

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 169, 1272, 1964.
2. В. А. Карагин, Успехи химии, **35**, 1006, 1966.
3. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., **B10**, 582, 1968.
4. С. Н. Колесов, Электричество, 1968, № 9, 80.
5. А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев, Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков, изд-во «Высшая школа», 1966.
6. Г. А. Воробьев, М. Н. Лисецкая, Физика твердого тела, **36**, 1886, 1966.
7. П. Н. Миролюбов, М. В. Костенко, М. Л. Левинштейн, Н. Н. Тиходеев, Методы расчета электростатических полей, изд-во «Высшая школа», 1963.

УДК 541.64:678.664:539.199

РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ И СТРУКТУРА СЕТКИ В СПИТАХ ПОЛИУРЕТАНАХ

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов

В соответствии с флуктуационной теорией прочности Журкова [1], разрушение полимерных образцов носит временный характер, вследствие чего экспериментально фиксируемое разрывное напряжение не является однозначной характеристикой прочностных свойств полимеров, так как его величина зависит от условий опыта [2]. Однако, как было показано в [3], прочностные свойства полимеров при одноосном растяжении, представленные в виде кривой температурной зависимости прочности в приведенных координатах $\lg(\sigma_p T_0/T) - \lg(\varepsilon_p - 1)$, (σ_p — напряжение разрыва, ε_p — относительное удлинение при разрыве, T — температура эксперимента, T_0 — произвольно выбранная температура отсчета), являются инвариантными по отношению к условиям эксперимента. Это обстоятельство было использовано в теоретической работе Бьючи [4], согласно которой разрушение полимерного образца наступает в момент, когда участки цепей между спшивками или захлестами цепей полностью разворачиваются. Этому моменту соответствует значение относительного удлинения ε_{\max} , равное координате вершины полу параболической кривой прочности в указанных выше координатах. Таким образом, если предположить аффинный характер деформации, то величина ε_{\max} показывает, во сколько раз длина R полностью вытянутой цепи больше ее размера r в недеформированном состоянии, т. е.

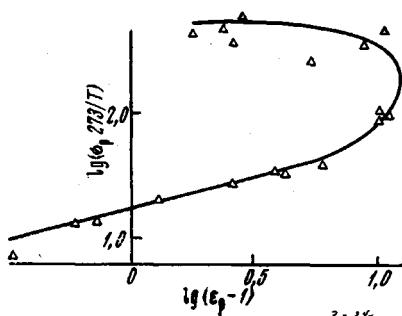
$$\varepsilon_{\max} = R/r \quad (1)$$

В работе [5] было показано, что $r \cong (\bar{r}_0^2)^{1/2}$, где \bar{r}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами изолированной цепи в θ -растворителе в случае, когда молекулярный вес этой цепи M равен молекулярному весу участков цепей между узлами сетки M_c в блочном полимере, т. е. выполняется соотношение $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} \cong r/\sqrt{M_c}$. Этот результат является экспериментальным подтверждением теории Флори [6], согласно которой размеры цепей макромолекул в аморфных полимерах близки к невозмущенным. Следует отметить, что в работе [5] исследовались полимеры, в которых узлы пространственной сетки образованы либо химической спшивкой (натуальный каучук), либо захлестами цепей (полистирол, полиметилметакрилат). Очевидно, что для этих полимеров значение M_c можно считать примерно постоянным во всем интервале значений степени вытяжки вплоть до разрыва образца. Поэтому представляет интерес исследовать применимость полученного в работе [5] соотношения для случая

спицтых полиуретанов, в которых пространственная сетка образуется как химическими, так и физическими связями. Как было показано в [7], в этом случае эффективная густота сетки определяется главным образом концентрацией физических связей, и поэтому значение M_c , рассчитанное для малых удлинений, может не соответствовать значению M_c при разрывном удлинении ϵ_p .

