

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. А. А. Аскадский, К. А. Бычко, О. В. Коврига,
С. В. Щуцурин, Р. Б. Шлейфман, В. В. Курашев

**МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКАПРОАМИДА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХМЕРНЫХ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ**

Изучены механические релаксационные свойства поликапропамида, полученного анионной полимеризацией капролактама в присутствии трехмерных полифункциональных активаторов, создающих сетчатый каркас в кристаллическом полимере. Определены кривые релаксации напряжения ПКА в широком интервале температур и приведена их аппроксимация с помощью новых ядер релаксации, основанных на анализе изменения энтропии системы в ходе релаксационного процесса. Обобщение данных релаксационных измерений проведено также с применением принципа температурно-временной аналогии. В результате всех экспериментов и расчетов найдено, что наличие сетчатого каркаса приводит к появлению хорошо выраженного высокомодульного состояния аморфной части поликапропамида, что оказывает положительное влияние на его механическое поведение как конструкционного материала в области сравнительно высоких температур ($50-170^\circ$).

В работе проведен детальный анализ релаксационного поведения монолитных образцов поликапропамида (ПКА) (синтез и некоторые физико-механические характеристики которых описаны в работах [1, 2]) с целью прогнозирования их механической работоспособности, зависящей от функциональности, строения (сшитого или несшитого) применяемых при анионной полимеризации капролактама активаторов и других причин.

С этой целью были определены кривые релаксации напряжения при постоянной деформации 2,1% в условиях одностороннего сжатия в широком интервале температур. Измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний материалов [3]; скорость задания указанной деформации составляла 0,75 мм/мин. Исследовали цилиндрические образцы диаметром 3 и высотой 6 мм. В результате эксперимента были получены серии кривых для всех исследованных образцов в интервале температур $20-170^\circ$ с шагом 30° .

Обработку экспериментальных данных проводили несколькими способами. Согласно первому способу осуществляли аппроксимацию кривых релаксации напряжения с использованием новых ядер релаксации, предложенных одним из нас в работе [4]. Эти ядра релаксации получены на основе анализа производства энтропии системы (образца) в ходе релаксационного процесса. При этом вся система разбивается на релаксаторы и нерелаксаторы, причем первые из них могут взаимодействовать между собой и переходить в нерелаксирующий материал, в котором релаксационные процессы уже завершены. Пример такого взаимодействия – слияние нескольких микрополостей в одну микрополость. Первое ядро $T_1(t)$ получено с учетом кинетики такого взаимодействия, которое описывалось односторонней реакцией n -го порядка. Это ядро имеет вид

$$T_1(t) = - \frac{S_0}{k_B m_1} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{[f_1(t) - \alpha_0] \ln[f_1(t) - \alpha_0] + [1 - f_1(t) + \alpha_0] \ln[1 - f_1(t) + \alpha_0]} + \frac{1}{\ln 2} \right\},$$

где $f_1(t) = \frac{1}{(1 + k^* t / \beta)^n}$; t – время; k^* – константа, связанная с константой

скорости взаимодействия релаксаторов k соотношением $k^* = k c_0^{n-1}$ (c_0 – начальная концентрация релаксаторов); $\beta = \frac{1}{n-1}$ (n – порядок реакции взаимодействия релаксаторов); α_0 – доля релаксаторов, перешедших в нерелаксаторы в процессе «мгновенного» задания деформации.

Величина m_1 характеризует количество релаксаторов (неоднородностей) в ма-

териале с точностью до постоянного множителя, равного $\int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau$, где

$T_1(\tau)$ – переменная часть ядра $T_1(t)$; для оценки числа неоднородностей m_1^* нужно воспользоваться соотношением

$$m_1^* = m_1 \left/ \int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau \right.$$

Ядро $T_1(t)$ хорошо описывает ход релаксации напряжения, если этот процесс лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов. Если же лимитирующей стадией релаксации является диффузия образующихся нерелаксаторов в материале образца, то действует другое ядро релаксации $T_2(t)$, которое имеет вид

$$T_2(t) = - \frac{S_0}{k_B m_2} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{f_2(t) \ln f_2(t) + [1-f_2(t)] \ln [1-f_2(t)]} + \frac{1}{\ln 2} \right\},$$

где $f_2(t) = dt^{\gamma}$ характеризует количество (долю) мест, занимаемых к моменту времени t кинетическими единицами в процессе их беспорядочного блуждания на решетке; α и γ – параметры системы. Величина m_2 характеризует количество диффундирующих неоднородностей с точностью до постоянного множителя, равного

$\int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$, где $T_2^*(\tau)$ – переменная часть ядра $T_2(t)$. При этом истинное чис-

ло диффундирующих неоднородностей $m_2^* = m_2 \left/ \int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau \right.$.

