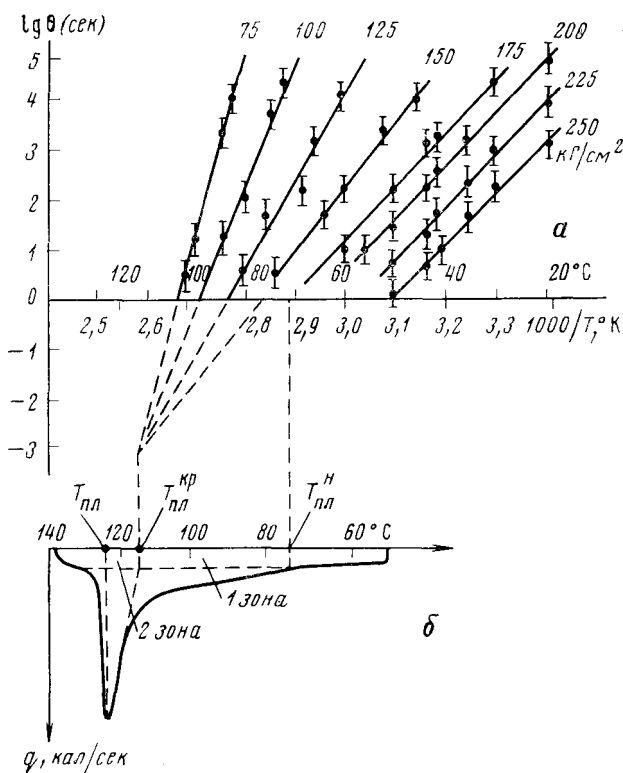


Рис. 1. а — зависимость логарифма деформационной долговечности полиэтилена от обратной температуры; цифрами у прямых обозначено напряжение в кг/см^2 . б — термограмма плавления полиэтилена

Из данных (9–12) известно, что в области температур $T_{\text{пер}}$, где, по нашим данным, происходит трансформация вида формулы при малых временах ($\sim 10^0$ сек.), изменяется молекулярная подвижность в полимере, что зафиксировано акустическим методом (см. табл. 1). Эта область температур находится вблизи интервала плавления полимера. Поэтому следовало выяснить, в одном ли фазовом состоянии находится полимер, когда его долговечность описывается формулами (1) и (2). С этой целью на дифференциальном сканирующем калориметре DSC — 1B «Perkin Elmer» снимали термограммы плавления, из которых, как и в (8), определяли зону плавления 1 (рис. 1б) ($\Delta T_1 = T_{\text{пл}}^{\text{кр}} - T_{\text{пл}}^{\text{н}}$), где происходят процессы, связанные с изменениями в аморфных участках полимера и «частичное» плавление, и зону 2 ($\Delta T_2 = T_{\text{пл}} - T_{\text{пл}}^{\text{кр}}$), где идет плавление кристаллитов. Температура $T_{\text{пл}}^{\text{кр}}$ является верхней границей стабильности кристаллитов, а вся область температур ниже $T_{\text{пл}}^{\text{кр}}$ соответствует одному фазовому состоянию, причем $T_{\text{пл}}^{\text{кр}}$ близка к $T_{\text{п}}$, а $T_{\text{пл}}^{\text{н}}$ к $T_{\text{пер}}$ (см. табл. 1).

Поскольку эксперимент по ползучести полимеров проводился ниже $T_{\text{пл}}^{\text{кр}}$, и тем более ниже температуры плавления, то исследованный мате-

риал находился в одном и том же фазовом состоянии. Таким образом, в пределах одного фазового состояния существуют два подсостояния, различающиеся молекулярной подвижностью. Соответственно различаются и процессы образования шейки в этих подсостояниях. Поскольку для образования шейки необходимо приложить нагрузку, рассмотрим, что происходит с надмолекулярной структурой материала под воздействием нагрузки на полимер, находящийся в разных температурных областях, для которых реализуются разные формулы, (1) или (2).

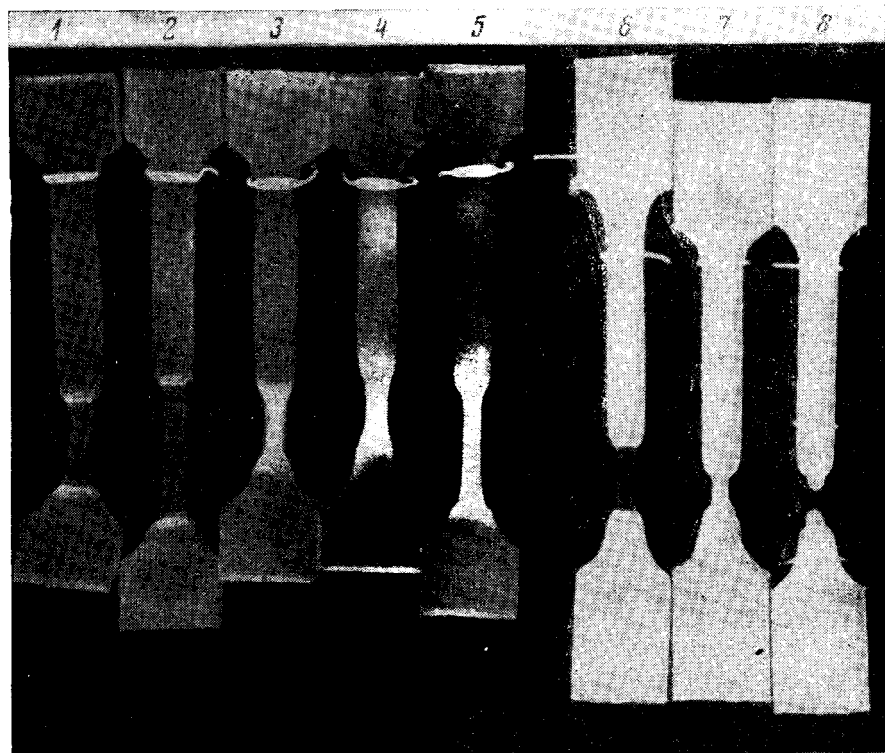


Рис. 2. Фотография образцов, деформационная долговечность которых описывается формулой (1) (прозрачные 1, 2, 6) и формулой (2) (мутные 3, 4, 5, 7, 8); 1-5 — полипропилен, 6-8 — полиэтилен

