

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОГО
СШИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

***Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Мозжечкова,
Н. Ф. Пугачевская, В. Е. Гуль***

Общей закономерностью для различных типов вулканизатов является экстремальная зависимость разрушающего напряжения от степени поперечного сшивания [1—3]. До некоторых значений степени поперечного сшивания превалирующим оказывается увеличение числа цепей, несущих нагрузку, и величина разрушающего напряжения растет. Дальнейшее уменьшение прочности обусловлено главным образом действием стерических препятствий, отрицательно влияющих на развитие ориентационных процессов. Оптимальное соотношение обоих факторов определяет максимальное значение прочности. Было показано, что зависимость относительного удлинения при разрыве от степени поперечного сшивания вулканизатов также описывается кривой с максимумом. Увеличение относительного удлинения объяснялось уменьшением доли необратимой деформации с ростом числа узлов, снижение относительного удлинения — уменьшением длины отрезков молекулярных цепей.

Представляло интерес исследовать зависимость прочности полимеров с пространственной сеткой химических связей от степени поперечного сшивания в широком температурном диапазоне, охватывающем стеклообразное и высокоэластическое состояния полимеров. Исследовали ненасыщенные полиэфиры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и малеинового ангидрида — $(O(CH_2CH_2O)_xOCCH = CHCO)_y$, где $x = 5—24$, $y = 4 \pm 0,5$, сшиваемые путем сополимеризации со стиролом [4].

Различную степень поперечного сшивания получали за счет введения в цепь полиэфира ПЭГ различного молекулярного веса — 200, 400, 600 и 1000 при неизменном содержании стирола, равном 50 вес. ч., а также изменением соотношения полимер — стирол при постоянном молекулярном весе исходного ПЭГ (таблица).

Степень поперечного сшивания определяли химическим методом путем гидролитического расщепления полимера [4—6] v_x и физическим методом v_Φ по уравнению Муни — Ривлина [7, 8]

$$\sigma_\infty = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 2C_2 \cdot \frac{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}}{\lambda},$$

где σ_∞ — равновесное напряжение, $\kappa\Gamma/cm^2$; $\lambda = \frac{l}{l_0}$ — относительная длина; C_1 , C_2 — константы; $C_1 = \frac{NkT}{2}$, где N — число цепей в единице объема ($N = 2v$), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $^\circ K$.

Характеристика объектов исследования

Образец, №	Молекулярный вес ПЭГ	Весовое соотношение полифир : стирол	Степень поперечного сшивания (моль/см³)		T_c , °C	Среднее число мономерных звеньев стирола в поперечной связи
			$v_x \cdot 10^4$	$v_\Phi \cdot 10^4$		
1	1000	15 : 85	2,16	—	57	70
2	1000	30 : 70	4,24	0,40	75	34
3	1000	50 : 50	6,10	1,4	47	17
4	1000	70 : 30	7,32	—	25	8
5	600	50 : 50	8,04	2,70	28	—
6	400	50 : 50	14,3	—	33	—
7	200	50 : 50	18,6	—	53—55	—

Зависимость разрушающего напряжения и деформации при разрушении от степени поперечного сшивания v_x для материалов, полученных на основе ПЭГ различного молекулярного веса в температурном диапазоне $-20 - +100^\circ$, представлена на рис. 1.

Согласно полученным данным (рис. 1, а), в исследуемом интервале степеней поперечного сшивания разрушающее напряжение с увеличением числа поперечных связей увеличивается. Можно предположить, что максимум, типичный для кривых зависимостей σ_p от v , в данном случае