Анализ полученных экспериментальных кривых релаксации напряжения с помощью упомянутых выше ядер релаксации проводили по программе, изложенной в работе [5], с помощью ЭВМ. Принцип программы заключается в том, что в память ЭВМ заносятся переменные части ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$, которые имеют вид

$$T_1^*(\tau) = \frac{1}{[f_1(\tau) - \alpha_0] \ln [f_1(\tau) - \alpha_0] + [1 - f_1(\tau) + \alpha_0] \ln [1 - f_1(\tau) + \alpha_0]} + \frac{1}{\ln 2}$$

$$T_2^*(\tau) = \frac{1}{f_2(\tau) \ln f_2(\tau) + [1 - f_2(\tau)] \ln [1 - f_2(\tau)]} + \frac{1}{\ln 2}$$

Табулированные значения $T_1^*(\tau)$ и $T_2^*(\tau)$ приведены в работе [5]. Далее проводится аппроксимация согласно уравнению Больцмана, которое переписывается в виде

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau$$

Если ядра работают хорошо и правильно передают ход релаксации, то в координатах $\sigma - \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$ или $\sigma - \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau$ образуются прямые, тан-

генс угла наклона которых равен $\sigma_0 S_0 / k_B m_1$ или $\sigma_0 S_0 / k_B m_2$.

Отбор параметров релаксационных кривых, которые приводят к наибольшему коэффициенту корреляции, проводили с помощью ЭВМ.

Результаты расчета приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены шифры исследованных образцов ПКА, применяемые при синтезе активаторы, их концентрации и спивающие реагенты.

При рассмотрении полученных данных сделаем ряд общих заключений. Практически для всех образцов коэффициент корреляции имеет высокое значение и это свидетельствует о хорошей аппроксимации с помощью использованных ядер релаксации. Другой общий вывод заключается в том, что в области сравнительно низких температур (от 20 до 80°) лучше работает ядро $T_1(t)$, о чем свидетельствует больший коэффициент корреляции, чем при использовании ядра $T_2(t)$. В области сравнительно высоких температур (от 110 до 170°), как правило, лучше работает ядро $T_2(t)$, при использовании которого достигается наибольший коэффициент корреляции. Следовательно, исходя из изложенного выше, при повышении температуры происходит смена механизма релаксационного процесса; в области сравнительно низких температур ход этого процесса лимитируется кинетикой взаимодействия релаксаторов, а в области сравнительно высоких температур — кинетикой диффузии образовавшихся нерелаксаторов в материале образца. Кроме того, при повышении температуры до 170° в некоторых случаях вновь наблюдается лучшая аппроксимация при использовании ядра $T_1(t)$. Следовательно, зона температур в районе 80–110° является переходной зоной, в которой не только проходит смена механизма релаксационного процесса (с рассматриваемых позиций), но и наблюдается ряд других особенностей релаксационного поведения, которые иллюстрируют данные табл. 1.

Первая особенность — практическая независимость в этой температурной области начального напряжения σ_0 , определяемого аппроксимацией (σ_0 — напряжение, которое возникает после «мгновенного» задания требуемой деформации). Из табл. 1 видно, что начальное напряжение σ_0 резко падает при повышении температуры от 20 до 50°, затем понижение σ_0 замедляется и, как правило, при 110 и 140° величина σ_0 остается практически постоянной. Следует отметить также, что резкий спад начального напряжения σ_0 , а следовательно, и начального модуля $E_0 = \sigma_0 / \epsilon_0$ при повышении температуры до 50° свидетельствует о том, что при этой температуре происходит частичное размягчение материала, связанное с достижением температуры стеклования ПКА, которая многими авторами оценивается величиной 45–50°. Однако, поскольку образцы ПКА являются частично кристаллическими, начальный модуль E_0 сохраняет достаточно большие значения вплоть до 140°. Лишь дальнейшее повышение температуры до 170° и выше приводит к существенному снижению σ_0 или E_0 .

Вторая особенность — аномальное изменение константы скорости взаимодействия релаксаторов с ростом температуры. В области сравнительно низких температур (20, 50, а иногда и 80°) константа скорости взаимодействия $k = 0,01 \text{ мин}^{-1}$. С повышением температуры до переходной зоны (80–100–140°, а иногда и 170°) константа скорости аномально уменьшается до 0,001 и 0,0001 мин^{-1} . Однако уменьшение константы скорости взаимодействия сопровождается столь же интенсивным увеличением величины $k_B m_i / S_0$, пропорциональной количеству релаксаторов m_i в исходном состоянии образца. Здесь проявляется эффект, аналогичный компенсационному эффекту при определении времени релаксации. Поэтому сравнивать различные материалы по содержанию в них количества релаксаторов (что эквивалентно содержанию различных дефектов структуры) можно по величине $k_B m_i / S_0$, которая, как отмечено выше, получается делением

