

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Б. М. Зуев, О. С. Архиреев, А. П. Филиппова

О НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ ПЛОТНОСТИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

На примере полидиаллилпимелината исследован процесс развития деструкции напряженных плотноситых полимерных сеток, когда разрыв части их цепей еще не приводил к разрушению образца. Развитие процесса оценено количественно по числу разрушений эффективных цепей в объеме полимера. Прослежено за изменением ДЛП системы в связи с разрывом и восстановлением межузловых цепей сетки. Сравнительным анализом процессов ползучести и фотоползучести установлено, что в результате деструкции конформационный набор межузловых цепей сетки выравнивается и работоспособность полимера повышается.

При полимеризации мономеров процесс спшивания молекул носит случайный характер, поэтому в объеме полимера образуются межузловые цепи различной длины. В подобной структуре ориентация межузловых цепей в поле напряжений приводит к тому, что их эффективная часть с малой ММ испытывает нагрузки, величина которых значительно выше средних [1]. Очевидно, что цепи полимера, несущие самую высокую нагрузку, будут рваться в первую очередь. Исследования процессов развития деструкции напряженной полимерной сетки, когда разрыв части цепей еще не приводит к разрушению образца, представляют теоретический и практический интерес [2].

В настоящей работе начальная стадия разрушения межузловых цепей сетки наблюдалась на плотноситых образцах, полученных полимеризацией диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот (от $-(\text{CH}_2)_2$ до $-(\text{CH}_2)_9$). В картине деструкции исследованных сеток было много общего, поэтому обсуждение полученных результатов ведется в данной работе только на примере полидиаллилпимелината (ПДАП). При необходимости обобщения результатов используются экспериментальные данные, полученные на других материалах.

Синтез и константы диаллилового эфира пимелиновой кислоты описаны в литературе [3]. Отвреждение мономера проводили в ампулах в присутствии 2% перекиси трет-бутила в атмосфере аргона по ступенчатому температурно-временному режиму: в течение 24 ч при 110 и 120°, 48 ч при 130° и 24 ч при 140°. Ампулы предварительно обрабатывали раствором диметилдихлорсилана в бензоле. Образцы для испытаний вырезали из блоков в форме дисков диаметром $d=18\pm0,1$ и толщиной $b=2\pm0,02$ мм. После термической обработки начальная разность хода в образцах не превышала 1/60 λ_{546} [4]. Каждый образец подвергался четырем сериям испытаний в условиях ползучести.

Ползучесть, а также и фотоползучесть (по данным измерения разности хода в центре диска) изучали в изотермических условиях ($\Delta T\pm0,1^\circ$) на установке, описанной в работе [5]. Диски сжимались в направлении вертикального диаметра грузом, который во всех опытах был постоянным и равным $P=130$ Н. Цена деления шинелей, фиксирующих перемещения горизонтального диаметра Δd , составляла 200, а компенсатора оптической разности хода $\delta=1$ нм. Измерения Δd и δ во времени t наблюдали до условно равновесного состояния образца, когда приращения разности хода и деформаций в течение 30 мин не превышали 0,5% от максимальных значений. Начальный отчет разности хода производили через 5 с, а деформаций – через 1 мин после нагружения образца.

В первой серии испытания на ползучесть проводили в температурном интервале 20–160°. Вторая и последующие серии этих опытов начинались с 60° и заканчивались также при 160°. После испытаний на ползучесть при данной температуре образец разгружался, его температура повышалась на 10°, а затем снижалась до