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись спицтые полиуретановые эластомеры на основе этиленгликольадипината (соответственно ЭЛ-1 и ЭЛ-2) и полифурил (ЭЛ-3 и ЭЛ-4) с молекулярными весами 1000 и 2,4-толуилидендиизоцианата. В качестве спицивающего агента использовали смесь диэтиленгликоля с глицерином в соотношении 1 : 1 (ЭЛ-1 и ЭЛ-3) и 1 : 3 (ЭЛ-2 и ЭЛ-4). Отверждение проводили при 80°. Общее соотношение OH/NCO для всех эластомеров составляло 1 : 1. Испытания на растяжение проводили при температурах -70; -30; 0; 20; 50 и 100° на разрывной машине марки ZM-20. Скорость растяжения образцов составляла 40 мм/мин. Воспроизведимость экспериментальных значений σ_p и ϵ_p зависела от температуры опыта и в среднем не превышала $\pm 15\%$. Полученные значения σ_p и ϵ_p для всех эластомеров, приведенные в табл. 1, использовались для построения кривых температурной зависимости



Зависимость $\lg(\sigma_p / 273/T)$ от $\lg(\epsilon_p - 1)$ для ЭЛ-1

Таблица 1.
Экспериментальные значения разрывного напряжения σ_p и относительного удлинения при разрыве ϵ_p для исследованных полимеров

Темпера- тура, °C	ЭЛ-1		ЭЛ-2		ЭЛ-3		ЭЛ-4	
	ϵ_p , %	σ_p , $\kappa\Gamma/cm^2$						
-70	44	495	25	544	42	436	75	418
-30	330	420	500	425	225	344	340	406
0	940	360	870	335	1040	254	704	215
20	1100	108	1080	61,5	935	119	810	113
50	506	40	420	26	920	58	975	36,5
100	175	18	83	10	1716	12	425	15

П р и м е ч а н и е. Представленные в таблице значения ϵ_p и σ_p получены усреднением результатов трех независимых измерений.

прочности в координатах $\lg(\sigma_p / 273/T)$ — $\lg(\epsilon_p - 1)$, из которых определялись значения ϵ_{\max} . На рисунке в качестве примера приведен график для ЭЛ-1. Аналогичные графики были построены для остальных эластомеров. Значения M_c были рассчитаны из данных по величине равновесных модулей высокой эластичности [8]. Для расчета соответствующих значений R использовали известные данные о величинах длин связей и валентных углов.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены значения $r/\sqrt{M_c}$, которые сравниваются со значениями $(r_0^2/M)^{1/2}$, полученными в результате исследования разбавленных растворов соответствующих линейных олигоуретанов методами вязкости, диффузии и светорассеяния [9]. Как видно из таблицы, значения $r/\sqrt{M_c}$ для ЭЛ-1 и ЭЛ-2 хорошо коррелируют между собой и близки к соответствующим значениям $(r_0^2/M)^{1/2}$. Несколько хуже корреляция между значениями $r/\sqrt{M_c}$ для ЭЛ-3 и ЭЛ-4. Это расхождение можно было бы объяснить ошибкой эксперимента, однако ему можно дать разумное фи-

Таблица 2

Расчетные размеры макромолекул исследованных сшитых полиуретанов

Полимер		M_c	$R, \text{ \AA}$	ϵ_{\max}	$r/\sqrt{M_c}, \text{ \AA}$	$(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}, \text{ \AA}$	$a/\gamma, \text{ \AA}$	M_{CB}/γ^2
На основе олигоэтиленгликольадипината 1000	ЭЛ-1	6600	462	12,5	0,455	0,555	2,96	42,3
	ЭЛ-2	4450	312	10,4	0,450		2,9	41,3
На основе полифурилата 1000	ЭЛ-3	10060	686	10,1	0,68	1,43	6,73	98,5
	ЭЛ-4	3350	229	4,02	0,98		14,1	206,0