величины $k_B m_i / S_0$ на $\int_0^{\infty} T_i(\tau) d\tau$, где $T_i(\tau)$ — переменные части ядер

$T_1(t)$ или $T_2(t)$. Значения $k_B m_i / S_0$ также приведены в табл. 1. Рассматривая эти значения, можно заключить, что в подавляющем большинстве случаев переход от 20 до 50° сопровождается увеличением $k_B m_i / S_0$; с дальнейшим ростом температуры испытания эта величина понижается. Следовательно, в области переходной зоны возрастает количество релакса-

Таблица 1

Параметры ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$

T°	Ядро $T_1(t)$							Ядро $T_2(t)$						
	σ_0	σ_∞	k , мин $^{-1}$	β	$\frac{m_1 k_B}{S_0}$	$\frac{m_1 * k_B}{S_0}$	r	σ_0	σ_∞	α	γ	$\frac{m_2 k_B}{S_0}$	$\frac{m_2 * k_B}{S_0}$	r
	МПа	МПа						МПа	МПа					
АЦКЛ *														
20	28,99	2,52	0,01	0,2	$4,543 \cdot 10^2$	1,7602	0,992	20,63	13,46	0,0403	0,5	$1,542 \cdot 10^2$	2,8769	0,973
50	14,19	8,18	0,01	0,3	$5,474 \cdot 10^2$	2,3595	0,975	10,87	8,31	0,05	0,5	$1,483 \cdot 10^2$	4,2468	0,951
80	11,80	5,83	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$5,098 \cdot 10^3$	1,9767	0,988	9,30	7,20	0,169	0,2	$6,024 \cdot 10^1$	4,4425	0,989
110	11,03	4,75	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$4,532 \cdot 10^3$	1,7573	0,982	8,39	5,60	0,0209	0,5	$5,994 \cdot 10^2$	3,0442	0,988
140	5,22	0,8	$1 \cdot 10^{-4}$	0,2	$2,851 \cdot 10^4$	1,1835	0,978	3,68	2,35	0,0494	0,4	$1,984 \cdot 10^2$	2,7609	0,965
170	6,56	1,06	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$3,077 \cdot 10^3$	0,7935	0,962	4,26	1,79	0,0209	0,5	$3,390 \cdot 10^2$	6,6746	0,957
C-12														
20	29,98	13,25	0,01	0,2	$4,624 \cdot 10^2$	1,7916	0,995	22,05	14,56	0,05	0,5	$1,028 \cdot 10^2$	2,9439	0,980
50	18,99	5,54	0,01	0,3	$3,276 \cdot 10^2$	1,4121	0,989	14,75	11,46	0,05	0,5	$1,566 \cdot 10^2$	4,4845	0,969
80	12,91	5,22	$1 \cdot 10^{-3}$	0,8	$4,094 \cdot 10^3$	1,9302	0,990	9,81	6,97	0,0403	0,5	$1,849 \cdot 10^2$	3,4496	0,986
110	9,28	4,33	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$4,831 \cdot 10^3$	1,2456	0,979	7,21	4,97	0,0209	0,5	$6,329 \cdot 10^2$	1,2462	0,981
140	10,13	2,82	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$3,572 \cdot 10^3$	1,3850	0,988	7,05	3,86	0,0209	0,5	$4,347 \cdot 10^2$	2,2077	0,988
170	7,85	0	$1 \cdot 10^{-4}$	0,2	$2,083 \cdot 10^4$	0,8647	0,992	4,69	1,93	0,0494	0,4	$1,222 \cdot 10^2$	1,7005	0,984
C-0														
20	42,09	17,51	0,01	0,3	$3,972 \cdot 10^2$	1,7121	0,988	28,53	18,04	0,05	0,5	$9,500 \cdot 10^2$	2,7205	0,967
50	18,21	10,17	0,01	0,3	$5,253 \cdot 10^2$	2,2642	0,990	13,79	10,33	0,05	0,5	$1,393 \cdot 10^2$	3,9891	0,976
80	10,41	4,77	0,01	0,5	$4,030 \cdot 10^2$	0,8798	0,992	7,03	4,73	0,05	0,5	$1,068 \cdot 10^2$	3,7310	0,986
110	8,43	2,42	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$3,616 \cdot 10^3$	1,4021	0,972	5,81	4,63	0,0113	0,5	$9,460 \cdot 10^2$	1,3908	0,980
140	8,81	2,88	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$3,831 \cdot 10^3$	0,9881	0,990	6,44	4,42	0,0642	0,4	$1,182 \cdot 10^2$	4,3810	0,989
170	6,49	1,64	0,01	0,3	$3,106 \cdot 10^2$	1,3388	0,987	3,76	1,72	0,079	0,4	$4,090 \cdot 10^1$	1,8415	0,993
C-6														
20	26,88	11,29	0,01	0,5	$3,762 \cdot 10^2$	1,7241	0,980	17,46	11,26	0,05	0,5	$9,836 \cdot 10^2$	2,8167	0,955
50	13,22	7,46	0,01	0,3	$5,328 \cdot 10^2$	2,2966	0,995	10,06	7,58	0,05	0,5	$1,417 \cdot 10^2$	4,0578	0,983
80	11,08	3,89	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5	$2,884 \cdot 10^5$	1,5414	0,992	8,61	6,45	0,049	0,4	$2,866 \cdot 10^2$	3,9883	0,976
110	9,71	2,31	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$3,383 \cdot 10^3$	1,3117	0,982	6,51	3,55	0,0819	0,3	$1,157 \cdot 10^2$	2,1959	0,997
140	12,90	5,16	$1 \cdot 10^{-3}$	0,8	$3,533 \cdot 10^3$	0,7495	0,982	9,29	6,08	0,0403	0,5	$1,553 \cdot 10^2$	0,8323	0,991
170	8,82	-	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$2,551 \cdot 10^3$	0,6580	0,981	5,18	2,12	0,1040	0,3	$4,030 \cdot 10^1$	0,9590	0,993

