

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИТЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ СТЕКОЛ

З. С. Белоконь, А. Е. Скоробогатова,^{} Н. Я. Грибкова,
С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев,^{*} П. В. Козлов,
В. А. Кабанов*

Изучены механические свойства сополимеров метилметакрилата с диметакрилатэтиленгликолем. Рассмотрено влияние адсорбционно-активной среды и пластификатора на деформационно-прочностные свойства спищих стекол. Результаты интерпретированы, исходя из неравномерного распределения межмолекулярных химических связей в полимерном теле.

Общепринятое описание механических свойств спищих полимерных систем основано на представлениях о статистически однородной молекуллярной сетке, узлы которой равномерно распределены в объеме образца [1]. Вместе с тем ряд прямых и косвенных данных о структурной гетерогенности и о наличии областей упорядоченности в линейных аморфных полимерах (см., например, [2]), которые, по-видимому, должны сохраняться и при их спшивании различными способами, неизбежно ведут и к новой постановке вопроса о характере распределения межмолекулярных химических связей в спищих полимерных системах. Такие соображения уже обсуждались в ряде работ, посвященных в основном структурным аспектам вулканизации каучуков (см. например, [3]). Значительно меньше исследований посвящено структурно-механическим аспектам поведения спищих полимерных стекол [4]. Эти вопросы были затронуты нами в недавно опубликованной работе [5]. В данной статье изложены результаты систематического изучения влияния межмолекулярных химических связей на деформационные свойства спищих ПММА в стеклообразном состоянии, а также действия адсорбционно-активных сред и пластификаторов на спищие системы.

В качестве объектов выбраны сополимеры метилметакрилата (ММА) с различными количествами диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Формирование сетки происходило непосредственно в процессе роста макромолекул при полимеризации в массе, т. е. в процессе перехода от мономера к твердому полимерному телу.

Полимерные стекла получали в формах из силикатного стекла, степень спшивки регулировали количеством вводимого в реакционную смесь ДМЭГ (0,05–11 мол. %). При изучении влияния пластификатора на свойства спищих полимеров полимерные стекла получали из мономерной смеси, в которую добавляли нужное количество дигидрофталата (ДБФ). В качестве инициатора использовали дициклогексилпероксидкарбонат в количестве 0,3% и 0,005 вес.% для стекол толщиной 1 и 20 мкм соответственно.

Образцы для испытаний готовили механической обработкой: для сжатия в виде цилиндров из листов толщиной 20 мкм и растяжения в виде двухсторонних лопаток с поперечным сечением $2 \times 1 \text{ мкм}^2$ из листов толщиной 1 мкм.

Растяжение на воздухе и в уайт-спирите, выбранном в качестве адсорбционно-активной среды, проводили на приборе типа Поляни при скорости 1 мкм/мин.

Кинетику восстановления сжатых образцов измеряли следующим образом. Образцы сжимали при 20° со скоростью 0,1 мкм/мин на универсальной испытательной машине ЦДМ. Величину деформации измеряли индикатором с ценой деления 0,01 мкм. После достижения заданной величины деформации нагрузку снимали, и образец по-

мешали в прибор для измерения высоты при непрерывном повышении температуры. Таким прибором являлся вертикальный оптический длинометр ИЗВ-2 с термокриокамерой. Температуру поднимали со скоростью 0,8 град/мин, регулирование которой осуществляли с помощью автоматического электронного программного регулятора РУ5-01М. По результатам измерения высоты деформированного образца при прогревании строили зависимость относительной величины остаточной деформации (за вычетом линейного расширения) от температуры.

Изотермы сжатия при 20–100° снимали на машине Инстрон, скорость перемещения подвижного зажима 0,5 мм/мин.

Влияние межмолекулярных химических связей на деформационные свойства стекол. На рис. 1 приведены изотермы одноосного сжатия образцов с различным содержанием сшивок (ДМЭГ). Прежде всего следует отметить тот факт, что даже образцы, содержащие ДМЭГ в количестве, достигающем примерно одного звена на 10 звеньев ММА, оказываются спо-