зическое толкование. Как указывалось выше, для отверждения эластомеров использовали смесь диэтиленгликоля с глицерином в соотношении 1 : 1 для ЭЛ-3 и 1 : 3 для ЭЛ-4. Поэтому можно утверждать, что вклад химических связей в эффективную густоту сетки должен быть выше для ЭЛ-4, чем для ЭЛ-3. Следовательно, использованное нами в расчетах значение M_c для ЭЛ-4 будет меньше зависеть от степени вытяжки, чем M_c для ЭЛ-3, что должно приводить к лучшему согласию между значениями $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ и $r/\sqrt{M_c}$ для ЭЛ-4, чем для ЭЛ-3. Как видно из табл. 2, это предположение подтверждается результатами наших экспериментов. Близкое соответствие между значениями $r/\sqrt{M_c}$ для ЭЛ-1 и ЭЛ-2, также отличающихся по густоте сетки химических связей, можно интерпретировать как свидетельство большей прочности сетки физических связей в этих эластомерах, сохраняющейся вплоть до разрыва образца. С этим выводом согласуются результаты работ [10, 11], в которых было показано, что прочность физических (водородных) связей в полиуретанах на основе сложных полиэфиров значительно выше, чем в полиуретанах на основе простых полиэфиров.

Из таблицы видно, что расчетные значения $r/\sqrt{M_c}$ имеют тот же порядок, что и определенные экспериментально величины $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ и равны $r/\sqrt{M_c} = 0,5-0,8 (\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$, что согласуется с результатами работы [5]. Несовпадение значений $r/\sqrt{M_c}$ и $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ по абсолютной величине авторы [5] объясняют приближенностью граничных условий в их расчетах, например предположение об аффинном характере деформации и использование среднего значения M_c . Однако нам представляется, что различие значений $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ и $r/\sqrt{M_c}$ может иметь более принципиальный характер. Действительно, как указывает Тобольский [12], размеры входящих в сетку макромолекул определяются условиями процесса сшивки, в том числе наличием или отсутствием растворителя, концентрацией сивающего агента, степенью ориентированности системы, температурой и т. д. Считая, что исследованные нами объекты были получены сшивкой полностью отрелаксировавших расплавов, мы ограничимся рассмотрением влияния температуры. Как известно [13], изменение размеров цепей с температурой определяется знаком температурного коэффициента (невозмущенных) размеров $d\ln\bar{r}_0^2/dT$. Для всех исследованных в данной работе эластомеров были экспериментально [8] получены значения $d\ln\bar{r}_0^2/dT < 0$, что формально указывает на уменьшение среднеквадратичных размеров \bar{r}_0^2 цепей при повышении температуры. В то же время представленные в таблице значения $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ были получены при 20° [9]. Таким образом, невозмущенные размеры макромолекул при температуре сшивки (т. е. при 80°) должны быть меньше, чем представленные в табл. 2. Принимая, например, для ЭЛ-1 полученное ранее экспериментально [8] значение $d\ln\bar{r}_0^2/dT = -2,46 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$; в результате элементарного расчета получаем для

80° значение $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} = 0,51$, что уменьшает разницу между $r/\sqrt{M_c}$ и $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ до 10%.

Имеющиеся данные позволяют также оценить гибкость цепей исследованных эластомеров. Это наглядно видно из сравнения значений a/γ и M_{cb}/γ^2 [5], приведенных в последних столбцах табл. 2. Величина a представляет собой длину, а M_{cb} — молекулярный вес сегмента гипотетической цепи со свободным вращением, имеющей молекулярный вес, равный M_c . Эти величины можно рассчитать по формулам [5]:

$$a = \gamma R / \varepsilon_{max}^2 \quad (2)$$

$$M_{cb} = M_c \cdot \gamma^2 / \varepsilon_{max}^2 \quad (3)$$

(где $\gamma = const \gg 1$). Поскольку величина сегмента является мерой термодинамической гибкости цепи, то очевидно, что меньшими значениями a и M_{cb} будут обладать более гибкие цепи. Сравнение значений a/γ и M_{cb}/γ^2 для исследованных эластомеров показывает, что термодинамическая гибкость макромолекул ЭЛ-1 и ЭЛ-2 выше, чем у ЭЛ-3 и ЭЛ-4, что согласуется с полученными ранее результатами [9, 11].