Таблица I (окончание)

T°	Ядро T ₁ (t)							Ядро T ₂ (t)						
	σ ₀	σ _∞	k, мин ⁻¹	β	m ₁ k _B	m ₁ *k _B	r	σ ₀	σ _∞	α	γ	m ₂ k _B	m ₂ *k _B	r
	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа
C-9														
20	24,08	11,64	0,01	0,7	4,134·10 ²	1,9363	0,988	16,33	11,54	0,05	0,5	1,190·10 ²	3,4078	0,964
50	15,16	8,66	0,01	0,3	5,410·10 ²	2,3319	0,996	11,60	8,79	0,05	0,5	1,440·10 ²	4,1237	0,989
80	11,17	3,35	1·10 ⁻⁵	0,8	2,663·10 ⁵	1,4279	0,987	8,75	6,46	0,0403	0,5	2,051·10 ²	3,8265	0,974
110	8,37	3,35	1·10 ⁻³	0,2	4,301·10 ³	1,6677	0,983	6,25	4,56	0,0209	0,5	5,619·10 ²	2,8537	0,984
140	8,32	1,04	1·10 ⁻³	0,2	2,946·10 ³	1,1423	0,983	5,28	2,70	0,169	0,2	2,780·10 ²	2,0501	0,992
170	7,86	—	1·10 ⁻⁵	—	1,470·10 ⁵	—	0,993	4,77	—	—	0,5	8,760·10 ¹	—	0,983
C-1														
20	26,69	11,68	0,01	0,4	3,673·10 ²	1,6486	0,993	19,17	11,75	0,05	0,5	9,025·10 ¹	2,5845	0,976
50	13,15	7,07	0,01	0,2	5,580·10 ²	2,1620	0,992	10,07	7,41	0,0403	0,5	2,028·10 ²	3,7836	0,978
80	11,12	6,35	0,01	0,3	5,412·10 ²	2,3328	0,978	8,35	6,35	0,0403	0,5	2,243·10 ²	4,1847	0,963
110	13,35	7,35	0,01	0,4	5,950·10 ²	1,3262	0,995	10,45	8,38	0,05	0,5	1,761·10 ²	6,1480	0,988
140	9,75	2,48	1·10 ⁻³	0,2	3,457·10 ³	1,3404	0,983	6,69	3,49	0,0209	0,5	4,110·10 ²	2,0874	0,994
170	6,58	0,18	1·10 ⁻³	0,2	2,651·10 ³	1,0279	0,975	3,89	1,46	0,0494	0,4	1,152·10 ²	1,6031	0,969
C-11														
20	29,85	14,02	0,01	0,3	4,375·10 ²	1,8858	0,992	21,14	13,36	0,05	0,5	1,088·10 ²	3,1157	0,9756
50	15,59	9,04	0,01	0,2	6,146·10 ²	2,3812	0,994	12,28	9,41	0,0403	0,5	2,293·10 ²	4,2780	0,9822
80	12,60	4,45	1·10 ⁻⁴	0,2	3,723·10 ⁴	1,5455	0,989	9,76	6,90	0,0209	0,5	6,726·10 ²	3,4159	0,9879
110	9,14	2,78	1·10 ⁻³	0,2	3,705·10 ³	1,4366	0,979	6,37	4,94	0,0113	0,5	9,772·10 ²	1,4366	0,9905
140	9,68	4,43	0,01	0,2	4,759·10 ²	1,8439	0,992	7,20	4,83	0,05	0,5	1,063·10 ²	3,0441	0,9818
170	6,46	1,95	0,01	0,3	3,325·10 ²	1,4332	0,973	3,85	1,95	0,0403	0,5	1,084·10 ²	2,0224	0,9663
C-13														
20	30,21	11,70	0,01	0,4	3,636·10 ²	1,6320	0,995	19,42	11,77	0,05	0,5	8,862·10 ¹	2,5378	0,982
50	12,41	6,28	0,01	0,2	5,229·10 ²	2,0260	0,991	9,51	6,76	0,05	0,5	1,207·10 ²	3,4576	0,978
80	8,45	1,82	1·10 ⁻⁴	0,3	2,939·10 ⁴	1,2879	0,971	5,81	3,49	0,0209	0,5	4,941·10 ²	2,5094	0,962
110	8,45	2,14	1·10 ⁻³	0,2	3,496·10 ³	1,3556	0,989	5,63	3,33	0,0494	0,4	1,760·10 ²	2,4492	0,993
140	6,18	3,93	1·10 ⁻³	0,2	2,754·10 ³	1,0679	0,990	3,76	1,73	0,169	0,2	2,517·10 ⁴	1,8562	0,987

* Ацетилкапролактам.

Таблица 2

Шифры образцов ПКА и применяемые при их синтезе активаторы
(Активатор – поликарилоилкапролактам)

Шифры образца ПКА	Функциональность активатора f	Сшивающий реагент
АЦКЛ	1	–
C-12	3 700	–
C-0	15 000	–
C-6	135	Гексаметилендиамин
C-9	3 700	»
C-1	15 000	»
C-11	15 000	Олигобутадиендиамин ($M=3500$)
C-13	15 000	Гексаметилендиамин

Примечание. Исходная концентрация имидных групп во всех случаях, кроме C-13, равна 1 мол.%, для C-13 она составляет 2 мол. %.

торов T_i^* , что приводит к большей интенсивности релаксационного процесса. Для оценки механической работоспособности полимерных материалов особое значение имеет величина равновесного напряжения σ_∞ , которая сохраняется в полимерном материале в условиях постоянной деформации при $t \rightarrow \infty$. Величину σ_∞ определяли аппроксимацией с помощью ядер $T_1(t)$ и $T_2(t)$ по соотношениям

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + \sigma_0 \frac{S_0}{k_B m} \int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau \quad (1)$$

или

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + \sigma_0 \frac{S_0}{k_B m_2} \int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau \quad (2)$$

Определяемые таким путем значения σ_∞ не являются истинно равновесными, поскольку расчетное значение σ_∞ зависит от длительности релаксационного эксперимента. Естественно, что проведение более длительного эксперимента приводит к более точным значениям σ_∞ , определяемым аппроксимацией с помощью выражений (1) и (2). Поэтому полученные значения σ_∞ будем называть «условно равновесными». Значения σ_∞ показаны в табл. 1; хорошо видно, что с повышением T до 50–80° σ_∞ резко снижается, но затем, как и величина σ_∞ , изменяется мало. Повышение T до 170° приводит к практически полной релаксации напряжения.

Рассмотрим теперь влияние функциональности активатора и его строения на механическую работоспособность ПКА, характеризуемую температурной зависимостью σ_∞ . На рис. 1 показаны температурные зависимости σ_∞ для образцов, полученных при одинаковой функциональности активаторов 15 000 (образец С-1 получен в присутствии активатора, сшитого гексаметилендиамином). Видно, что в области сравнительно низких температур сшивка активатора приводит к понижению условно равновесного напряжения, но при повышении температуры становится выше у образца, полученного в присутствии трехмерного активатора. Здесь наблюдается примерно такое же влияние сшивки на равновесный модуль, как и в обычных сетках: в области стеклообразного состояния модуль упругости может не возрастать, а убывать [6] с частотой сетки, но в высокоэластическом состоянии увеличение частоты сетки приводит к возрастанию модуля. В нашем случае картина усложняется кристалличностью, но в целом она примерно такая же. Аналогичные результаты получаются при сравнении механического поведения образцов ПКА, полученных в присутствии линейного и трехмерного активаторов другой f .

