

УДК 539.375+678.01

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. И. КУРИЛЕНКО, А. А. ШУНКЕВИЧ, В. Е. КОРСУКОВ, И. И. НОВАК

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ
ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ПЛЕНОК, УСИЛЕННЫХ ПРИВИТЫМИ
ПОЛИМЕРАМИ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 22 IX 1975)

Макромолекулы привитого сополимера состоят из химически связанных термодинамически несовместимых блоков основного и привитого полимеров. При определенных условиях блоки привитого полимера образуют дискретные структуры размером $(1-3) \cdot 10^2$ Å, которые обладают свойствами фазы привитого полимера и функциями активных наполнителей (повышают теплостойкость и прочность материалов). Показано (¹, ²), что прочностные свойства материалов, модифицированных синтезом в них привитых полимеров, складываются из прочностных свойств основного (М) и привитого (П) полимеров. В данной работе изучена микромеханика разрушения привитых материалов для выяснения механизма влияния привитых полимеров на процесс их разрушения при растяжении.

Известно (³⁻⁶), что растяжение макромолекул ослабляет взаимодействие атомов в главной цепи, что проявляется в смещении соответствующих полос поглощения и.к. спектров и в ускорении процесса деструкции полимера. По достижении предельной концентрации разорванных макромолекул C_p возникает трещина, разделяющая образец на части. Кинетику процессов разрушения полимеров обобщенно описывают уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp(u_0 - \gamma \sigma) (RT)^{-1}, \quad (1)$$

где τ — время, в течение которого материалы под нагрузкой σ сохраняют форму или целостность, u_0 — температурный, а γ — структурно-чувствительный коэффициенты. Для случая разрыва материалов за одинаковое время предел прочности $\sigma_p = (u_0 - RT \ln(\tau/\tau_0)) \gamma^{-1}$. Следовательно (²), сложение прочностей компонентов привитого материала означает, что эффективные величины u_0 и γ для привитых сополимеров получаются сложением коэффициентов уравнения (1), характеризующих процесс разрушения основного и привитого полимеров.

Методом и.к. спектров изучали процессы нагружения и механодеструкции полимеров в растянутых пленках полиэтилена (ПЭ) низкой плотности и полипропилена (ПП) исходных и модифицированных привитым полистиролом (ПСт) и полиакрилонитрилом (ПАН). Методика эксперимента описана в (¹⁻⁷). Характерные результаты опытов приведены на рис. 1-3 и в табл. 1-3.

При растяжении пленок смещаются полосы поглощения и основного, и привитого полимеров (табл. 2). Величина сдвига $\Delta\nu$ максимума полосы поглощения пропорциональна σ ; эффект обратим — после разгрузки пленки $\Delta\nu = 0$. В нагруженных пленках ПЭ необратимо растет интенсивность полос поглощения 1710 и 1740 см^{-1} , что свидетельствует о росте концентрации C групп >C=O , образующихся на концах разорванных цепей ПЭ (рис. 1). Анализ изменений и.к. спектров пленок ПСт и ПЭ с привитым ПСт после нагружения приводит к выводу, что рост C в привитом материале происходит в основном за счет разрыва ПЭ. По мере роста σ увеличиваются и C , и скорость образования низкомолекулярных продуктов разру-

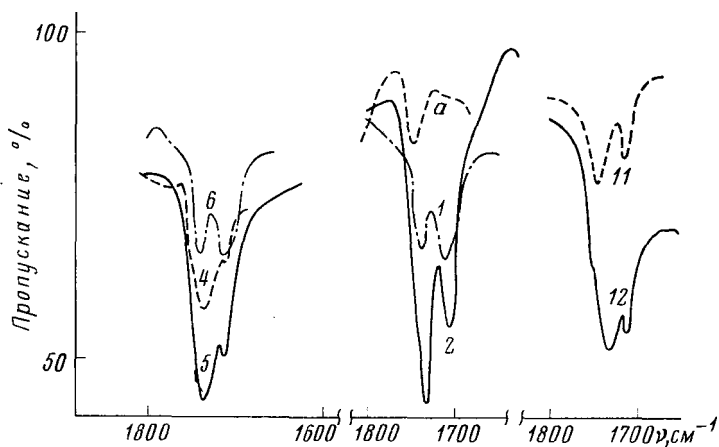


Рис. 1. Дифференциальные и.-к. спектры поглощения пленок после нагружения: ПЭ+50% ПАН (4), ПЭ+160% ПАН (5), ПЭ (1), ПЭ+45% ПСт (2), ПР (11), ПР+50% ПАН (12), а — аморфный полистирол

