

УДК 541.64:539.21

ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ ПЛАСТИФИКАТОРА

Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П., Архиреев О. С.

Исследованы особенности строения сплошных полимеров, структура которых формировалась в среде пластификатора. Увеличение количества дефектов структуры с повышением концентрации пластификатора оценивали по изменению модуля высокозластичности и молекулярной массы междуузловой цепи сетки полимера. Прослежено влияние гетерогенности системы на двойное лучепреломление и деформируемость образца во время ползучести. Показано, что влияние анизотропии пластификаторов на двойное лучепреломление системы в области эластичности невелико. В результате измерения разности хода в нагруженном образце в процессе равномерного нагревания и охлаждения получены петли фотоэластического гистерезиса, форма которых зависела от степени дефектности полимерной сетки.

Синтез пластифицированных систем путем добавления пластификатора к мономерам или олигомерам перед их отверждением получил широкое распространение на практике. Однако полимеры, полученные таким способом, как правило, неоднородны на всех уровнях структурной организации. Поэтому изучение особенностей формирования трехмерных структур в среде пластификатора и свойств образующихся сеток в связи с их топологией представляет практический и теоретический интерес [1].

В настоящей работе эти вопросы обсуждаются на основании данных, полученных при исследовании оптико-механическим методом образцов из олигомера ЭД-20 (ГОСТ-10587-76, $M=390-420$, содержание эпоксидных групп 21,3%), отверженного 40 вес. % фталевого ангидрида ($T_{\text{пл}}=130,8^{\circ}$) в среде дипропилового эфира ортофталевой кислоты (ДПОФ); константы эфира соответствовали литературным данным [2].

Смеси растворяли при 125° , выдерживали в течение 2 ч, после чего заливали в стеклянные ампулы диаметром 20 мм. Ампулы предварительно обрабатывали раствором диметилхлорсилана в бензоле. Отверждение смесей проводили по ступенчатому температурно-временному режиму: в течение 24 ч при 110 и 120° , 48 ч при 130° и 24 ч при 140° . При 10–60 вес. %-ном содержании пластификатора получали упругие прозрачные материалы без признаков синерезиса (образцы 2–7). При 70 вес. %-ном содержании пластификатора во время гелеобразования наблюдалось отделение жидкости от студня. После разделения объем низкомолекулярного компонента составлял 35% от общего объема навески и содержал ~6 вес. % эпоксидного олигомера и ~1 вес. % фталевого ангидрида¹. Упругие характеристики, плотность и T_c полимеров даны на рисунках. Образцы для испытания вырезали из блоков в форме дисков диаметром $d=18\pm0,1$ и толщиной $b=2\pm0,02$ мм. После термической обработки в режиме [3], начальная разность хода в образцах не превышала 1/60 λ_{546} . Фотоползучесть и ползучесть образцов наблюдали в изотермическом режиме ($\Delta T\pm0,1^{\circ}$) под нагрузкой, приложенной в направлении вертикального диаметра диска.

В этих опытах на установке, описанной в работе [4], измеряли перемещения горизонтального диаметра диска Δd и разность хода δ в его центре. Цена деления регистрирующих устройств составляла соответственно 200 и 1 нм. Изменения Δd и δ во времени наблюдали до условно равновесного состояния, когда приращение разности хода и деформации в течение 30 мин не превышало 0,5% от максимальных значений. Испытания каждого образца повторяли 2–3 раза и результаты измерений усредняли. Во всех опытах отклонения отдельных измерений от среднеарифметического не превышали 5%.

¹ Состав был определен методом ИК-спектроскопии Р. Р. Шагидуллиным.

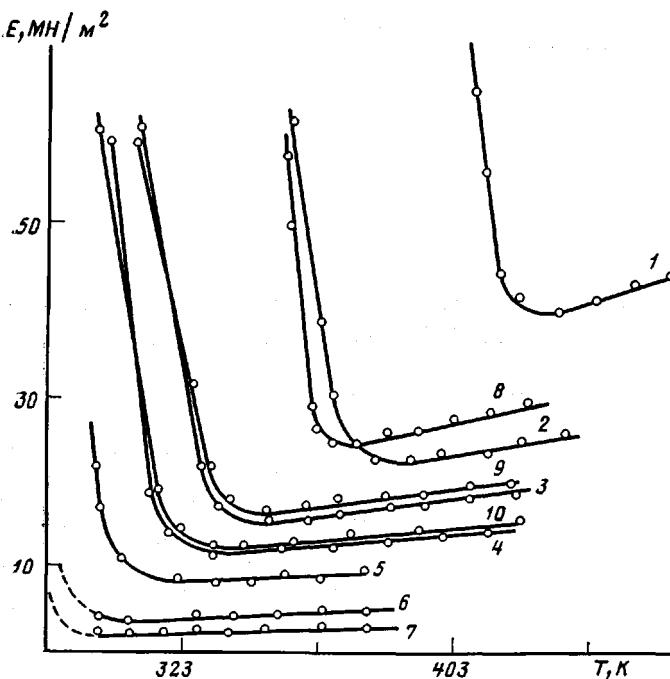


Рис. 1. Изменение условно-равновесного модуля упругости образцов в зависимости от температуры. Содержание пластификатора 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60% ДПОФ (7) и 10 (8), 20 (9) и 30% ДПЯ (10). Плотность образцов составляла 1,249 (1); 1,22 (2); 1,18 (3); 1,45 (4); 1,12 (5); 1,11 (6); 1,08 (7); 1,20 (8); 1,19 (9) и 1,16 Мг/м³ (10). Номера кривых соответствуют номерам исследуемых образцов

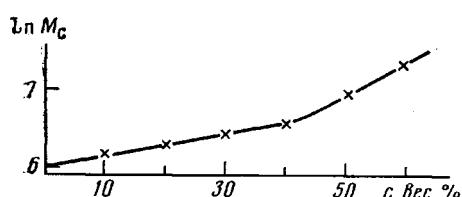


Рис. 2

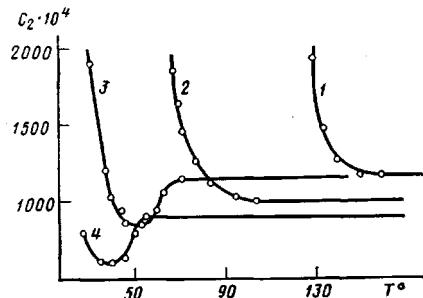


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической чувствительности по деформации эластической природы от температуры для систем, пластифицированных ДПОФ. Здесь и на рис. 6 цифры у кривых соответствуют номерам образцов

На рис. 1 приведены зависимости условно-равновесного модуля упругости полимера от температуры. Нагрузка в этих опытах подбиралась так, чтобы относительная деформация диска $\varepsilon = \Delta d / d \cdot 100$ была не выше 1,5 %. Модуль упругости вычисляли по формуле [5]

$$E = P(v + 0,273) \Delta db, \quad (1)$$

где v — коэффициент Пуассона, P — нагрузка, b — толщина образца. Как видно из рисунка, поведение функции $E = f(T)$ существенно зависит от концентрации пластификатора: с увеличением содержания ДПОФ модуль упругости полимера снижается. Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что в области высокой эластичности у всех образцов наблюдается прямолинейное увеличение модуля с повышением температуры, т. е. проявляется энтропийная природа упругости. В связи с этим для харак-

теристики сетчатой структуры исследуемых образцов целесообразно использовать уравнение кинетической теории эластичности [6]

$$E_\infty = 3RNT \quad (2)$$

Здесь E_∞ — модуль высокомодульной эластичности, определенный из уравнения (1); N — число узлов в единице объема, причем $N = \rho/M_c$ (ρ — плотность, а M_c — молекулярная масса межузловой цепи сетки). Вычисления величины N при $T_c + 30^\circ$ и $T_c + 70^\circ$ показали, что максимальное расхождение в значениях этой характеристики при выбранных температурах не превышало 4%.

Зависимость M_c от концентрации пластификатора в системе представлена на рис. 2 кривой 1 с достаточно узкой областью содержания ДПОФ, где происходит резкое изменение молекулярной массы межузловой цепи. Такой результат, видимо, связан с особенностями формирования сеток в растворе и требует более подробного рассмотрения. Известно [7], что при поликонденсации эпоксидных смол с ангидридами дикарбоновых кислот образуется микрогетерогенная сетчатая структура глобуллярного типа, глобулы которой связаны макроцепями «опушки». Физико-механические свойства таких материалов в высокомодульном состоянии определяются топологическим и надмолекулярным уровнями структурной организации [8]. Пластификация изменяет условия образования топологической структуры полимера, вызывает увеличение ММ межузловых цепей и дефектности сетки. При достаточно высокой степени конверсии пластификатор аккумулируется на границе глобуллярных образований полимера. В пластифицированной системе дефектность сетки возрастает из-за пространственной неоднородности в распределении реагентов, что в процессе реакции способствует образованию циклов и неэффективных, консольно закрепленных, цепочек. Кроме того, с ростом концентрации пластификатора в системе снижается плотность сетки зацеплений. Последнее, по-видимому, объясняет причину резкого увеличения M_c в области концентраций порядка ~40 вес. %, а факт синерезиса при 70 вес. %-ной концентрации пластификатора позволяет допустить, что в исследуемых системах $M \sim 5,5$ кг/моль является предельной для образования сетчатой структуры в среде пластификатора.

В свете изложенных представлений о механизме формования сетки в процессе поликонденсации было интересно проследить, каким образом топологическая и надмолекулярные структуры пластифицированных систем отразятся на деформации и ДЛП образцов в условиях ползучести. Исследования проводили на образцах, содержащих 0, 10, 20 и 30 вес. % пластификатора (образцы 1—4). Необходимую информацию для оценки фотоэластических свойств систем получали при совместном решении экспериментальных функций $\delta = f(t)_t$ и $\epsilon = \varphi(t)_t$ для фиксированных времен t . При такой обработке кривых фотоползучести и ползучести получали точки, которые группировались около прямой

$$\delta = \delta_0 + C_2 \Delta d / db, \quad (3)$$

где δ — измеренная разность хода; δ_0 — условно-упругая разность хода, отсекаемая на оси ординат прямой (3); C_2 — оптическая чувствительность при деформации эластической природы (ОЧД), зависящая только от температуры.

Температурная зависимость C_2 для ряда образцов показана на рис. 3. Для непластифицированных и содержащих 10 вес. % пластификатора систем (кривые 1, 2) зависимость $C_2 = f(T)$ в температурном интервале развития вязкоупругой деформации монотонно убывает и в области высокомодульной эластичности выходит на плато. При большем содержании пластификатора у этой функции перед выходом на плато проявляется «аномальная» форма экстремума в виде впадины (кривые 3, 4). Поскольку C_2 отражает изменение разности хода на единицу деформации образца, можно было проследить, каким образом на полученные результаты могла влиять оптическая природа пластификатора. Поэтому описанные выше опыты были повторены с системами, в которых образцы пластифицирова-

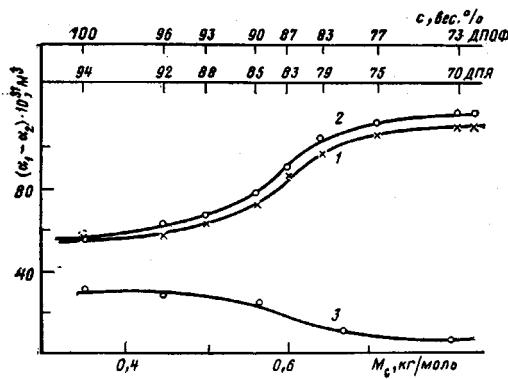


Рис. 4

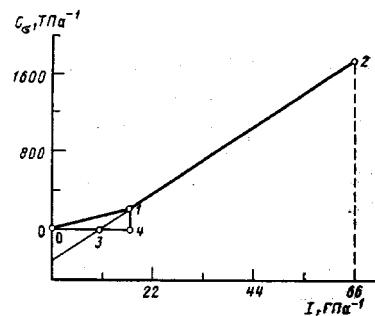


Рис. 5

Рис. 4. Изменение анизотропии поляризуемости образцов, пластифицированных ДПЯ (1) и ДПОФ (2) в зависимости от молекулярной массы межузловой цепи сетки; 3 – упругая составляющая анизотропии исследованных образцов

Рис. 5. Зависимость оптической чувствительности по напряжению от податливости I для образца 3 при 60° ; 0–4 – упругая податливость; 1–4 – оптическая чувствительность по напряжению упругой природы; 2 – условно-равновесное состояние

ли дипропиловым эфиром янтарной кислоты (ДПЯ). Молекула этого алифатического пластификатора также содержала две карбонильные группы и по длине транс-конформаций практически не отличалась от ДПОФ. Однако анизотропия поляризуемости ДПЯ в 3 раза меньше, чем у ДПОФ. Температурное изменение модуля упругости образцов, пластифицированных ДПЯ (образцы 8, 9 и 10), приведено на рис. 1. Как видно, их энтропийная упругость проявляется в тех же температурных интервалах, что и у систем с ДПОФ. Но при 10 вес.%-ной концентрации пластификаторов модуль эластичности образца 8 оказался на 15% выше модуля образца 2. В то же время с увеличением содержания пластификатора значения их модулей эластичности сближались и при 30%-ной концентрации практически совпадали.

Таким образом, замена ароматического пластификатора на алифатический не внесла каких-либо принципиальных различий и в поведение функции $C_2=f(T)$: она также монотонно снижалась до плато высокого эластичности у образцов с малым содержанием пластификатора и имела «аномальный» экстремум, когда в системах концентрация пластификатора становилась меньше 20 вес.%. Последний результат оказался неожиданным, поскольку предполагалось, что оптическая анизотропия молекул пластификатора должна влиять на ДЛП системы хотя бы за счет ориентации этих молекул относительно связанных цепей опушки глобул. Поэтому возникла необходимость проследить, каким образом изменяется анизотропия пластифицированных систем в высокоэластическом состоянии в зависимости от молекулярной массы межузловых цепей. Такая зависимость для ряда образцов показана на рис. 4. Средняя молекулярная масса межузловой цепи и соответствующее ей значение C_2 определяли из экспериментальных кривых $N=f(c)$ и $C_2=\varphi(c)$ при данном значении N (c – содержание пластификатора, вес. %).

Анизотропию межузловой цепи ($\alpha_1-\alpha_2$) вычисляли из равенства [6]

$$C_2=AN(\alpha_1-\alpha_2), \quad (4)$$

где $A=0,14(\bar{n}^2+2)^2/\bar{n}$ (\bar{n} – средний показатель преломления системы данного состава). На верхней оси абсцисс рисунка приведены концентрации полимера (в вес.%) в системах с ДПОФ и ДПЯ, которые соответствовали данному на нижней оси значению M_c . Как видно, при равной массе межузловых цепей их анизотропия в среде ДПЯ (кривая 1) оказалась только на 5% ниже, чем в среде ДПОФ (кривая 2). Но поскольку содержание полимера в среде с ДПЯ было на 3–5% меньше, чем с ДПОФ, то

можно полагать, что вклад анизотропии пластификаторов в ДЛП исследованных систем в состоянии высокоэластичности невелик. Это, вероятно, связано с тем, что при температурах высокоэластичности пластификатор становится пассивной фазой, которая не участвует в распределении напряжений через межмолекулярное взаимодействие с полимерной матрицей. S-образная форма кривых 1 и 2 в свою очередь свидетельствует о сильном росте анизотропии пластифицированных систем когда величина M_c образца увеличивается до удвоенной молекулярной массы межузловой цепи исходного полимера. При более высоких значениях M_c величина $\alpha_1 - \alpha_2$ практически не меняется. Однако у этих систем начинает проявляться «аномалия» на зависимости $C_2 = f(T)$ (рис. 3). Причем в интервале температур, где C_2 возрастает, прямые 3 пересекают ось абсцисс в области положительных значений, а отношение суммарной разности хода к суммарной деформации становится ниже значений C_2 .

Рисунок 5 иллюстрирует подобный эффект для образца 3 при 60°, когда система еще не достигла равновесного состояния высокоэластичности. Объяснение этим явлениям следует искать в структурных особенностях глобулярных образований [8, 9]. В полимерах такой структуры глобулы зафиксированы химической сеткой и физическими связями макроцепей ядра. Межузловые цепи опушки глобул также связаны физическими узлами. Однако данные связи благодаря пластификации разрушаются при более низких температурах, чем связи в ядре и, видимо, в области температур «аномалии» макромолекулы опушки деформируются до равновесия без запаздывания. В ядре же глобул процесс распада физических узлов при этих температурах еще продолжается, и конформационные перестройки макроцепей происходят с запаздыванием; время запаздывания зависит от плотности глобул и концентрации пластификатора в опушке. Перестройки макроцепей и их кооперативная ориентация в глобулах приводят к тому, что ДЛП и деформация системы увеличиваются. В системах с M_c выше 0,65 мг/моль ДЛП изменяется сильнее деформации [8]. Отметим, что отсекаемый прямой 3 отрезок 0–3 на оси абсцисс рис. 5 представляет собой только часть податливости упругой природы. Это следует из тех соображений, что системы, собственная анизотропия поляризуемости которых положительна, должны быть положительно анизотропными и при упругом деформировании. Поэтому зависимость разности хода упругой и эластической природы от деформации должна представляться ломаной линией 0–1–2, где отрезок 0–4 определяет упругую податливость образца.

В высокоэластическом состоянии упругая податливость в основном обязана искажению валентного угла. Если в первом приближении принять, что эта податливость составляет четвертую или пятую часть общей податливости образца [10], то приведенное приближение и уравнение (3) позволяют оценить величину оптической чувствительности по напряжению (ОЧН) упругой природы C_σ^0 и упругую составляющую анизотропии данного образца $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ [6]

$$A(\alpha_1 - \alpha_2)_0 = T C_\sigma^0,$$

где $C_\sigma^0 = \pi d \delta_0 / 8P$, а δ_0 – разность хода упругой природы. Как видно, из рис. 4 (кривая 3), упругая анизотропия образцов изменяется антибатно кривым 1 и 2 и форма кривой 3 дает основание заключить, что на $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ изменение числа цепей в единице объема образца оказывает более сильное влияние, чем искажение валентных углов.

Выше было показано, что при температурах высокоэластичности оптическая анизотропия пластификаторов не вносит заметного вклада в ДЛП полимерной матрицы. Однако их присутствие в системе при определенных условиях эксперимента может существенно влиять на характер развития оптического эффекта. Это проявляется на термооптических кривых $C_\sigma = f(T)$, полученных у образцов, пластифицированных ДПОФ (рис. 6). Здесь C_σ – суммарная ОЧН системы. В этих опытах предварительно нагруженный в термостате образец сначала нагревали до температуры эластического состояния ($T_c + 90^\circ$), после чего охлаждали до T_c ,

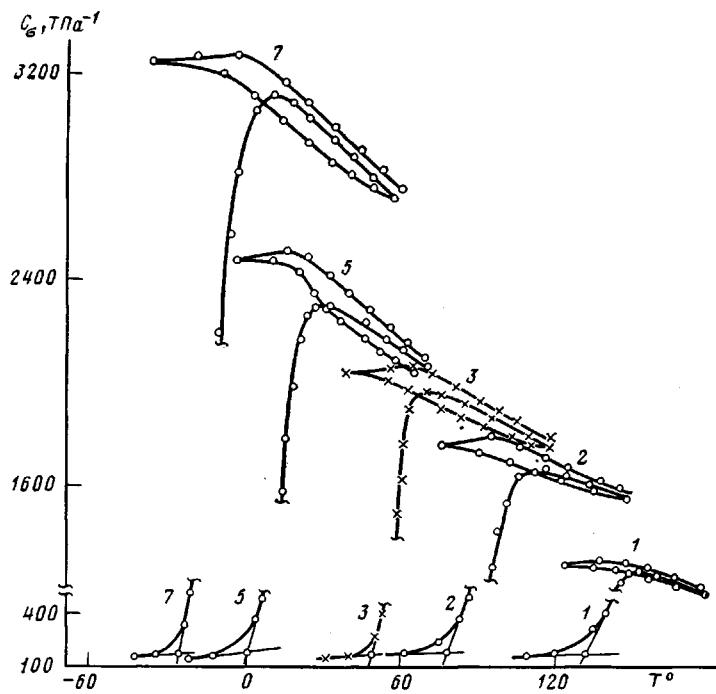


Рис. 6. Изменение оптической чувствительности по напряжению образцов в процессе нагревания и охлаждения при постоянной нагрузке ($P=2$ Н). Значения T_c определяются пересечением касательных к термооптическим кривым

а затем снова нагревали до максимально заданной температуры. В процессе нагревания и охлаждения температуру в термостате изменяли непрерывно со скоростью 1,5 град/мин. В итоге измерений разности хода во время нагревания и охлаждения образца на фоне термооптической кривой $C_o=f(T)$ были получены петли «фотоэластического гистерезиса». Такая форма изменения суммарной оптической чувствительности по напряжению оказалась неожиданной. Однако эти результаты удовлетворительно объясняются с учетом особенностей топологической и надмолекулярной структуры пластифицированных систем глобуллярного типа [9].

В первом цикле нагревания нагруженного образца выше T_c одновременно с развитием вынужденно-эластической деформации и в глобулах и в опушке начинается распад межмолекулярных связей. Консольно закрепленные цепочки, не связанные физическими узлами, становятся неэффективными и с притоком тепловой энергии стремятся принять более свернутые конформации. Однако перестройка конформаций в данных условиях опыта должна запаздывать по крайней мере по двум причинам. Об одной из них — временном различии процессов распада физических связей и перестройке цепей в глобуле и опушке — указывалось выше. Вторая вызвана уменьшением свободного объема на границе фаз из-за температурного расширения пластификатора и повышения энтропийной упругости макромолекул матрицы. Кроме того, здесь следует учсть и то обстоятельство, что перераспределение конформаций неэффективных цепочек происходит в образце, ориентированном в условиях вынужденно-эластического деформирования, когда отношение расстояний точек закрепления консолей к их длине становится меньше [11]. Все это приводит к тому, что за время нагревания до температуры (T_c+90°) конформации неэффективных цепочек не могут достичь равновесного состояния и сохраняют более вытянутые формы. В результате график функции $C_o=f(T)$ располагается выше изохронной термооптической кривой ОЧН, построенной из семейства кривых ползучести в области времен условно-равновесного состояния (на рисунке не показана).

Последующее охлаждение образца сопровождается обратным процессом: в системе происходит сжатие фазы пластификатора и увеличение расстояний между узлами сетки вследствие снижения энтропийной упругости межузловых цепей. В системе (преимущественно на границе раздела фаз) возникает избыточный свободный объем, который облегчает переход консольно закрепленных цепочек в более свернутое состояние. Поэтому нижняя ветвь петли гистерезиса в процессе «замораживания» структуры не повторяет площадки эластичности, а проходит ниже ее. В интервале температур $T_c - (T_c + 40^\circ)$, где при нагревании проявлялась вязкоупругость образца, в системе начинают интенсивно восстанавливаться физические связи как между неэффективными элементами сетки, так и по границе полимер — пластификатор. Связываясь физическими узлами, эти элементы начинают вносить положительный вклад в ОЧН системы, и нижняя ветвь петли гистерезиса возрастает, достигая насыщения при T_c .

Процессы, происходящие в системе во время второго цикла нагревания, очевидно, не должны принципиально отличаться от рассмотренных в первом цикле. В этом случае картина осложняется только тем, что распад физических связей и перераспределение конформаций неэффективных цепочек происходит на межузловых цепях, которые были дополнительно ориентированы охлаждением образца. Это, по-видимому, увеличило время запаздывания перехода цепочек в равновесное состояние, поэтому верхняя петля гистерезиса располагалась выше площадки эластичности графика функции $C_s = f(T)$. Сравнивая кривые рис. 6, можно заметить, что с ростом концентрации пластификатора в системе изменяются ширина и наклон петель кривой гистерезиса. Как видно, форма петель находится в прямой связи с топологией сетки пластифицированных систем. Поэтому данные измерения разности хода в режиме равномерного нагревания и охлаждения образца могут быть полезны для сравнительной оценки дефектности сеток.

ЛИТЕРАТУРА

- Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. 2-е изд. М., 1967. С. 205.
- Словарь органических соединений. Т. 3/Под ред. Хейльборн И., Бенбери Г. М. М., 1949. С. 664, 647.
- Фрохт М. М. Фотоупругость. Т. 1. М.; Л., 1948. С. 351.
- Зуев Б. М., Степанов Г. С., Коргов А. А. // Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. 4. Казань, 1966. С. 550.
- Зуев Б. М. Дис ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1967. С. 107.
- Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. С. 67, 132.
- Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. С. 600.
- Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
- Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1365.
- Stokmayer W. H., Hecht C. E. // J. Chem. Phys. 1954. V. 21. P. 1953.
- Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1986

OPTICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER NETWORKS PREPARED IN PLASTICIZER MEDIUM

Zuev B. M., Chistyakov Ye. V., Filippova A. P., Arkhireev O. S.

Summary

Features of structure of crosslinked polymers formed in the plasticizer medium have been studied. An increase of amount of structural defects with enhancing of the plasticizer concentration was evaluated from the change of the highelasticity modulus and MM of intercrosslinks chain of the polymer network. The effect of heterogeneity of the system on birefringence and strain capacity of a sample in creep conditions was studied. The influence of plasticizer anisotropy on birefringence in the elasticity region was shown to be slight. As a result of measuring of pathways difference in the loaded sample during equal heating and cooling the loops of photoelastic hysteresis were obtained having the shape dependent on the defectivity degree of the polymer network.