В заключение проанализируем изложенные выше результаты с точки зрения современных представлений о структуре аморфных полимеров [14]. Полученное нами удовлетворительное согласие между скорректированным значением $r/\sqrt{M_c}$ и экспериментальной величиной $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ является формальным подтверждением корректности теории Бьючи [4, 5], исходной предпосылкой которой послужил тезис Флори об идентичности размеров макромолекул полимеров в θ -растворителях и в конденсированном аморфном состоянии. Расчетные значения $r/\sqrt{M_c}$ определяются по формуле (1), в которую входит величина R , пропорциональная M_c . Таким образом, численное значение $r/\sqrt{M_c}$ является чрезвычайно чувствительным к величине параметра сетки M_c и поэтому количественное соответствие между величинами $r/\sqrt{M_c}$ и $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ принципиально может быть достигнуто лишь при условии выполнения основных предпосылок кинетической теории высокоэластичности [13], согласно которой были определены значения M_c . Исследования термодинамики высокоэластической деформации полиуретановых эластомеров [8, 15, 16] показали значительное отклонение свойств этих систем от поведения, предсказываемого классической теорией высокоэластичности. Эти отклонения могут быть обусловлены как значительной интенсивностью межмолекулярного взаимодействия в полиуретанах [15, 16], так и отличием реальной структуры их сетки от предполагаемой теоретически, что связано с фактом существования в объеме этих эластомеров определенной упорядоченности на надмолекулярном уровне [17]. В свете этих представлений становится очевидным, что величина M_c , определяемая по релаксации напряжения, не обязательно будет иметь физический смысл, предполагаемый классической теорией упругости каучука в случае полиуретановых систем. Учитывая это обстоятельство, полученная нами корреляция между значениями $r/\sqrt{M_c}$ и $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$, разумная в рамках существующих теорий [4—6], представляется недостаточно объяснимой, и поэтому проблема связи между размерами макромолекул полимеров в изолированном и конденсированном состояниях требует дальнейшего изучения.

Авторы выражают признательность Н. П. Апухтиной и Б. Е. Мюллеру за предоставление образцов и Н. И. Щепеткиной за проведение механических испытаний.

Выводы

1. Исследована температурная зависимость прочности сплошных полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров.

2. Показано, что формальная интерпретация полученных результатов по теории Бьючи, которая приводит к разумному согласию между размерами макромолекул полиуретанов в идеальном растворителе и в конденсированном аморфном состоянии, не учитывает особенностей реальной структуры сетки в полиуретановых эластомерах.

3. Показано, что термодинамическая гибкость макромолекул полиуретанов на основе сложных полиэфиров выше, чем у полиуретанов на основе простых полиэфиров.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
2. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
3. T. L. Smith, J. Polymer Sci., A1, 3597, 1963.
4. F. Bueche, J. Halpin, J. Appl. Phys., 35, 36, 1964.
5. F. Bueche, B. J. Kinzig, C. J. Cooven, J. Polymer Sci., B3, 399, 1965.
6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
7. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.
8. О. В. Середа, Диссертация, 1969.
9. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., Б10, 900, 1968.
10. Т. Тапака, Т. Уокоуата, К. Каки, Mem. Fac. Engng, Kyushu Univ., 23, 113, 1963.
11. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, 1969, № 3, 255.
12. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
13. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
15. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Н. П. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 185.
16. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Механика полимеров, 1968, 450.
17. Т. Э. Липатова, В. А. Ивашенко, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Ю. В. Пасечник, Докл. АН СССР, 178, 1116, 1968.

УДК 541.(64+162).2:678.84

О ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Ю. К. Годовский,
В. Ю. Левин, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко

Известно, что для ряда полимеров наблюдается вторичная кристаллизация [1]. Явление вторичной кристаллизации изучали для полидиметилсилоксанового каучука при исследовании процесса кристаллизации рентгенографическим методом [2]. Первичная кристаллизация полидиметилсилоксанового каучука подробно исследована при помощи калориметрического метода [3]. Цель настоящей работы — исследование вто-