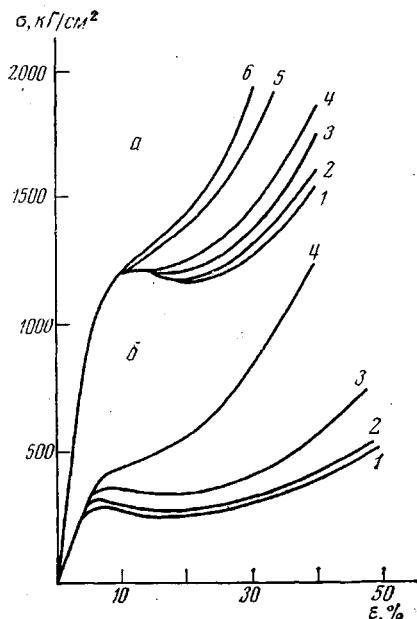


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сжатия при 20 (а) и 100° (б) сopolимеров MMA с ДМЭГ, содержащие 0 и 0,05 (1); 0,5 (2); 2,5 (3); 5 (а4), 11 (64, б) и 8 мол. % ДМЭГ (5)

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования по Вика от содержания ДМЭГ в сopolимере MMA с ДМЭГ

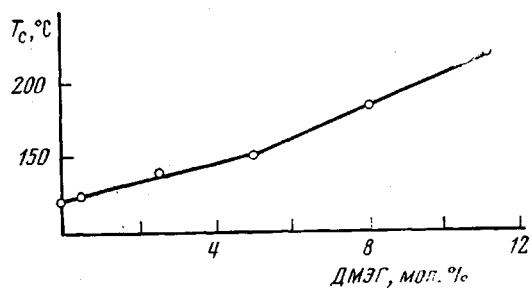


Рис. 2

собными к вынужденно-эластическим деформациям. Согласно данным Биверса и Уайта [6], молекулярная масса механического сегмента ПММА составляет 10 000. Более поздние измерения Томпсона [7] дают величины от 30 000 до 60 000, т. е. для того, чтобы среднее расстояние между химическими сшивками достигло длины механического сегмента, достаточно ввести 1 сшивку на 60–120 звеньев полимерной цепи. В образцах исследованных сополимеров с максимальным содержанием ДМЭГ методом ИК-спектроскопии не обнаружено остаточных двойных связей. Следовательно, средняя частота сшивок в них заведомо выше размера механического сегмента. Можно полагать, что последнее справедливо и для образцов с меньшим содержанием ДМЭГ. Об этом свидетельствует непрерывное увеличение температуры стеклования, определенной по Вика, во всем интервале составов сополимеров, подвергшихся механическим испытаниям (рис. 2). Если считать, что распределение межмолекулярных химических связей в сополимерах статистически однородно, то при среднем расстоянии между узлами химической сетки, меньшем длины кинетического сегмента, надо ожидать хрупкого разрушения нагруженных образцов без развития вынужденно-эластической деформации. Отсутствие хрупкого разрушения, по-видимому, однозначно свидетельствует о статистической неоднородности сетки в исследованных полимерных телах. Характерно также, что предел вынужденной эластичности σ_b на изотермах сжатия при 20° вообще не

зависит от частоты сшивок (рис. 1, а), однако зависимость проявляется при повышении температуры испытания (рис. 1, б и 3). Вынужденно-эластические деформации реализуются и при одноосном растяжении сшитых образцов (рис. 4). При этом оказывается, что независимость σ_b от частоты сшивок сохраняется вплоть до температур, близких к T_c линейного ПММА (рис. 5). Возрастание σ_b с увеличением среднего числа межмолекулярных химических связей в единице объема в случае растяжения обнаруживается только при 120° . Совокупность приведенных данных свидетельствует

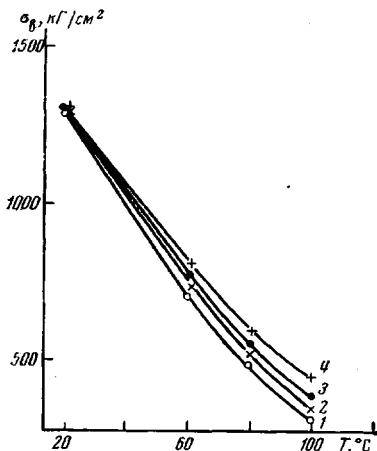


Рис. 3

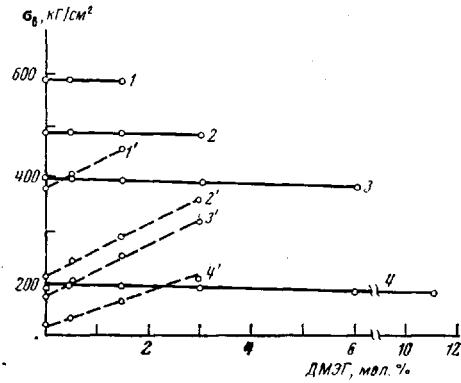


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость предела вынужденной эластичности при сжатии от температуры испытания сополимеров MMA с ДМЭГ

Содержание ДМЭГ, мол. %: 1 — 0 и 0,05
2 — 0,5; 3 — 5; 4 — 11

Рис. 4. Изотермы растяжения сополимеров MMA с ДМЭГ при 20 (I) и 110° (II)

Содержание ДМЭГ, мол. %: 1 — 0 и 0,5;
2 — 1,5; 3 — 3; 4 — 6,5; 5 — 11

Рис. 5. Зависимость предела вынужденной эластичности от содержания ДМЭГ в сополимере при растяжении на воздухе (I-4) и в уайт-спирите (1'-4') при 40 (1, 1'), 60 (2, 2'), 80 (3, 3') и 110° (4, 4')

Рис. 4

о том, что узлы химической сетки, образующиеся при радикальной сополимеризации MMA с ДМЭГ в ходе формирования полимерного блока, в основном локализуются внутри структурных элементов, которые в температурной области независимости σ_b от частоты сшивок практически не подвергаются внутренним перестройкам на начальных стадиях развития вынужденно-эластической деформации. Переход от постоянства σ_b к его возрастанию с увеличением содержания ДМЭГ в сополимерах, происходящий в области повышенных температур, свидетельствует о вовлечении в процесс деформации других структурных элементов, которые, в отличие от первых, существенно скреплены межмолекулярными химическими связями, причем в случае одноосного сжатия это вовлечение наступает при меньших температурах, чем в случае одноосного растяжения.

За пределами вынужденной эластичности изотермы сжатия и изотермы растяжения различных образцов расходятся. Напряжение при больших величинах деформации растет тем быстрее, чем выше частота сшивок.

Описанные экспериментальные данные, как уже отмечалось, невозможно объяснить в рамках представлений об однородной статистической сетке. Их интерпретацию, по-видимому, следует строить в тесной связи с общи-

ми представлениями о существовании нескольких уровней организации в аморфных полимерах.

Недавно на основании анализа многочисленных структурных и физико-механических данных Аржаков, Бакеев и Кабанов [8] предложили конкретную структурную модель аморфного полимера. В модели суммированы высказанные ранее Аржаковым и Кабановым [9] соображения о существовании в аморфном полимере «соединенных проходными цепями надмолекулярных доменов», которые потребовались для объяснения кинетики релаксации деформации ПММА и в дальнейшем оказались плодотворными при интерпретации аналогичных кинетических закономерностей релаксации стекол [10], а также независимые данные и соображения Иеха [11] и Клемента и Гейла [12] о существовании наряду с доменной также и супердоменной организаций. В модели [8] введены представления о фибриллах, составленных из доменов, которые позднее удалось наблюдать прямым электронно-микроскопическим методом [13], и конкретизировано понятие о супердоменах, как об упаковках фибрилл, в какой-то мере аналогичных сферолитам в кристаллических полимерах.

Для интерпретации экспериментальных результатов, описанных в настоящей статье, вопрос о характере упаковки макромолекул в пределах домена не является существенным. Необходимо и достаточно, однако, принять, что в аморфном полимере существует, по крайней мере, два уровня структурных неоднородностей. В рамках модели [8] первый уровень структурной неоднородности представляют домены и междоменные области (в пределах фибрилл). Второй уровень представляют супердомены и границы раздела между ними.

Согласно [10], деформирование стеклообразного полимера вдали от T_g вплоть до достижения предела вынужденной эластичности вызывает образование новых поверхностей раздела по физическим границам некоторых супердоменов. При этом благодаря афинной деформации всего супердоменного каркаса происходит некоторое смещение доменов относительно друг друга, сопровождающееся изменением конформации проходных цепей в междоменных областях. Независимость σ_b от средней концентрации сшивок, наблюдаемая в определенных температурных интервалах, означает, что границы, по которым при данных температурах происходит возникновение и развитие микротрещин в исследованных образцах, практически не скреплены дополнительными химическими сшивками. Расхождение изотерм сжатия и растяжения при величинах деформации, при которых, согласно [10], уже начинается внутренняя перестройка супердоменов, обусловленная поворотами доменов внутри фибрилл и их расщеплением (сколом) в направлении действующих касательных напряжений, указывает на то, что химические сшивки препятствуют этим процессам. Поэтому разумно допустить, что, по крайней мере, часть из них концентрируется между цепями внутри и на поверхности доменов, препятствуя тем самым сколу доменов и вытягиванию участков цепей в междоменные области.

При повышении температуры происходит общее понижение и сближение величин прочности межсупердоменных и межфибриллярных контактов. Из-за более высокого температурного коэффициента прочности межфибриллярные границы могут стать даже слабее межсупердоменных. В указанной области температур, где уже обнаруживается зависимость σ_b от частоты сшивок, морфологическая картина деформации, видимо, меняется: на первом участке деформирования новые поверхности раздела образуются уже по межфибриллярным границам (расщепление супердоменов). Химические сшивки препятствуют и этому процессу (повышение σ_b с ростом содержания ДМЭГ в образцах). Следовательно, в рамках рассматриваемой модели надо принять, что некоторые узлы сетки соединяют соседние фибриллы.

Предложенный механизм находится в согласии с результатами изуче-

ния кинетики релаксации деформации спицтых образцов, предварительно подвергнутых одноосному сжатию. Ранее при исследовании полимера восстановления одноосно сжатых образцов линейного ПММА было показано [10], что в общем случае их вынужденно-эластическая деформация распадается на две составляющих, одна из которых ε_1 во времени релаксирует ниже, а другая — ε_2 — лишь в температурном интервале стеклования. При деформациях в интервале напряжений, превышающих предел вы-

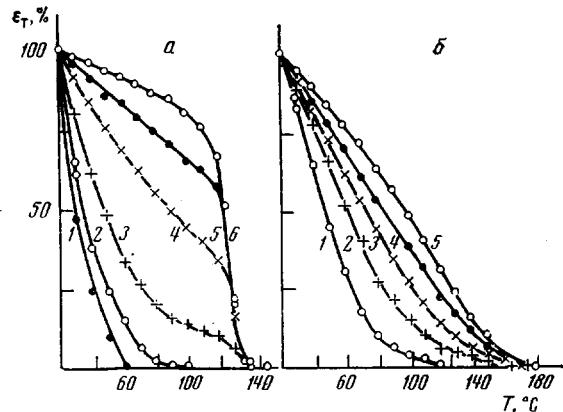


Рис. 6. Политермы восстановления образцов сополимеров ПММА, содержащих 0,5 (а) и 11 ДМЭГ (б)

Степень сжатия: а — 5,6 (1); 10,3 (2); 14,5 (3); 20,8 (4); 30,2 (5) и 50% (6); б — 6,7 (1); 10,8 (2); 16,6 (3); 21,7 (4) и 26% (5)

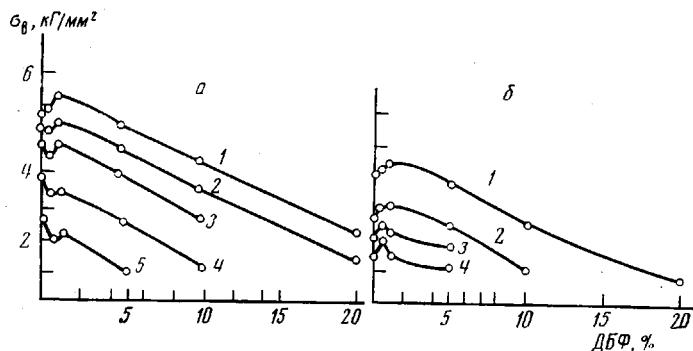


Рис. 7. Зависимость предела вынужденной эластичности при растяжении линейного ПММА (а) и сополимера ММА с 5 мол.% ДМЭГ (б) от содержания ДБФ

T , °С: а — 100 (2); 110 (3) и 120 (4); б — 80 (1);

нужденной эластичности, последующее восстановление полностью заканчивается ниже T_c . В этой области, как уже отмечалось, не происходит перестройки доменов, а афинное искажение супердоменного каркаса сопровождается лишь некоторым изменением конформаций проходных цепей в междоменных областях, которые после снятия нагрузки релаксируют ниже T_e под влиянием запасенных в системе внутренних напряжений, т. е. вся деформация приходится на долю ε_1 . При деформациях в интервале напряжений, превышающих σ_y , к ε_1 добавляется ε_2 . Она, согласно [10], обусловлена перестройкой супердоменов, взаимным перемещением, поворотами и расщеплением доменов.

На рис. 6 представлены политермы восстановления слабо и сильно спицтых образцов ПММА-стекла, подвергнутых одноосному сжатию до различных степеней. Видно, что для слабо спицтого образца при достаточно

высоких степенях сжатия четко проявляются участки низкотемпературного и высокотемпературного восстановления (рис. 6, а). В этом случае работают оба механизма деформации и релаксации. Восстановление сильно спущего образца (рис. 6, б) при тех же степенях сжатия практически заканчивается ниже T_c . Химические швы, локализованные в доменах и между соседними фибрillами, препятствуют взаимному перемещению, поворотам и щеплению доменов. Поэтому относительный вклад в общую величину деформации афинной деформации всей системы и доменов, как целого, сопровождающейся лишь изменением конформаций участков проходных цепей, фиксированных между соседними доменами, в изученном интервале степеней сжатия оказывается доминирующим.

Влияние адсорбционно-активной среды. Соображения о локализации швов, согласующиеся с представленными выше, могут быть высказаны на основании результатов механических испытаний образцов в адсорбционно-активной среде, в качестве которой был выбран уайт-спирит, не растворяющий ПММА, но хорошо его смачивающий и, следовательно, способный сорбироваться на границах раздела между структурными элементами. На рис. 5 пунктиром нанесены зависимости σ_b от концентрации швов, полученные при одноосном растяжении образцов, погруженных в уайт-спирит. Видно, что в адсорбционно-активной среде возрастание σ_b с частотой швов обнаруживается при температурах, существенно меньших, чем при деформировании на воздухе. В результате сформулированных выше представлений естественно принять, что под влиянием уайт-спирита происходит такое адсорбционное понижение прочности межфибрillлярных границ, что они становятся местами образования новых поверхностей раздела уже на начальном этапе деформирования. Отсюда и чувствительность σ_b к частоте швов, которые в соответствии с рассмотренной выше моделью локализованы, в частности, и на межфибрillлярных границах.

Влияние пластификатора. С целью выяснения влияния пластификатора на сплошные полиметакрилатные стекла были сопоставлены зависимости пределов вынужденной эластичности при одноосном растяжении от весового содержания дибутилфталата (ДБФ) в образцах линейного ПММА и сополимеров с различным содержанием ДМЭГ при различных температурах (рис. 7).

Рассмотрим вначале данные для линейного ПММА. Следует отметить, что в области очень малых содержаний хорошего пластификатора, которая обычно не привлекала внимание исследователей, зависимости σ_b носят экстремальный характер. При 40° введение пластификатора в количестве 1 вес. %, вопреки ожиданию, приводит не к снижению, а к возрастанию σ_b по сравнению с непластифицированным образцом. При больших содержаниях ДБФ наблюдается закономерное уменьшение σ_b . Таким образом, зависимость σ_b от содержания пластификатора проходит через максимум. При более высоких температурах испытаний добавление пластификатора вначале вызывает падение σ_b в области еще меньших концентраций ДБФ, за которым следует его возрастание с максимумом около того же 1%, т. е. прежнему максимуму в этих условиях предшествует минимум. Небольшие количества ДБФ, введенные в сплошное стекло (5% ДМЭГ), также вызывают повышение σ_b , значение которого проходит через максимум в области 0,5–1%. Однако в последнем случае при всех исследованных температурах минимумов, предшествующих максимумам, не наблюдается. Эффекты упрочнения сплошных стекол малыми количествами пластификатора (антипластификация) весьма значительны; для образца с 5% ДМЭГ при 120° упрочнение достигает ~30% от исходной величины σ_b . Вопрос о механизме антипластификации представляет значительный интерес и до сих пор не нашел в литературе удовлетворительного объяснения.

Можно предположить, что малые количества пластификатора способствуют ориентационному упрочнению материала в вершинах микротре-

щин, развивающихся на начальных этапах деформирования. С этой точки зрения, однако, трудно объяснить, например, сосуществование минимумов и максимумов на кривых σ_v — концентрация ДБФ для непластифицированного ПММА при температурах испытаний выше 40° . Действительно, повышение температуры само по себе также должно способствовать ориентационному упрочнению, т. е. действовать в том же направлении, что и пластификатор. Тогда дополнительное количество пластификатора никак не могло бы вызвать упрочнения образца, если при меньших содержаниях ДБФ предел вынужденной эластичности уже оказался сниженным.

Вместе с тем в рамках использованной выше модели вся совокупность явлений находит логичное истолкование, тесно связанное с интерпретацией механических свойств, рассмотренных в предыдущих разделах статьи.