Визуальные наблюдения. Мы обнаружили, что шейка, когда деформационная долговечность описывается формулой (1) (тип А), прозрачна, а когда формулой (2), — мутно-белая (тип В) (рис. 2), причем помутнение материала появляется еще до образования шейки. Это говорит, во-первых, о различии процессов, приводящих к образованию шейки, и, во-вторых, о том, что во втором случае структура полимера разрушается, так как помутнение связано с возникновением микротрещин⁽¹³⁾.

Рентгеноструктурные исследования образцов (в месте образования шейки) проводили с использованием фильтрованного CuK_α -излучения на рентгеновской установке типа УРС-60 и дифрактометре ДРОН-1. В качестве стандарта был использован образец фторопласта-4. Из табл. 2 видно, что у деформированных образцов, долговечность которых описывается формулой (1), степень кристалличности и размеры кристаллитов в шейке такие же, как и в исходном полимере. А у деформированных образцов, долговечность которых описывается формулой (2), в шейке уменьшились и размеры кристаллитов, и степень кристалличности.

Таблица 2

Изменение среднего размера кристаллитов ($\bar{d}$, Å) и степени кристалличности (K , %) при образовании шейки, описываемом разными формулами

Полимер	Параметр	До деформации	Формула (1)	Формула (2)	
				до отжига	после отжига
Полиэтилен	$\bar{d}$, Å	150	130	80	85
	K , %	65	70	55	55
Полипропилен	$\bar{d}$, Å	150	120	80	—
	K , %	45	50	30	—
Полиформальдегид	$\bar{d}$, Å	200	170	60	80
	K , %	70	70	55	55

Эти факты указывают на то, что в случае справедливости формулы (1) исходная надмолекулярная структура сохраняется, а в случае справедливости формулы (2) происходит разрушение кристаллитов. Чтобы исключить возможность влияния процессов кристаллизации на рассматриваемое явление, мы отожгли шейки типа *A* в условиях, при которых получены шейки типа *B*. Размеры кристаллитов несколько увеличились, но остались значительно меньшими, чем у образцов 1 (см. табл. 1).

Электронно-микроскопические исследования реплик сколов, полученных при низкой температуре, показали, что надмолекулярная структура исходного полиформальдегида выражена слабо развитыми сферолитами. В шейке типа *A* наблюдаются крупные образования типа фибрилл, расположенных вдоль оси растяжения образца. Размер этих образований в направлении перпендикулярном большой оси около 500 Å. В шейке типа *B* происходит уменьшение поперечного размера фибрилл до 200 Å, а ориентация их остается по-прежнему четко выраженной вдоль оси растяжения образца. Итак, исследование структуры полимеров в месте образования шейки самыми разными методами позволяет считать, что вид взаимосвязи предельных параметров связан с постоянством или изменением структуры на надмолекулярном уровне. Изменение вида взаимосвязи (формулы) происходит в области температуры $T_{пер}$, где изменяется подвижность в аморфных и кристаллических участках полимера. При одинаковом времени до образования шейки в области малых напряжений и высоких температур процессы критической ползучести связаны с деформированием аморфных участков полимера. При этом надмолекулярная структура и степень кристалличности остаются неизменными; в этом случае справедлива формула (1). В области больших напряжений и невысоких температур, где справедлива формула (2), процессы критической ползучести связаны с разрушением надмолекулярной структуры и уменьшением степени кристалличности.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Москва

Поступило
12 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Б. Ратнер, Ю. И. Брожим, ДАН, т. 188, 807 (1969).
- ² В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., т. А9, 288 (1967).
- ³ С. Б. Ратнер, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., т. Б4, 246 (1973).
- ⁴ С. Б. Ратнер, Ю. И. Брожим, Л. О. Бунина, В сб. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, Каунас, 1974, стр. 306.
- ⁵ Г. М. Баргенов, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, Л., «Химия», 1964.
- ⁶ Н. И. Гопан, М. Г. Додин и др., Сб. Стабильность полимерных материалов и изделий из них, 1972, стр. 89.
- ⁷ Л. О. Бунина, С. Б. Ратнер, Зав. лаб., № 1, 97 (1973).
- ⁸ Е. В. Самардюков, В. С. Биль, Пластич. массы, № 9, 15 (1968); № 4, 56 (1973).
- ⁹ И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., т. Б10, 733 (1968).
- ¹⁰ М. Vaccaredda, E. Butta, Chem. e Ind., v. 44, 1228 (1962).
- ¹¹ И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, М., «Химия», 1973.
- ¹² Н. Krämer, K. E. Helf, Koll. Zs., B. 180, 114 (1962).
- ¹³ В. Р. Регель, ЖТФ, т. 21, 287 (1951); т. 26, 349 (1956).