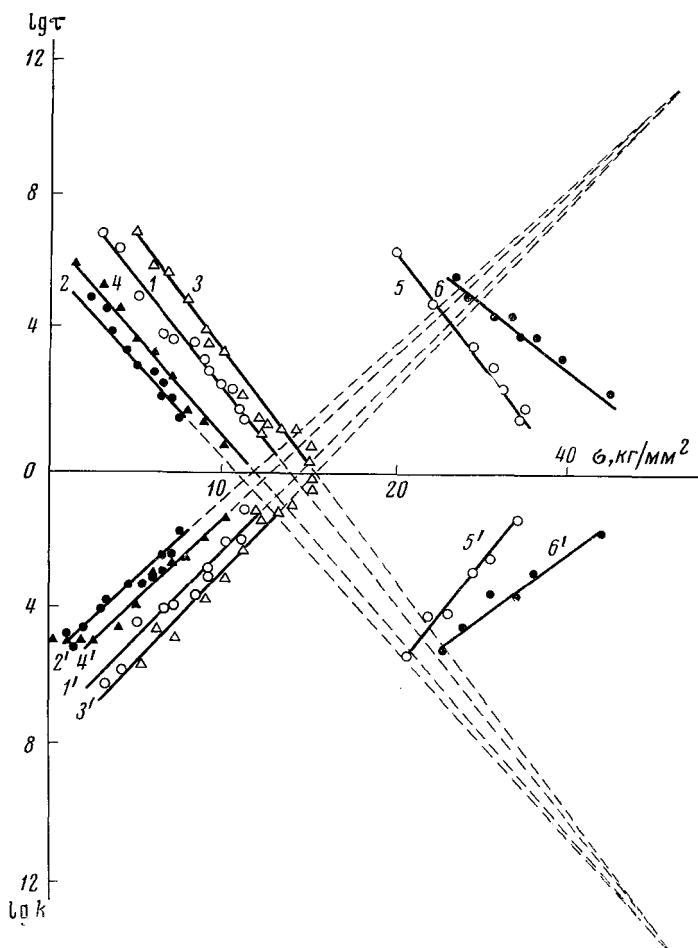


Рис. 2. Зависимость долговечности τ и константы скорости k распада цепей ПЭ+45% ПСт (1, 2), ПЭ+50% ПАН (3, 4), ПР+50% ПАН (5) и ПР (6) при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 20 (1, 3, 5, 6); 50 (2); 95 (4)

Таблица 1

Характеристики материалов

Образец			Вытяжка				σ_p , кг/мм ²
№	Привитый полимер	ΔP , %	λ	T , °C	R_M	R_{II}	

Пленки полиэтилена

1	—	—	5	75	—	—	9
2	ПСт	45	5	75	—	1,2	15
3	ПАН	30	5	75	—	1,3	21
4	ПАН	50	10	170	—	2,9	—
5	ПАН	160	6,5	140	—	—	32

Пленки полипропилена

6	ПСт	25	12	140	8,8	1,5	61
7	ПАН	25	11	140	9,1	3,0	60
8	ПАН	25	12	140	9,6	3,3	68
9	ПАН	50	11	140	9,4	3,5	59
10	—	—	12	140	8,8	—	60
11	—	—	9	120	8,5	—	—
12	ПАН	50	8,5	120	8,5	—	—

Примечания. Толщина неориентированных пленок ПЭ и ПП — 60 мкм, λ — степень вытяжки, R_M — величина дихроичного отношения полосы 973 см⁻¹, R_{II} — величина дихроичного отношения полос 1601 см⁻¹ (ПСт), 2247 см⁻¹ (ПАН); σ_p — разрывная нагрузка при 20°С.

Таблица 2

Величины смещения и-к. полос поглощения полимеров в нагруженных привитых пленках (рис. 1)

Образец				σ_p , кг/мм ²	σ , кг/мм ²	ν , см ⁻¹	$-\Delta\nu$, см ⁻¹	$-\Delta\nu_{\max}$, см ⁻¹	$f_{\max}$, кг/мм ²	Образец				σ_p , кг/мм ²	σ , кг/мм ²	ν , см ⁻¹	$-\Delta\nu$, см ⁻¹	$-\Delta\nu_{\max}$, см ⁻¹	$f_{\max}$, кг/мм ²
№	М	П	ΔP , %							№	М	П	ΔP , %						

Матрица										Привитый полимер									
10	ПР	—	—	60	50	973	1,5	38	1270	9	ПР	ПАН	50	59	50	1070	1,0	—	—
9	ПР	ПАН	50	59	50	973	1,5	38	1270	5	ПЭ	ПАН	160	—	20	1070	1,0	—	—
8	ПР	ПАН	25	68	50	973	1,5	34	1130	5	ПЭ	ПАН	160	—	20	1247	1,0	—	—
										3	ПЭ	ПАН	30	—	20	1247	1,0	—	—

Примечание. ΔP — содержание привитого полимера в образце, $f_{\max}$ — величина максимальной нагрузки. Полосы поглощения: ПР — 973 см⁻¹, ПАН — 1070 и 1247 см⁻¹.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса механодеструкции ПЭ в пленках ПЭ (образец № 1), ПЭ с ПСт (2), и ПЭ с ПАН (3)