Рассмотрим влияние f активатора (при прочих равных условиях) на температурную зависимость σ_∞ (рис. 2). При уменьшении f величина σ_∞

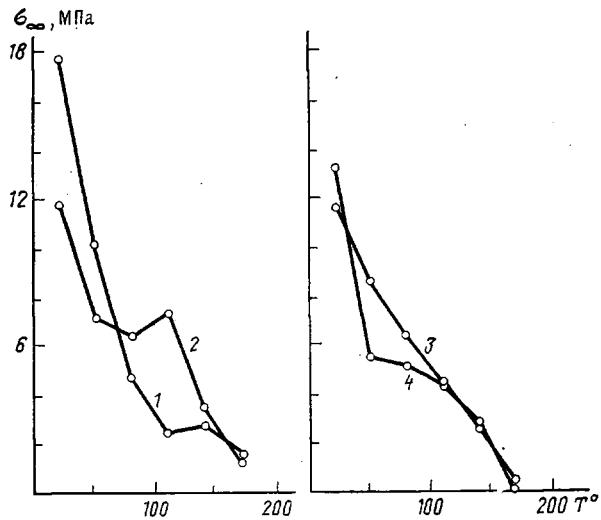


Рис. 1

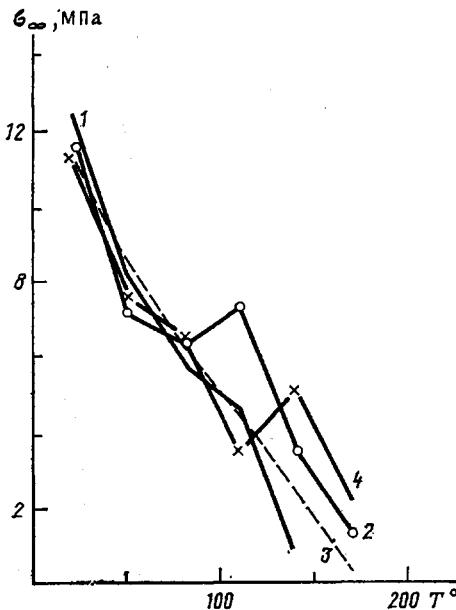


Рис. 2

закономерно понижается в интервале температур 50–100°. Наибольшее равновесное напряжение выдерживает материал при $f=15\,000$, что особенно заметно проявляется в области высоких температур (170°).

Другой способ анализа механической работоспособности полимеров основан на использовании принципа температурно-временной аналогии. Согласно этому принципу строятся обобщенные релаксационные кривые, которые получаются параллельным сдвигом исходных релаксационных кривых вдоль оси $\lg t$, где t – время (длительность релаксации). При этом в случае исследованных образцов ПКА наблюдается во многих случаях не совсем обычная картина. На рис. 3, а, б показаны исходные кривые релаксации напряжения для двух образцов и обобщенные кривые. Из рис. 3, а видно, что для образца С-9 с ростом температуры релаксации кривые закономерно смещаются в области меньших напряжений и принцип температурно-временной технологии хорошо выполняется. Для образца С-1 (рис. 3, б) с ростом температуры наблюдается аномалия: кривая релаксации напряжения, определенная при 110°, лежит выше кривой релаксации напряжения, определенной при 80°. Формально это приводит к уменьше-

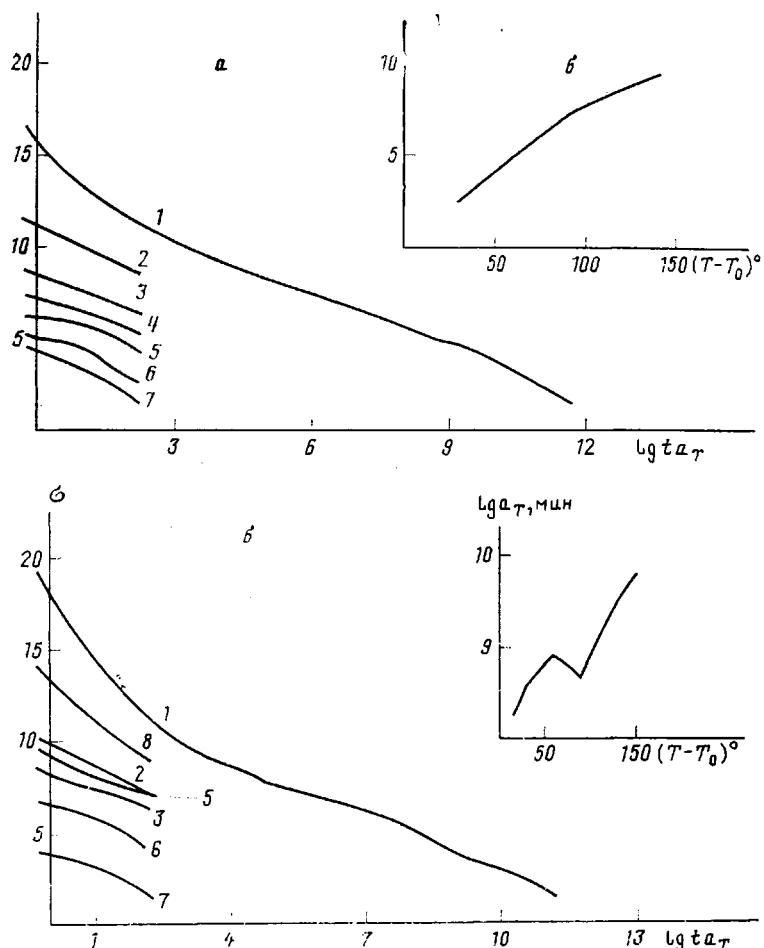


Рис. 3. Исходные и обобщенные релаксационные кривые и температурные зависимости факторов сдвига α_T для образцов С-9 (а) и С-1 (б). Температура испытания 20° (1), 50 (2), 80 (3), 95 (4), 110 (5), 140 (6), 170 (7), 35° (8)

нию фактора сдвига с ростом $(T - T_0)$, где T_0 — температура приведения (20°), T — температура опыта.

Такая аномалия наблюдается для большинства из исследуемых нами образцов. Это можно объяснить совместным влиянием кристалличности

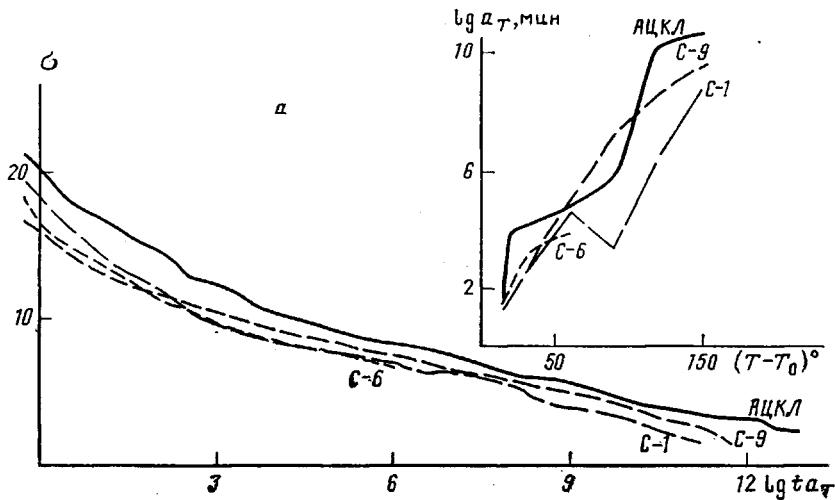


Рис. 4а

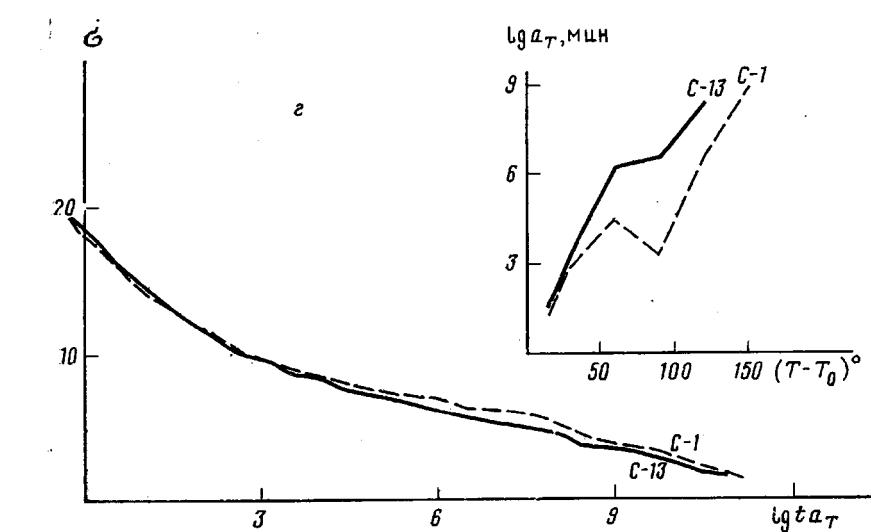
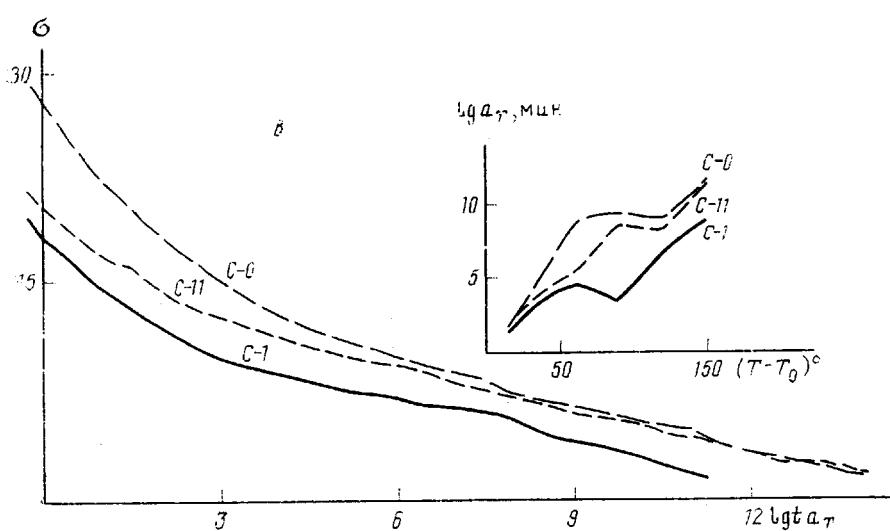
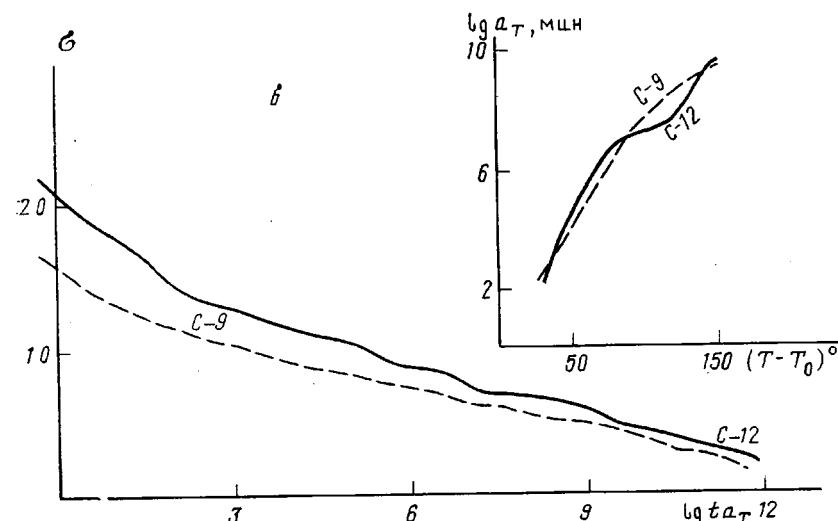


