

УДК 541 (64+127):539.2

В. М. АСЛАНЯН, В. Ф. МОРОЗОВ, М. Г. АВETИСЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН,
Е. В. БЫКОВ, В. И. ВАРДАНЯН, С. Ж. ДУМАНЯН, Л. И. КРАНИХФЕЛЬД,
К. А. ОКСУЗЯН, Д. Д. РУМЯНЦЕВ, Г. М. САРԶИСЯН, Г. С. ФАРШЯН

СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В основе развиваемых нами представлений о старении аморфно-кристаллических полимеров лежит положение о том, что ухудшение эксплуатационных свойств полимерных материалов, подвергаемых длительному воздействию высоких температур, УФ-излучения и проникающей радиации, происходит за счет возникающего несоответствия между непрерывно изменяющимся макромолекулярным ансамблем и исходной «замороженной» надмолекулярной структурой (НМС), сопровождающегося накоплением «дефицита прочности» в исследуемом объекте. В самом деле, в процессе равновесной кристаллизации блочного полимера в нем реализуется предопределяемая макромолекулярным ансамблем НМС, которая соответствует минимуму свободной энергии системы. Эта равновесная НМС обладает определенной стабильностью, обусловленной только силами внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Соответственно НМС должна обладать выраженной резистентностью к действию внешних факторов. Действительно, экспериментальные исследования пленок ПЭВД (полиэтилен высокого давления) методами поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния поляризованного света свидетельствуют о неизменности морфологии сферолитов (в частности, их относительных размеров) в достаточно широком временном интервале обсуждаемых внешних воздействий. Именно в смысле заметной устойчивости сферолитов к действию стимулирующих старение факторов нами используется термин «замороженная» НМС.

С другой стороны, обобщение значительного литературного материала (см., напр., [1—5]) и полученных нами экспериментальных результатов (по изменениям средних молекулярных масс, молекулярно-массовых распределений, разветвленности, средне-квадратичных размеров, конформации, полярности и т. д., являющихся результатом многочисленных химических реакций, сопутствующих процессу старения) убедительно свидетельствует о непрерывных изменениях молекулярных характеристик, а соответственно и макромолекулярного ансамбля под воздействием внешних факторов. Одновременно проявляется и выраженная универсальность молекулярных превращений при термо-, фото- и радиационном старении.

Итак, в процессе старения аморфно-кристаллического полимера происходит непрерывное изменение макромолекулярного ансамбля на фоне неизменной НМС, что должно сопровождаться ростом свободной энергии системы, а следовательно, и проявлением внутренних напряжений в материале

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_T$$

В конечном временном интервале действия внешних факторов накапливающиеся внутренние напряжения не в состоянии преодолеть барьера стабильности сферолитов, несмотря на то, что изменившемуся макромолекулярному ансамблю должна соответствовать новая НМС. Действительно, перекристаллизация анализируемых образцов в аналогичных условиях, как правило, приводит к реализации новой НМС. Следует отметить, что повторная кристаллизация одновременно сопровождается увеличением степени обратимости деформации и прочности на разрыв.

Все изложенное позволяет констатировать, что в процессе старения в полимере происходит накопление дефицита прочности, обусловленное выходом системы из равновесного состояния. Очевидно, что со временем дефицит прочности возрастает и при достижении некоторого конечного значения приводит к кооперативному механическому разрушению целостности полимерного материала.

Ереванский государственный университет,
ОКБ КП г. Мытищи

Поступило 2.07.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Рэнби Б., Рабек Я., Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, изд-во «Мир», М., 1978.
2. Радиационная химия макромолекул (под ред. Доула М.), Атомиздат, М., 1978.
3. Шлепинтох В. Я., Фотохимические превращения и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», М., 1979.
4. Эмануэль Н. М., Высокомолек. соед., т. (А) XX, № 12, 1978.
5. Эмануэль Н. М., Высокомолек. соед., т. (А) XXI, № 11, 1979.

Վ. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Ֆ. ՄՈՐՈՋՈՎ, Մ. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ,
Ե. Վ. ԲԻԿՈՎ, Վ. Ի. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Ժ. ԴՈՒՄԱՆՅԱՆ, Լ. Ի. ԿՐԱՆԻՆՏՆԻԿ, Կ. Ա. ՕՔՍՈՒՋՅԱՆ,
Գ. Գ. ՌՈՒՄՅԱՆՅԵՎ, Գ. Մ. ՍԱՐԿՍՅԱՆ, Հ. Ս. ՏԱՐՇՅԱՆ

ԱՄՈՐՖ-ՔՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԾԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐ-ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԱՍՊԵԿՏՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ամորֆ-բյուրեղային պոլիմերների ծերացման մեր զարգացրաց պատկերացումների հիմքում ընկած է այն դրույթը, որ արտաքին ազդակների (բարձր ջերմաստիճան, ուլտրամանուշակագույն և ներթափանցող ճառագայթումներ և այլն) երկարատև ազդեցության հետևանքով պոլիմերային նյութերի հատկությունների վատացումը պայմանավորված է անընդհատ կոֆոֆոլոդ մակրոմոլեկուլային անսամբլի և սկզբնական «սառեցված» վերմոլեկուլային ստրուկտուրայի միջև առաջացող անհամապատասխանությունների հետևանքով դիտարկվող օբյեկտում ի հայտ են գալիս ներքին լարվածություններ: