

УДК 678.01:53:678.674

ДЕФОРМАЦИЯ УПРУГОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ВЯЗКО-ТЕКУЧИХ
ПОЛИЭФИРОВ*Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов*

Основной особенностью деформационного поведения полимеров является наличие больших обратимых эластических деформаций, связанных с гибкостью макромолекул и способностью их к изменению конформаций под действием напряжений. При этом величина эластической деформации определяется как размерами молекул, так и их гибкостью, зависящей от химической природы полимера и температуры. Для вязко-текучих систем полимерного строения гигантские эластические деформации определяются изменением конформаций молекул [1].

В случае трехмерных эластических полимеров, например вулканизатов каучуков, эластичность их связывается с большой гибкостью отрезков полимерной цепи между узлами трехмерной сетки. Однако трехмерные эластомеры могут быть получены не только сшиванием полимерных молекул, но и путем прямого синтеза из олигомеров, при котором одновременно происходит удлинение цепи и образование трехмерной структуры. Типичным примером таких эластомеров являются полиуретаны.

До последнего времени считали, что высокоэластическая деформация присуща только высокомолекулярным соединениям, и высокоэластичность рассматривали как один из признаков отнесения соединения к полимерам.

Полимеры низкого молекулярного веса, находящиеся в обычных условиях в вязко-текучем состоянии, не проявляют специфических свойств полимеров и по этому признаку выделяются в группу олигомерных соединений. Их молекулярный вес обычно лежит в пределах значений молекулярных весов сегментов макромолекул, определенных по механическим свойствам. В связи с этим большой интерес представляет вопрос о свойствах олигомерных блоков, входящих в такие системы.

Ранее были исследованы реологические свойства ряда олигомерных полиэфиров и установлены аномалии их поведения, заключающиеся в увеличении их вязкости с ростом скорости сдвига [2]. Эти эффекты, аналогично эффектам антитиксотропии [3], были объяснены изменением конформаций молекул олигомеров и их ориентацией в поле сдвиговых напряжений и усилением взаимодействия между цепями.

Цель данной работы — детальное исследование деформационного поведения такого олигомера, молекулярный вес которого совпадает или близок к величине механического сегмента полимера [4].

Объектами исследования служили два образца сложных полиэфиров: линейный полиэфир, полученный на основе адипиновой кислоты и диэтиленгликоля с мол. весом ~2000 (образец 1) и разветвленный полиэфир типа «Десмофен» с мол. весом ~2500 (образец 2).

Для изучения деформационного поведения указанных олигомеров нами был применен метод, разработанный Ребиндером с сотр. и основанный на исследова-

нии кинетики развития деформации сдвига в узком зазоре коаксиальных цилиндров [5]. Исследования проводились на высокочувствительном эласто-вискозиметре Шведова, применявшемся ранее для изучения деформационного поведения жидкостей [6].

Параметры прибора позволяют задаваться очень малыми величинами напряжений сдвига, что в свою очередь обеспечивает возможность исследования чрезвычайно тонких надмолекулярных структур, образованных в истинных жидкостях дисперсионными силами [7].

Исследование сводилось к получению семейства кривых $\epsilon = \varphi(\tau)_P$ при напряжениях сдвига $P = 3,6-43,8 \cdot 10^{-2} \text{ дин/см}^2$ и при 20—70°, где P — напряжение сдвига и ϵ — относительная деформация.

Максимально возможная ошибка опыта при определении P и ϵ не превышала 5%.

На рис. 1 приведены реограммы $\epsilon = \varphi(\tau)_P$ исследуемого образца 1, полученные при различных напряжениях сдвига и при 20, 40 и 60°.

Представленные кривые носят различный характер. Кривые 1, 2 (рис. 1, а, б) соответствуют условиям пластического течения с малым

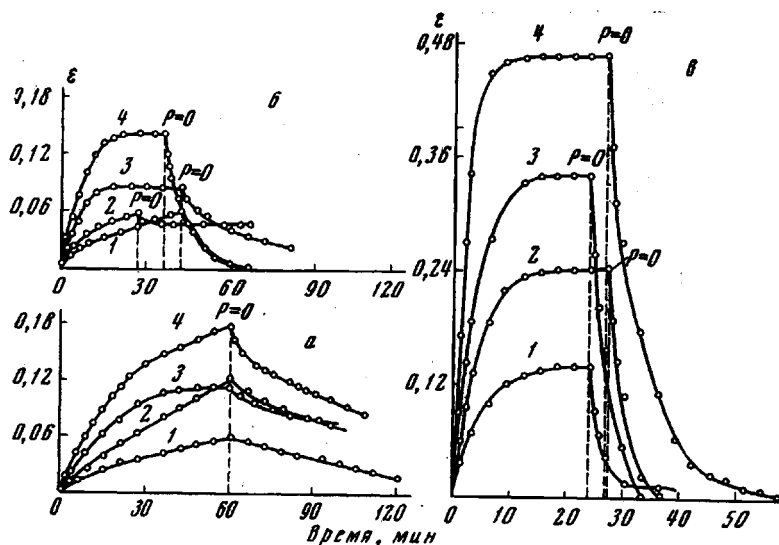


Рис. 1. Зависимость кинетики развития деформации сдвига для образца 1 при различных напряжениях сдвига и температурах:

а — 20°; $P \cdot 10^{-2} = 3,65$ (1); 7,30 (2); 10,95 (3); 14,60 (4) дин/см^2 ; б — 40°;
 $P \cdot 10^{-2} = 3,65$ (1); 5,11 (2); 7,30 (3); 14,60 (4) дин/см^2 ; в — 60°; $P \cdot 10^{-2} =$
 $= 7,30$ (1); 14,60 (2); 29,20 (3); 43,80 (4) дин/см^2

участком, отвечающим эластической деформации, и значительной долей остаточной деформации ($\epsilon_{\text{ост}}$), необратимой после снятия нагрузки в точке $P = 0$.

По мере роста P (кривые 3, 4, рис. 1, а, б) наблюдается увеличение доли эластической деформации с вырождением прямолинейного участка кривой, соответствующего пластическому течению, т. е. явление, противоположное наблюдаемому в дисперсных системах и структурированных жидкостях [5, 8].

С повышением температуры до 50—60° исследуемая система утрачивает текучесть при всех заданных режимах деформации.

На рис. 2 приведены соответственно реограммы $\epsilon = \varphi(\tau)_P$ для олигомера образца 2. При напряжениях сдвига $P = 21,9-36,5 \cdot 10^{-2} \text{ дин/см}^2$ приведенные кривые аналогичны кривым 1, 2 рис. 1. Однако при увеличении напряжения сдвига до $P = 43,8 \cdot 10^{-2} \text{ дин/см}^2$ наблюдается хрупкий разрыв в отличие от линейного полиаэфира, для которого с увеличением P увеличивалась доля эластической деформации (кривые 3, 4, рис. 1). При повышении температуры прочность структуры образца 2 уменьшается и разрыв наблюдается соответственно при меньших значениях напряжения сдвига ($P_{\text{макс}}$), как это показано ниже, где $P_{\text{макс}}$ — максимальное напря-

жение сдвига, соответствующее разрушению структуры.

T°, C	20	30	40	50	70
$P_{\text{макс}} \cdot 10^2$	43,8	36,5	29,2	21,9	14,6

Для выявления структур, определяющих деформационное поведение указанных систем, было исследовано влияние величины напряжения сдвига, температуры и времени нагрева на упругие свойства образцов.

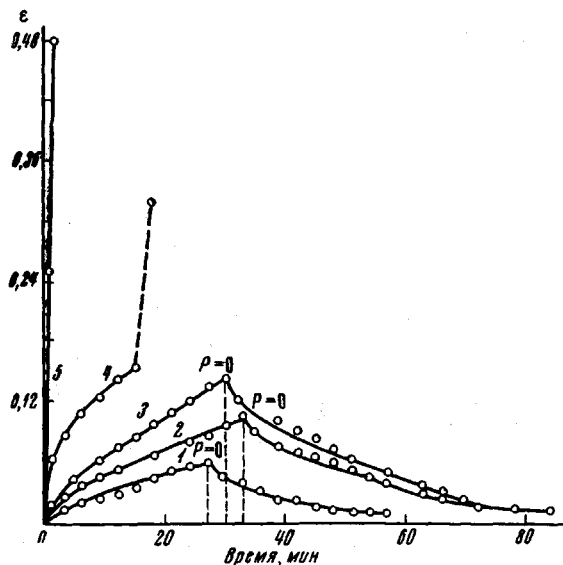


Рис. 2. Кинетика развития деформации сдвига для образца 2 при 20° и различных напряжениях сдвига ($P \cdot 10^{-2}$):

1 — 21,9; 2 — 29,2; 3 — 36,5; 4 — 48,8; 5 — 51,1 дин/см²

Для образца 1 было показано, что в интервале температур $20-50^{\circ}$ наблюдается уменьшение эластической деформации с возрастанием температуры и соответственно увеличение модуля эластичности при условии снятия реограмм $\epsilon = \varphi(\tau)_P$ в течение 3—4 час. после установления требуемой температуры (рис. 3). При этом равновесный модуль, рассчитанный как $E = P / \epsilon_{\text{макс}}$ (где $\epsilon_{\text{макс}}$ — максимальная величина эластической деформации, соответствующая данному напряжению сдвига), не инвариантен при различных значениях P , т. е. не является константой временной упругости системы.

На рис. 4 представлена зависимость равновесного модуля E от P , рассчитанная из экспериментальных кривых $\epsilon = \varphi(\tau)_P$, снятых при указанных температурах и напряжениях сдвига. На рис. 5 представлена кривая $\epsilon = \varphi(\tau)_P$ возникновения и спада деформации, полученная по методу долевых нагрузок — разгрузок [9]. Как прямой, так и обратный ход этой кривой неравномерен при равных долях нагрузки, что согласуется с данными о зависимости модуля эластичности от напряжения сдвига.

Температуру 50° можно считать для данного олигомера критической, так как при дальнейшем ее повышении до 60° не наблюдали возрастания модуля эластичности; деформируемость системы резко увеличивается (кривая 4, рис 3, б), равновесный модуль E становится инвариантным при различных напряжениях сдвига (прямая 4, рис. 4).

Описанное состояние не является устойчивым, и длительное выдерживание системы при заданной температуре сопровождается изменением деформируемости системы с достижением равновесного состояния через определенный промежуток времени (рис. 6), (прямая 5, рис. 4).

В таблице представлены соответствующие значения равновесного модуля E , рассчитанные из кривых $\varepsilon = \varphi(\tau)_P$ при различных напряжениях сдвига (P от $7,3$ до $43,8 \cdot 10^{-2}$ дин/см² и времени термостатирования τ от 30 до 400 час. для 50° , где τ' — время термостатирования при указанной температуре.