№ образца	σ , кг/мм ²	$C_p \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$C^* \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	k , сек ⁻¹	№ образца	σ , кг/мм ²	$C_p \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$C^* \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	k , сек ⁻¹
1	3	2,7	4,7	$3 \cdot 10^{-6}$	1	7	2,1	2,8	$1 \cdot 10^{-2}$
2	3	9,8	10,0	$5 \cdot 10^{-7}$	2	7	8,4	13,5	$1 \cdot 10^{-4}$
					3	7	2,0	4,1	$1 \cdot 10^{-5}$
1	5	2,7	2,9	$1 \cdot 10^{-4}$					
2	5	8,5	9,1	$3 \cdot 10^{-5}$	2	9	6,5	9,5	$1 \cdot 10^{-3}$
3	5	2,6	4,2	$2 \cdot 10^{-6}$	3	9	5,1	6,0	$1 \cdot 10^{-4}$
					2	11	4,2	7,0	$6 \cdot 10^{-3}$
					3	11	2,2	4,0	$4 \cdot 10^{-3}$

пения полимеров, которая максимальна в момент разрыва образца. Масс-спектры продуктов, выделяющихся при разрыве пленок ПЭ и ПЭ с привитым ПСт, качественно подобны, в них практически нет пиков с массовыми числами 91 и 104, характерными для ПСт. Можно констатировать, что при растяжении материала нагружаются и матрица, и привитые структуры, но разрыв макромолекул привитого сополимера происходит преимущественно по блокам основного полимера.

Кинетика механодеструкции материалов при различных нагрузках была изучена при 0, 20, 50 и 95° С и сопоставлена с результатами определения τ тех же образцов в независимых опытах. Количественный анализ показал, что каждая кинетическая кривая описывается уравнением $C = C_* [1 - \exp(-kt)]$, где C_* — концентрация >C=O при времени $t = \infty$, k — константа скорости мономолекулярного распада цепей. Весь набор кривых при разных T и σ хорошо описывается уравнением

$$k = k_0 \exp(E_0 - \alpha\sigma) (RT)^{-1}, \quad (2)$$

где $k_0 = 10^{11-13} \text{ сек}^{-1}$, E_0 — эффективная энергия активации процесса разрыва. Оказалось, что в одинаковых условиях C_p для ПЭ с привитыми ПСт и ПАН выше, чем для ПЭ. Структуры ПСт и ПАН увеличивают долговечность пленок ПЭ и это сопровождается снижением k . Прививка ПАН в пленках ПР, наоборот, уменьшает τ и увеличивает k (см. рис. 2, табл. 3). Параметры уравнений (1) и (2) для каждого изученного образца совпадают, что позволяет выразить τ через параметры процесса разрыва макромолекул:

$$\tau' = \frac{1}{k_0} \ln \frac{C_*}{C_* - C_p} \exp \frac{E_0 - \alpha\sigma}{RT}. \quad (3)$$

Экспериментальные значения τ и вычисленные по (3) τ' совпадают (рис. 3).

Предложенное в (2) уравнение $Z = (1 - \phi)Z_M + \phi Z_P$, где Z — это σ_p , $\ln k$, $\ln \tau$, удовлетворительно описывает связь между свойствами полимеров, составом сополимера, кинетикой его механодеструкции и долговечностью. Для ПСт $u_{0, П} = 30-33 \text{ ккал/моль}$, для ПАН $u_{0, П} = 40-42 \text{ ккал/моль}$, для ПЭ $u_{0, М} = 27-28 \text{ ккал/моль}$ (4), поэтому прививка ПСт мало влияет на u_0 пленок ПЭ, а прививка ПАН увеличивает u_0 до 34 ккал/моль.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
23 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Куриленко, ДАН, т. 220, 1115 (1975). ² А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, ДАН, т. 217, 618 (1974). ³ С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 3, 46 (1968). ⁴ В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, М., «Наука», 1974. ⁵ С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, ФТТ, т. 15, 2071 (1973). ⁶ В. И. Веттегрен, И. И. Новак, там же, т. 15, 1417 (1973). ⁷ В. Е. Корсуков, А. И. Куриленко и др., Высокомолек. соед., Б17, 270 (1975).

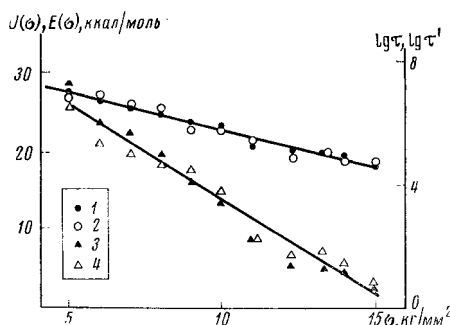


Рис. 3. Величины эффективных энергий активации U (1) и E (2) процесса разрыва при 20° пленок ПЭ с 50% ПАН, а также опытных τ (3) и вычисленных τ' (4) долговечностей в зависимости от растягивающего напряжения