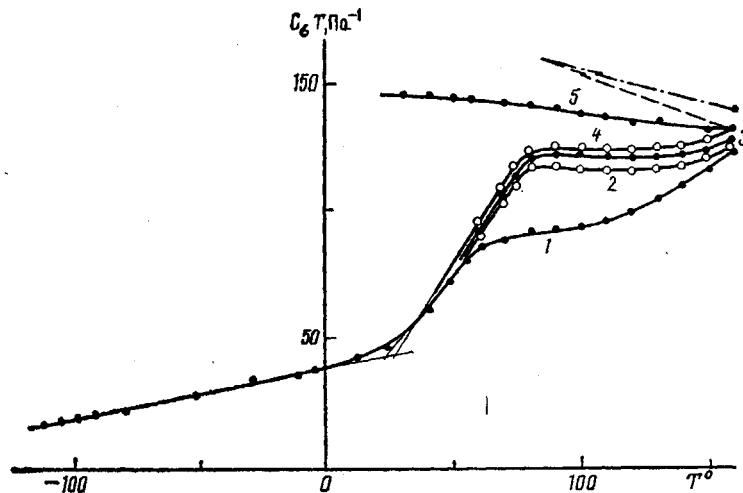


Рис. 1. Изохронные термооптические кривые суммарных оптических чувствительностей к напряжению ПДАП. Здесь и на рис. 2–4 цифры у кривых соответствуют сериям испытаний

комнатной. Перед построением кривых $\Delta d=f(t)$ и $\delta=\varphi(t)$ температура термостата устанавливалась на 10° выше первоначальной, и процедуры термостатирования, нагружения и регистрации разности хода и деформации диска повторялись. При измерении разностей хода во времени было замечено, что в области эластичности интенсивное разрушение перенапряженных цепочек во всех опытах развивалось в первые 10–15 с после нагружения. В дальнейшем процесс деструкции замедлялся настолько, что в течение 4–5 ч уже не вызывал заметного приращения ни разности хода, ни деформации образца.

На рис. 1 показаны изохронные термооптические кривые суммарных оптических чувствительностей к напряжению (ОЧН), полученных в результате четырех серий испытаний. Графики построены по данным сечения семейства кривых фотоползучести вертикалью в интервале времени условно равновесного состояния. ОЧН вычисляли из равенства $C_o = \delta \Delta d / 8P$ [4]. Форма кривых $C_o = \varphi(T)$ позволяла определить температуру стеклования полимера в условно равновесном состоянии в каждой серии испытаний. Так, например, по результатам первой серии она оказалась равной $T_c=25^\circ$ (кривая 1), а по четвертой серии — $T_c=27^\circ$ (кривая 4). Как видно, из-за деструкции полимера его температура стеклования несколько повысилась.

Жесткость образцов оценивали по величине текущего модуля упругости. Модули упругости вычисляли из формулы [6]

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

Здесь P — нагрузка; v — коэффициент Пуассона, который в области эластичности полимера принимали равным 0,5. Изохронные кривые $E=f(T)$ для ПДАП в условно равновесном состоянии представлены на рис. 2.

Сравнивая рис. 1 и 2 можно заметить, что в семействе полученных кривых от опыта к опыту область высокогоэластичности смещается и по оси абсцисс и по оси ординат. Смещение кривых по вертикали, очевидно, связано с деструкцией сетки. Наблюдаемое же смещение кривых вдоль оси абсцисс вправо, по-видимому, объясняется тем, что в полимере после каждой серии испытаний увеличивается интенсивность межмолекулярных взаимодействий и, как результат этого, изменяются его вязкоупругие свойства. Обращает на себя внимание и тот факт, что при повторных испытаниях на кривых 2, 3 и 4 в области эластичности возникает температурный участок, на котором все отчетливее проявляется линейное изменение ОЧН и модуля упругости полимера. Эти данные позволяют предположить, что в деформацию и ДЛП исследованных систем основной вклад вносится ориентационной составляющей, но он маскируется процессами деструкции полимерной сетки. Поэтому для сравнительной оценки струк-

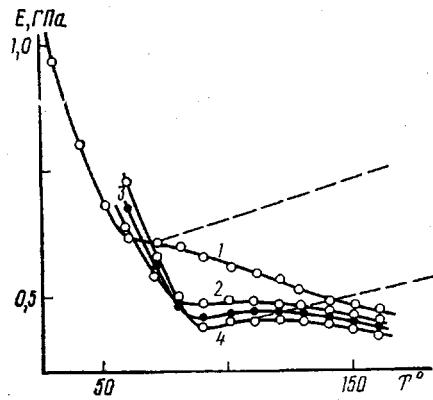


Рис. 2

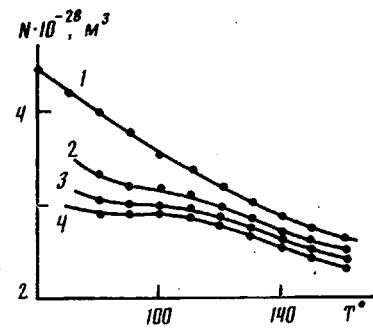


Рис. 3

Рис. 2. Изохронные кривые температурной зависимости модуля упругости ПДАП. Штриховые линии построены согласно теории из условия $E_1/T_1 = E_2/T_2$.

Рис. 3. Изменение числа межузловых цепей в единице объема полимера в зависимости от температуры

турных параметров системы в первом приближении, по-видимому, было допустимо пользоваться уравнением кинетической теории эластичности [7]

$$E = 3RNT, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, T – температура опыта. Значения параметра N для области эластичности определялись совместным решением уравнений (1) и (2) (рис. 3). Согласно кривой 1 этого рисунка, в опытах первой серии процесс деструкции системы в температурном интервале 60–160° развивался с наибольшей скоростью и почти линейно, а общее число разрушений эффективных цепей в итоге одиннадцати нагружений достигало 40 %. В следующих сериях испытаний скорость деструкции эффективных цепей замедлялась и, как следует из кривых 2, 3 и 4, плотность сетки с каждым опытом снижалась соответственно на 25, 20 и 18 %. Вместе с тем в результате деструкции конформационный набор межузловых цепей сетки выравнивался, и работоспособность полимера повышалась. Последнее подтверждалось появлением линейных участков на кривых 2, 3 и 4. Причем на кривой 4 постоянство N сохранялось уже в интервале ~30°, а термофлуктуационный разрыв межузловых цепей начинался выше 110°.

В дальнейшем анализе результатов, представленных на рис. 3 следует обратить внимание на то обстоятельство, что между числами эффективных цепей при конечном нагружении в предыдущей серии испытаний и началом нагружения в следующей серии опытов наблюдалось существенное различие. Так, после одиннадцатого нагружения в первой серии опытов (кривая 1, точка при 160°) в полимере насчитывалось $2,66 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ эффективных цепей, а после первого нагружения во второй серии (кривая 2, точка при 80°) их оказалось больше $3,33 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Аналогичная картина, хотя и с меньшей разницей в значениях N наблюдалась также при сравнении кривых 2, 3 и 3, 4 ($N = (2,53-3,03) \cdot 10^{28}$ и $(2,43-2,88) \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$). Эти данные интересны тем, что они служат свидетельством существования механизма залечивания образовавшихся дефектов во время отдыха образца, когда плотность сетки частично восстанавливается¹.

При более детальном анализе процесса разрыва и восстановления эффективных цепей полимера целесообразно рассмотреть изменение ДЛП в связи с деструкцией образца в условиях ползучести, поскольку ДЛП

¹ Структурирование полимеров под грузом, по-видимому, не происходило, так как в этом случае в образце фиксировалась бы интерференционная картина, которая не могла быть снята отжигом. Такой картины в разгруженном образце не наблюдалось.

и деформация обязаны единому физическому механизму — ориентации межузловых цепей в поле напряжений. Обработка данных опыта в этом плане начиналась с совместного решения экспериментальных функций $\varepsilon = \Delta d/d = f(T)$ и $\delta = \varphi(t)$, полученных при нагрузке P и температуре T . Взаимосвязь между ε и δ во всех опытах определялась линейным уравнением

$$\delta = \delta_0 + C_2 \varepsilon b, \quad (3)$$

где δ — наблюдаемая относительная разность хода; δ_0 — величина, отсекаемая на оси ординат продолжением прямой (3); C_2 — коэффициент оптической чувствительности к высокоэластическим деформациям (ОЧД) полимера, который, согласно теории, связан с поляризуемостью соотношением [7]

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

Здесь $A = 2\pi(\bar{n}^2 + 2)^2 / 45\bar{n}$; \bar{n} — средний показатель преломления материала, равный 1,455, а $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — анизотропия поляризуемости межузловой цепи сетки.

Результаты вычислений ОЧН и анизотропии поляризуемости представлены в виде графиков на рис. 4. При определении угла наклона семейства прямых (3) использовали ранее описанную методику [8]. Из данных рис. 4 прежде всего следует, что C_2 (кривые 1'—4') ПДАП в области эластичности с ростом температуры и числа опытов возрастает. Аналогичным образом изменяется и анизотропия поляризуемости исследованных образцов (кривые 1—4). Заслуживающий внимания результат иллюстрируется кривой 5: поляризуемость ПДАП при постоянном числе узлов в единице объема полимера падает с температурой. Так, например, при числе узлов $N = 2,9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ эта характеристика при повышении температуры со 100 и 140° снижается на 5 %.

Объяснение причин изменения рассмотренных характеристик ПДАП в описанных экспериментах, очевидно, следует искать в особенностях макромолекулярной организации этого полимера. Известно [9], что при полимеризации диаллиловых эфиров двухосновных кислот у части мономеров вторые двойные связи (до 12 %) не вступают в реакцию, и остатки этих мономеров оказываются в консольно закрепленном состоянии. В стеклообразном состоянии такие цепочки физически связаны с полярными группами макромолекул полимера и образуют смешанную по природе узлов сетку. Однако в области эластичности, когда интенсивность межмолекулярных взаимодействий невелика, консольно закрепленные цепочки становятся неэффективными и в большинстве своем представляют собой клубки свернутых конформаций, которые ориентируются вдоль эффективных цепей сетки. В такой системе вклад неэффективных цепочек в ДЛП полимера, очевидно, зависит как от угла наклона осей клубка к направлению оси межузловой цепи, так и от его «сферичности».

Рассматривая начало плато высокоэластичности как стартовое состояние модели, следует допустить, что в этих температурных условиях угол наклона клубка будет наименьшим, и поэтому его вклад в ДЛП полимера наибольшим. С повышением температуры интенсивность броуновского движения элементов сетки увеличивается, при этом увеличивается и свободный объем системы. В результате в полимере создается большая свобода для конформационных перегруппировок элементов клубка, сам клубок становится рыхлее и «сферичнее», а угол наклона его осей к межузловой цепи сетки возрастает. Все это приводит к тому, что вклад в ДЛП полимера от боковых цепочек с притоком тепловой энергии уменьшается (рис. 4, кривая 5).

Дополнительные сведения об особенностях изменения оптико-механических свойств полимера в результате деструкции его сетки были получены из экспериментально найденных функций $(\alpha_1 - \alpha_2) = \varphi(T)$ и $N = f(T)$ путем их совместного решения при различных температурах. Результаты решения для пяти температур приведены на рис. 5. Из рисунка следует, что вычисленные точки группируются вокруг кривой, соответствующей уравнению (4) при $A = 1,63$ и $C_2 = 1380 \cdot 10^{-4}$. Форма кривой позволяет за-

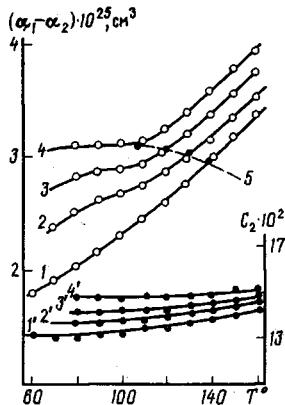


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость анизотропии поляризуемости и оптической чувствительности к деформации ПДАП от температуры

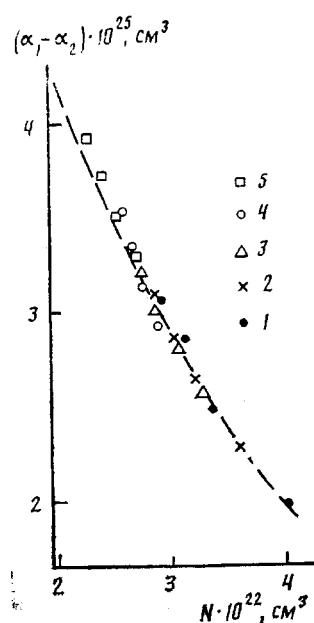


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость анизотропии поляризуемости ПДАП от числа цепей в единице объема полимера при 80 (1), 100 (2), 120 (3), 140 (4) и 160° (5)

ключить, что во время деструкции ПДАП его анизотропия изменяется тем быстрее, чем меньше остается эффективных цепей в единице объема полимера (наклоны касательных в точках $N=3,9 \cdot 10^{22}$ и $2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ соответственно равны $\sim 0,76 \cdot 10^{-47}$ и $1,43 \cdot 10^{-47} \text{ см}^3$). В итоге же четырех серий испытаний из-за деструкции полимера число эффективных цепей в его объеме уменьшается в 1,7 раза, а анизотропия эффективных цепей образовавшейся сетки увеличивается в 1,9 раза.

Удовлетворительная аппроксимация экспериментальной зависимости $N=f(\alpha_1-\alpha_2)$ уравнением (4) с неизменными параметрами C_2 и A свидетельствует о том, что во вновь образуемой сетке полимера приращение анизотропии слабо зависит от температуры опыта и в основном обязано удлиннению хребтовой части межузловой цепи. При этом соотношение вкладов консольно закрепленных и эффективных цепей сохраняется таким же, как и до деструкции. Если далее обратить внимание на положение точек 1 и 5 на рис. 5, то можно сказать, что как в процессе распада, так и в процессе восстановления межузловых цепей сетки связь между поляризуемостью системы и ее плотностью сшивки передается одной и той же зависимостью.

В дальнейшем анализе оптико-механических свойств ПДАП было целесообразно проследить за изменением ДЛП нагруженного полимера во время его охлаждения. Такие данные получали на образце, который прошел испытания по заданной программе и в последнем опыте четвертой серии в процессе прямой ползучести достигал условно равновесного состояния (рис. 1, точка при 160° на кривой 4). Измерения разности хода в этой процедуре проводили через 10°, причем на каждой ступени охлаждения образец термостатировался в течение 10 мин. Результат измерений в виде температурной зависимости оптической чувствительности к напряжению (ОЧН) представлен на рис. 1 кривой 5.

Прежде чем обсуждать особенности хода кривой 5, обратим внимание сначала на возможный вариант изменения ОЧН образца в данных условиях как результат проявления энтропийной упругости сетки, осложненной дефектами в виде неэффективных цепочек. При этом допустим, что