Учитывая конкретизированные выше уровни структурной неоднородности полимерных стекол, естественно допустить, что хороший пластификатор, введенный в небольших количествах, прежде всего локализуется как внутри фибрилл, сорбируясь на макромолекулах в относительно дефектных междоменных областях, так и на межфибриллярных границах. Сорбция ДБФ на проходных цепях в междоменных областях должна привести к локальному уменьшению свободного объема, а следовательно, к эффективному снижению гибкости проходных цепей при данной температуре, т. е. к ожестчению фибрилл.

Поскольку деформация на участке, предшествующем достижению предела вынужденной эластичности, связана с афинной деформацией фибрилл, в которой реализуется конформационная подвижность участков проходных цепей, отмеченный фактор будет способствовать повышению значений σ_v . Сорбцию пластификатора на межфибриллярных границах следует рассматривать как фактор, потенциально способный действовать в противоположном направлении, т. е. снижать σ_v в условиях испытаний, когда общая прочность контактов на этих границах снижается настолько, что они становятся местами образования новых поверхностей раздела при нагружении образца. При растяжении образцов линейного ПММА при низких температурах в области малых содержаний пластификатора прочность межфибриллярных границ остается еще достаточно высокой, и процесс деформации начинается с разрушения физических связей на менее совершенно упакованных стыках между супердоменами. В этих условиях действует только первый фактор, т. е. ожестчение фибрилл. Отсюда и наблюдаемое возрастание σ_v , т. е. антипластификация малыми добавками ДБФ. При повышенных температурах развитие деформации уже на ранних стадиях затрагивает ослабленные межфибриллярные границы (разрушение супердоменов). В этих условиях проявляются оба фактора, причем в зависимости от концентрации пластификатора в результате доминирует либо адсорбционное понижение прочности межфибриллярных связей, либо ожестчение фибрилл благодаря сорбции пластификатора на проходных цепях, т. е. повышение плотности междоменных областей. Отсюда и два экстремума (минимум и максимум) на кривых σ_v — концентрация ДБФ. В сшитых стеклах межфибриллярные границы дополнительно укреплены межмолекулярными химическими связями. Поэтому эффект адсорбционного понижения прочности выражается; вырождается и минимум на температурной зависимости σ_v от концентрации ДБФ в области малых содержаний пластификатора. В этих системах обнаруживается только явление антипластификации малыми добавками ДБФ.

Естественно, что ДБФ, введенный в образцы в значительных количествах, будучи хорошим растворителем для ПММА, приводит к нарушению связей между макромолекулами внутри доменов, т. е. к постепенному «диспергированию» доменов, макроскопически выражаящемуся в набухании образца и в повышении его податливости в соответствии с классическими закономерностями пластификации.

Заключение. Приведенная выше интерпретация структурно-механических свойств спищих полимерных систем сделана на частном примере ПММА-стекол, в которых пространственная сетка межмолекулярных химических связей формировалась в процессе сополимеризации в массе. Вместе с тем ее основные идеи, по-видимому, приложимы к весьма широкому кругу спищих полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Плодотворность подобного подхода недавно продемонстрирована при рассмотрении поведения гомогенных и гетерогенных вулканизированных ряду каучуков [14].

В зависимости от способа создания химических спищок их распределение по элементам надмолекулярной структуры, а следовательно, и влияние на макроскопические свойства образцов может быть различным при одной и той же средней частоте спищок. Существенно, однако, что межмолекулярные химические связи, по всей вероятности, не вносят кардинальных изменений в общий мотив упаковки макромолекул, который характерен и для аморфных полимерных тел, построенных из линейных цепей.

Поступила в редакцию
19 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952; Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, Изв. АН УзбССР, серия химич., 1957, 49; Б. И. Айходжаев, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 51, 2552, 1957; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, Докл. АН СССР, 120, 1277, 1958.
4. В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. П. Чернева, Высокомолек. соед., A10, 846, 1968.
5. З. С. Белоконь, А. Е. Скоробогатова, Н. Я. Грибкова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 214, 1069, 1974.
6. R. B. Beevers, E. F. T. White, Trans. Faraday Soc., 56, 744, 1960.
7. E. Thompson, J. Polymer Sci., 4, A-2, 199, 1966.
8. C. A. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
9. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.
10. А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 211, 151, 1972.
11. G. S. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.
12. J. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
13. Д. Н. Борт, В. Д. Романов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., B16, 323, 1974.
14. А. А. Донцов, Диссертация, 1974.