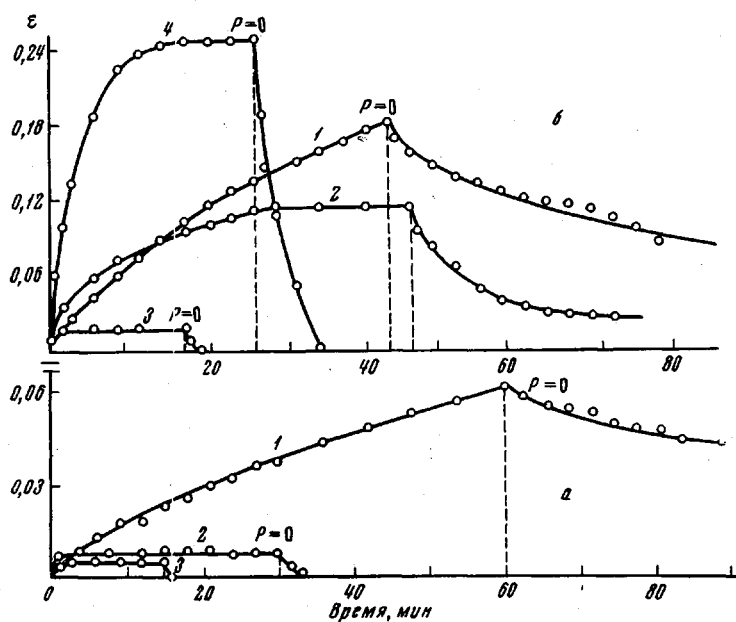


Рис. 3. Кинетика развития деформации сдвига для образца 1 при различных температурах и времени выдержки при заданных температурах до 5 час.:

$\alpha - P = \text{const} = 7,30 \cdot 10^{-2}$; $\beta - P = \text{const} = 14,60 \cdot 10^{-2}$ дин/см².
1 — 20; 2 — 30; 3 — 50 и 4 — 60°

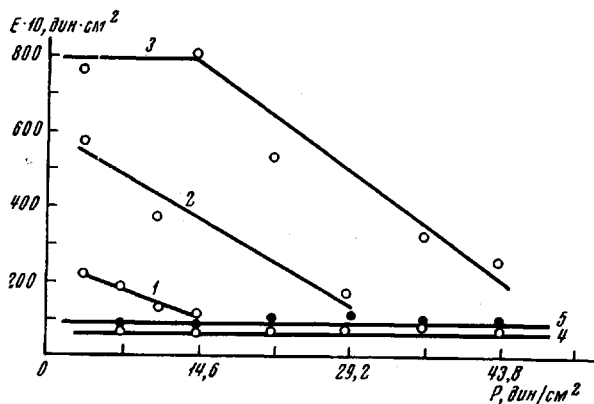


Рис. 4. Зависимость равновесного модуля E от напряжения сдвига для образца 1 при температурах:

1 — 20; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 60° для неустойчивого состояния и при 5 — 50° после достижения равновесия

На рис. 7 представлена температурная зависимость кинетики развития деформации сдвига при условии достижения равновесного состояния при каждой заданной температуре в отличие от данных, представленных на рис. 3, где кривые $\varepsilon = \varphi(\tau)_P$ снимались сразу же после установления соответствующей температуры, т. е. при условии быстрой смены температур.

Таким образом, исследование упругих свойств вязко-текучего олигомера позволило установить, что олигомерные жидкости являются структурированными системами, в которых возможно развитие упругих обра-

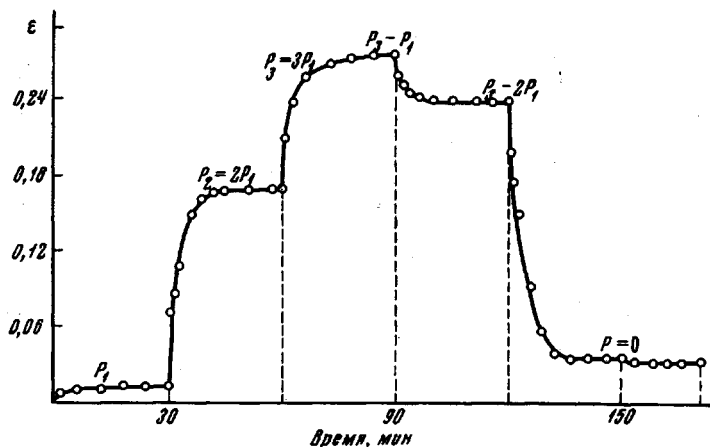


Рис. 5. Кинетика развития деформации сдвига для образца 1 при условии долевых нагрузок ($P = 14,6 \cdot 10^{-2}$ дин/см²) при 50° для неустойчивого состояния. P_1 , P_2 , P_3 — долевые нагрузки, соответствующие указанным участкам кривой.