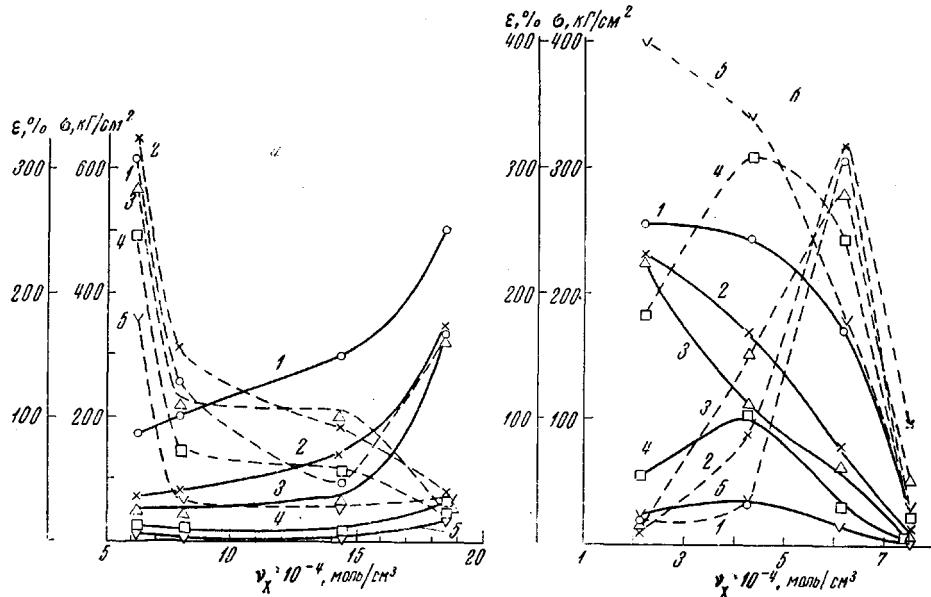


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения (сплошные кривые) и деформации при разрушении (пунктирные кривые) от степени поперечного сшивания полизифиров на основе ПЭГ различного молекулярного веса с постоянным количеством стирола (а) и полизифира на основе ПЭГ-1000 с переменным количеством стирола (б):
1 — 20; 2 — 40; 3 — 70 и 5 — 100°

окажется в области больших степеней поперечного сшивания, так как развитие ориентационных процессов в полизифирных сетках облегчается присутствием большого числа трифункциональных узлов. С повышением температуры зависимость σ_p от степени поперечного сшивания для указанного интервала степеней поперечного сшивания становится менее существенной. Повышение разрушающего напряжения с ростом v может быть обусловлено двумя факторами: увеличением числа цепей, несущих нагрузку, и увеличением удельной когезионной энергии, так как с ростом v увеличивается концентрация сложноэфирных и концевых групп в единице объема. С повышением температуры межмолекулярное взаимодействие становится менее эффективным. В высокоэластической области в интервале $v_x = 6 - 14 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ зависимость σ_p от v слабая. В стеклообразном состоянии зависимость σ_p от v становится резкой, что, по-видимому, в значительной мере обусловлено увеличением эффективности межмолекулярного взаимодействия.

Некоторое повышение σ_p при $v_x = 6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (ПЭГ-1000) по сравнению с σ_p , соответствующим $v_x = 8,04 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ при 70 и 100°, по-видимому, обусловлено наличием кристаллических структур, обнаруженных рентгенографическим анализом. У полизифиров, полученных на основе ПЭГ, молекулярный вес которых меньше 1000, кристаллических структур не обнаруживалось. В стеклообразной области влияние данного фактора на показатель разрушающего напряжения нивелируется усиливающейся интенсивностью межмолекулярного взаимодействия: σ_p с

повышением v растет во всем диапазоне исследованных степеней поперечного сшивания.

На втором участке кривых ($14-19 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) разрушающее напряжение как в стеклообразной, так и в высокоэластической области увеличивается в 2,5–3 раза. По-видимому, начиная с определенных значений v (для исследуемых объектов это $v_x = 14,3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), прочность определяется главным образом числом цепей, несущих нагрузку.

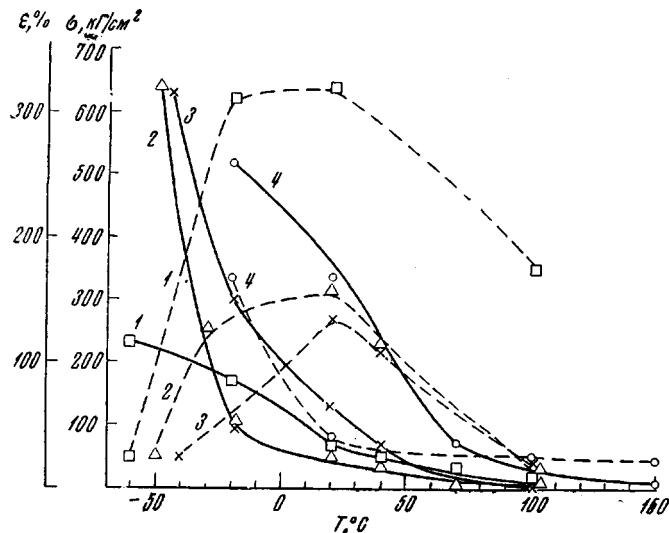


Рис. 2. Температурная зависимость разрушающего напряжения и деформации при разрушении сополимеров полизифиров различного состава с постоянным количеством стирола, $\sigma_p = f(T)$ — сплошные линии; $\varepsilon_p = f(T)$ — пунктирные линии. $v_x \cdot 10^4$ моль/см³: 1 — 6,10; 2 — 8,04; 3 — 14,30 и 4 — 18,60