ОЧН конечной точки кривой 4 количественно совпадает со значением ОЧН модельной дефектной сетки. Согласно кривой 5 на рис. 4, а также результатам работы [8], температурная зависимость C_σ в области эластичности (штриховая линия) такой сетки должна быть более резкой, чем теоретическая (штрихпунктирная линия, построенная из условия $C_\sigma^1 T_1 = C_\sigma^2 T_2$ [7] при нагревании от 80° ; здесь C_σ^1 при $T_1=80^\circ$, а C_σ^2 при $T_2>T_1$). Причины этого обсуждались выше и объяснялись тем, что элементы обрамления макроцепей при нагревании или охлаждении изменяли свою конформацию независимо от эффективных цепей и тем самым вносили некоторый вклад в ОЧН системы, который не учитывался теорией. На рис. 1 кривая 5 проходила ниже штриховой линии, и это позволяет предположить, что в плотноситых сетках в процессе замораживания конформаций цепей действует более сложный физический механизм. Допустимо, например, ожидать, что у ПДАП во время прямой ползучести разрывается только часть перенапряженных межузловых цепей, а другая часть переходит в транс-конформации и находится в деформированном состоянии за счет искажения валентных углов. Очевидно, наличие предельно вытянутых межузловых цепей в системе должно накладывать определенное ограничение на свободу броуновского движения узлов, содержащих эти цепи. При охлаждении нагруженного полимера «привязанные» жесткими цепями узлы будут сдерживать разворачивание межузловых цепей с неисчерпанным набором гомо-конформаций, и последние не смогут в полной мере ориентироваться в поле напряжений пропорционально температуре, как того требует кинетическая теория эластичности. Кроме того, в предельно вытянутых цепях с оттоком тепловой энергии повышается жесткость валентного угла, что сопровождается сокращением их длины и вызывает направленное смещение узлов, которыми эти цепи связываются.

Картина усложняется еще и тем, что при охлаждении полимера конструктивно закрепленные цепочки сетки вынуждены изменять конформации в уже ориентированной среде, у которой к тому же снижается и свободный объем. В этих условиях угол наклона клубков неэффективных цепочек из-за отсутствия необходимых вакансий в объеме системы оказывается больше того, который возникает при данной температуре во время прямой ползучести. В результате неполное развертывание гибких и сокращение длины цепей с выбранной конформацией, а также неравновесная ориентация неэффективных цепочек относительно межузловых цепей сетки снижает анизотропию поляризуемости системы. Все это приводит к тому, что фактическая ОЧН при охлаждении полимера в области эластичности увеличивается слабее теоретической, и поэтому кривая 5 проходит ниже штриховой линии 4 (рис. 1).

В заключение следует отметить, что для рассмотренных сеток между C_2 , вычисленной в вязкоупругой области во время прямой ползучести (под грузом), и C_2^* , определенной при той же температуре, но во время обратной ползучести (без груза) при «размораживании» образца, предварительно деформированного и «замороженного» в области высокоэластичности, наблюдается заметная разница (так, при 60° $C_2=1750$ и $C_2^*=1350$, т. е. 25%). Это, по-видимому, объясняется тем, что при прямой ползучести разность хода складывается из атомарной и ориентационной составляющих, а при обратной ползучести, поскольку упругая деформация снимается во время разгрузки образца, его разность хода определяется только ориентацией межузловых цепей сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика полимеров/Под ред. Волькенштейна М. В. М., 1960. С. 36.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 248.
3. Кардашев Д. А., Лезнев Н. С., Нуждина В. П. //Хим. пром-сть. 1945. № 2. С. 5.
4. Фрохт М. М. Фотоупругость. Т. 1. М.; Л., 1948. С. 242, 351.
5. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Корзов А. А. //Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. 4. Казань, 1966. С. 550.
6. Зуев Б. М. Дис. ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1967. С. 107.
7. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. С. 67, 132.

8. Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П., Архиреев О. С. // Высокомолек. соед..
А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.
9. Корчевей М. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7.
№ 1. С. 150.

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

Поступила в редакцию
17.02.89

B. M. Zuev, O. S. Arkhireev, A. P. Filippova

ON THE INITIAL STAGE OF FRACTURE OF STRESSED
DENSE-CROSSLINKED POLYMER SYSTEMS

S u m m a r y

Development of the degradation of stressed dense-crosslinked polymer networks on the stage when the rupture of the part of chains yet does not result in the sample fracture has been studied for polydiallyl pyrmelinate. The process was evaluated quantitatively through the number of ruptures of effective chains in the polymer volume. The change of birefringence of the system with rupture and reduction of intercrosslink chains was followed. It was shown using comparative analysis of creep and photocreep processes that degradation results in levelling of intercrosslink chains of a network and in enhancing of serviceability of a polymer.