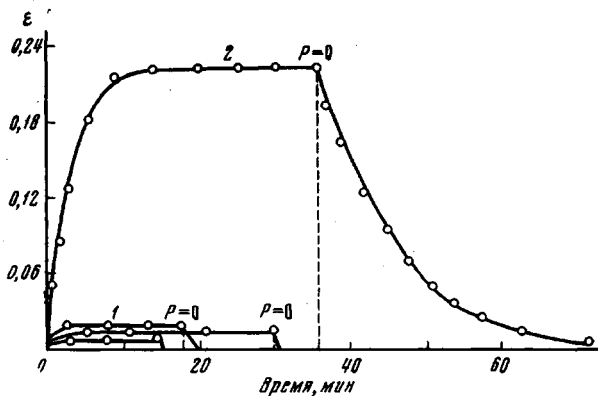


Рис. 6. Изменение деформируемости образца 1 в процессе установления равновесия при 50° и $P = 14,60 \cdot 10^{-2}$ дин/см² при нагревании до 150 (1) и больше 200 (2) час.

тимых деформаций. К тому же обнаруженные структуры являются тиксотропными, т. е. способными к самопроизвольному изменению во времени (τ'), как это следует из данных об изменении упруго-вязких констант в процессе достижения равновесного состояния. Полученные данные наряду с данными о свойствах мономолекулярных слоев олигомеров [10] и свойствах разбавленных растворов [4] позволяют считать установленным, что олигомерные молекулы обладают собственной гибкостью и способностью к изменениям формы под действием напряжений. Наличие упругих обратимых деформаций в исследованных системах может быть объяснено в соответствии с представлением Френкеля о существовании в олигомере флуктуационной аморфной сетки с временными контактами, обусловленными наличием единичных или множественных ван-дер-ваальсовых взаимодействий [11]. Зависимость величины модуля от напряжения для неравновесного состояния может быть связана с изменением конформаций олигомерных молекул при действии сдвиговых напряжений.

При 60°, когда максимально разрушаются флуктуационные структуры, на первый план выступают деформационные свойства гибких макромолекул олигомера, что проявляется в очень отчетливом возникновении и по-

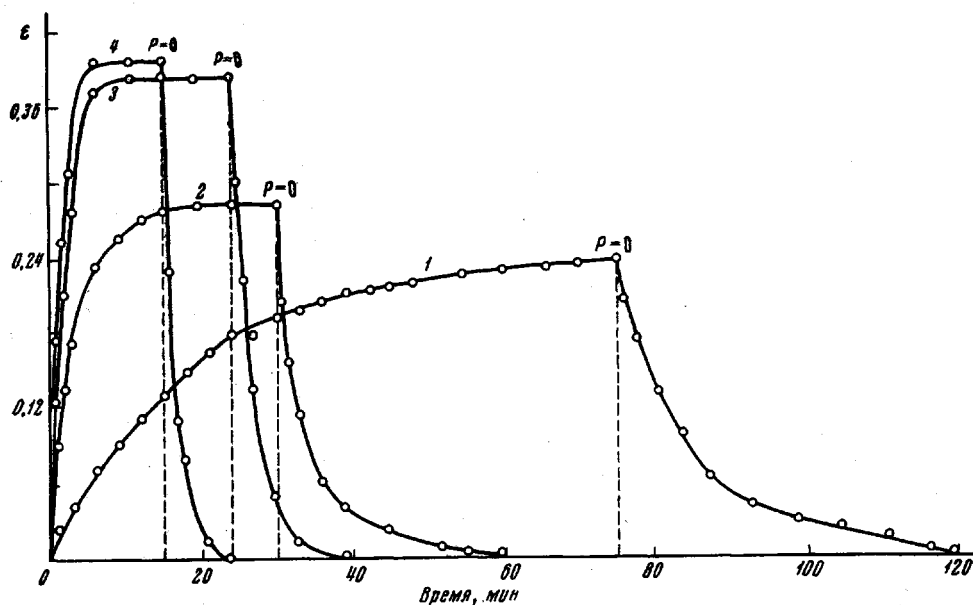


Рис. 7. Кинетика развития деформации сдвига для образца 1 при различных температурах для равновесного состояния:

1 — 30; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 70°

следующем спаде после разгрузки эластической, временной деформации. В этом случае вязко-текучий олигомер полиэфира по реологическим свойствам подобен твердому образцу эластомера, деформируемого нагрузками, не вызывающими пластического течения образца.

Зависимость равновесного модуля $E \cdot 10$ от продолжительности нагревания и напряжения сдвига при 50° для неравновесного состояния системы

Время, часы	$P \cdot 10^2, \text{дин/см}^2$				
	7,3	14,6	29,2	36,5	43,8
30	610	810	—	—	—
60	6090	2030	277,0	320	259,0
80	—	2440	286,0	289	—
150	—	2440	216,0	—	159,0
200	47,2	68,0	129,0	—	135,0
400	58,6	95,2	103,0	87,0	97,5

Полученные данные указывают на необходимость учета аномалий реологических свойств олигомеров при переработке и получении из них полимерных материалов.

Выводы

1. Исследована кинетика развития деформации сдвига двух образцов сложного полиэфира (линейного и разветвленного с молекулярным весом ~ 2000 и ~ 2500 соответственно) методом снятия реограмм $\epsilon = \varphi(\tau)_P$ при напряжениях сдвига $P = 3,6 - 43,8 \cdot 10^{-2} \text{ дин/см}^2$ и температурах 20—70°.

2. При заданных режимах деформации реограммы для исследованных образцов выражаются кривыми, соответствующими обратимой временной деформации или деформации упругого последствия, обусловленной гибкостью олигомерной молекулы и флуктуационной аморфной сеткой, тиксотропно разрушаемой при повышении температуры и увеличении напряжения сдвига.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 28, 666, 1966.
2. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 176, 1341, 1967.
3. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, 141, 387, 1961; Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андриященко, Коллоидн. ж., 21, 598, 1959.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Л. А. Осинина, Высокомолек. соед., Б10, 277, 1968.
5. П. А. Ребиндер, Сб. трудов института физической химии АН СССР, 1950, вып. 1, стр. 5; П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Докл. АН СССР, 81, 85, 1950.
6. И. А. Думанский, Л. В. Хайленко, Коллоидн. ж., 15, 426, 1953; Коллоидн. ж., 22, 277, 1960.
7. Л. В. Хайленко, Докл. АН СССР, 115, 1135, 1957.
8. Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 18, 107, 1955.
9. А. А. Трапезников, Труды конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, Киев, 1952; И. А. Думанский, Л. В. Хайленко, Коллоидн. ж., 23, 694, 1961.
10. А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов, В. К. Майструк, Докл. АН СССР 178, 1129, 1968.
11. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Ю. Н. Панов, Высокомолек. соед., 6, 1912, 1964.

POST-ACTION ELASTIC DEFORMATION IN VISCO-FLUID POLYESTERS

L. V. Khailenko, Yu. S. Lipatov

Summary

Kinetics of shear deformation in two samples of polyesters (linear and branched with molecular weights ~ 2000 and ~ 2500) have been studied by method of rheograms $\varepsilon = \varphi(\tau)_P$ at shear stresses $P = 3.6-4.38$ din/cm² and temperatures 20-70°C. At fixed regimes of deformation rheograms correspond to reversible time deformation and deformation of elastic post-action related to flexibility of oligomeric molecule and fluctuation amorphous network ticsotropically degraded at higher temperatures and shear stress.