Деформация при разрушении с увеличением степени поперечного сшивания уменьшается для всех исследуемых температур, кроме -20° , при которой для $v_x = 18,6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ наблюдалось образование шейки. Уменьшение деформации с температурой обусловлено падением прочности. На рис. 1, б представлена зависимость σ_p и ε_p от v материалов, полученных при различном соотношении полизифир: стирол (таблица, образцы 1–4). В стеклообразной области в исследуемом интервале степеней поперечного сшивания σ_p с ростом v уменьшается, в отличие от экстремальной зависимости, полученной при 70 и 100° . По-видимому, с понижением температуры максимум сдвигается в сторону меньших значений степеней поперечного сшивания. Однако при этом образуется настолько слабо сшитая сетка, что σ_p будет определяться не числом активных цепей, а содержанием стирола.

С повышением температуры тепловое движение в большей мере преодолевает межмолекулярное взаимодействие, и тогда отчетливей проявляется влияние степени поперечного сшивания. При температуре испытания 70 и 100° кривые $\sigma_p = f(v)$ проходят через максимум, обусловленный, как и в случае вулканизатов, развитием ориентационных процессов. Вместе с тем не исключено, что низкое значение σ_p для сополимера с $v_x = 2,16 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (что соответствует содержанию стирола 85 вес. ч.) может быть обусловлено тем, что указанные температуры близки к температуре размягчения полистирола и, следовательно, сивающих мостиков достаточно большой длины. При $-20, 20, 40$ и 70° кривые $\varepsilon_p = f(v)$ характеризуются наличием максимума.

Восходящая ветвь кривой может быть обусловлена увеличением гибкости отрезков цепи вследствие уменьшения эффективности межмолеку-

лярного взаимодействия между стирольными мостиками. Чем меньше длина стирольных мостиков, тем меньше вероятность их сближения на расстояние действия сил межмолекулярного взаимодействия. Согласно элементарному анализу продуктов гидролиза сополимеров данной серии, среднее количество стирольных звеньев в поперечной связи с увеличением степени поперечного сшивания уменьшается на порядок (таблица).

Нисходящие ветви кривых $\varepsilon_p = f(v)$, по-видимому, отражают увеличение интенсивности межмолекулярного взаимодействия между полиэфирными цепочками, расстояние между которыми резко сокращается по мере уменьшения длины стирольных мостиков. Оптимальное соотношение обоих факторов определяет максимум на кривой $\varepsilon_p = f(v)$. С повышением температуры до 70° наблюдается сдвиг максимума в сторону меньших значений v , что можно объяснить повышением скорости релаксационных процессов и падением прочности.

Температурные зависимости разрушающего напряжения и деформации при разрушении для исследованных полимеров представлены на рис. 2, 3. Для материалов с $v = 2,16 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ зависимость σ_p от T выражается кривой с плато, которое соответствует температурному интервалу $-20 - +50^\circ$ (рис. 3). Температурная область плато на кривой $\sigma_p = f(T)$ соответствует температурной области плато на кривой $\varepsilon_p = f(T)$ (рис. 3). Резкое падение разрушающего напряжения с температурой сопровождается ростом деформации. Последнее связано с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Полученные данные для материалов с низкой степенью поперечного сшивания позволяют определить температурную область перехода по изменению механических свойств, что имеет практическое значение.

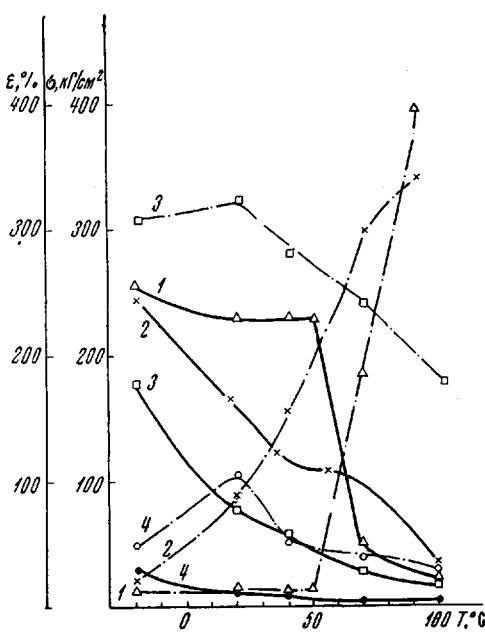


Рис. 3. Температурная зависимость разрушающего напряжения и деформации при разрушении сополимеров полизэфира на основе ПЭГ-1000 с различным количеством стирола $\sigma_p = f(T)$; $\varepsilon_p = f(T)$, $v_x \cdot 10^4$ моль/см³: 1 — 2,16; 2 — 4,24; 3 — 6,10; 4 — 7,32

Выводы

Показано, что характер зависимости разрушающего напряжения от степени поперечного сшивания исследуемых полиэфирных смол обусловлен их составом. Характер температурной зависимости прочности исследуемых полиэфирных смол со степенью поперечного сшивания, изменяющейся в интервале $4,24 \cdot 10^{-4} - 18,6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, одинаков.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
12 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, изд-во «Химия», 1964.
2. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, Коллоидн. ж., 9, 348, 1947.
3. J. Gee. Rubber Chem. and Technol., 11, 301, 1948.
4. Н. Ф. Пугачевская, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1969, № 1, 17.

5. W. Funke, W. Gebhardt, H. Roth, K. Hamann, Makromolek. Chem., **28**, 17, 1958.
6. M. Bohdanecký, J. Mleziva, A. Sternschuss, V. Zvonar, Makromolek. Chem., **47**, 201, 1961.
7. R. S. Riven, Phil. Trans., A-241, 379, 1948.
8. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Е. С. Осипова, Н. И. Можжекова, Н. Ф. Пугачевская, О. И. Савичева, Г. М. Авдеева, Высокомолек. соед., А11, 2475, 1969.

УДК 677.4:620.179.4

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДГЕЗИЮ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ К ОРИЕНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ВОЛОКНАМ

А. И. Куриленко, И. Г. Никулина, Г. В. Ширяева

В работе изучали температурную зависимость прочности адгезионного сцепления синтетических волокон различной природы с поливинилацетатом, полистиролом, поливиниловым спиртом и эпоксидным полимером. В литературе мало сопоставимых количественных данных по адгезии полимерных связующих к волокнам, и, по нашим сведениям, влияние температуры на адгезию волокон не исследовалось. Проведение таких исследований представляет интерес не только в научном, но и в практическом отношении в связи с проблемой kleеных волокнистых материалов.

Методика эксперимента

Опыты проводили с волокнами полизтилентерефталата (лавсана), поликарбамида (капрона), поливинилового спирта (ПВС) и полипропилена промышленного изготовления (диаметром $\sim 20 \text{ мк}$). Характеристики волокон приведены в [1].

Адгезию определяли методом сдвига моноволокна относительно микроблока связующего [1], позволяющим вычислять удельную прочность адгезионного сцепления σ , kГ/см^2 , и проводить разрушение склейки в сходных условиях, имитирующих нагружение элементарного узла нетканых волокнистых материалов со структурой ткани. Каждое значение σ в тексте — среднее из 20—40 измерений, среднеквадратичная ошибка менее 10%. Склейки готовили из 5% растворов полистирола в стироле, поливинилацетата в ацетоне, поливинилового спирта в воде, которые наносили на поверхность перекрещенных волокон в местах их контактов и затем выдерживали 24 часа при 20° и 3 часа при 100° для полистирола и при 80° — для поливинилацетата. Эпоксидный полимер ЭД-5 отверждали полизтиленполиамидом по обычной методике. Все операции проводили на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Ранее была установлена [1] корреляция между экспериментальными величинами адгезионной прочности сцепления и параметром, характеризующим величины свободной поверхностной энергии волокон и связующих различной природы, объясненная с точки зрения адсорбционной теории адгезии. Такая же корреляция, в принципе, наблюдается в приведенных данных для каждой серии экспериментов. Величины γ_k (критического поверхностного натяжения) равны 46, 43 и 31 $\text{эр}/\text{см}^2$ для капрона, лавсана и полипропилена соответственно [1]. При 20° по убыванию адгезии ПВС к волокнам последние образуют ряд: капрон > лавсан > > полипропилен (рис. 1).

Поливинилацетат имеет также наименьшую адгезию к полипропиленовому волокну. Однако по убыванию величин адгезии поливинилацетата к другим волокнам образуется ряд: ПВС > лавсан > капрон, не совпадающий с рядом по величинам γ_k . Вероятно, эти отклонения отчасти вызваны специфическим взаимодействием полярных групп полимеров связующего и волокон на поверхности их контакта. ПВС имеет наибольшую концентрацию полярных групп и наибольшую адгезию; лавсан и