Рис. 4. Обобщенные кривые и температурные зависимости факторов сдвига для образцов АЦКЛ, С-6, С-9 и С-1 (*a*); С-12 и С-9 (*b*); С-0, С-11 и С-1 (*в*); С-1 и С-13 (*г*)

полимера и наличием сетчатого каркаса. С ростом температуры от 20 до 50° напряжение, как отмечалось выше, быстро релаксирует, поскольку полимер переходит через температуру стеклования. Сохранение в нем определенных равновесных напряжений при >50° связано с кристалличностью, достигающей 60%. При дальнейшем повышении температуры равновесный модуль должен, с одной стороны, понижаться (как для кристаллических полимеров), а с другой – при наличии сетки он должен повышаться, как это характерно для высокоэластического состояния. Такая картина наблюдается в области 110–140°, когда влияние сетки начинает преобладать. При дальнейшем росте температуры до 170° и выше равновесное напряжение начинает резко уменьшаться, поскольку мы подходим к температуре плавления кристаллической части полимера. При этом, когда в полимерном материале создан каркас, обусловленный присутствием трехмерного полифункционального активатора, и после температуры плавления (220°) высокоэластическое состояние сохраняется и напряжение не релаксирует до нуля, как в обычном ПКА.

Теперь сравним обобщенные кривые для различных образцов ПКА (рис. 4). При таком сравнении необходимо учитывать, что за температуру приведения приняли 20°, когда аморфная часть полимера находится в стеклообразном состоянии. В этом случае, как отмечено выше, наличие сетки приводит не к увеличению релаксирующих напряжений, а к их снижению, а влияние сетчатой структуры каркаса проявляется при переходе аморфной части полимера в высокоэластическое состояние, т. е. в области >80°. В полном соответствии с этим проявляется ход обобщенных кривых релаксации напряжения: в отсутствие каркаса или при малой степени сшивки обобщенные кривые ПКА в области низких температур располагаются, как правило, выше, чем для ПКА, содержащих каркас. С ростом $lg t$, что эквивалентно росту температуры, обобщенные кривые этих двух серий образцов снижаются, что является следствием влияния сетчатого каркаса, находящегося в высокоэластическом состоянии. Различные тонкие особенности влияния условий получения ПКА и их строения на ход обобщенных кривых хорошо видны на рис. 4, а–г, и мы на них не будем специально останавливаться. Заканчивая описание обобщенных кривых релаксации напряжения, отметим, что, когда мы имеем дело с температурным интервалом, который охватывает две области (стеклообразную и высокоэластическую) в аморфной части полимера, ход этих кривых существенно зависит от температуры приведения. Если бы температура приведения лежала в области высокоэластического состояния, наблюдалась бы инверсия в ходе обобщенных кривых.

Таким образом, развитые в работах [1, 2] методы получения ПКА анионной полимеризацией с использованием полифункциональных трехмерных активаторов позволяют в достаточно широких пределах изменять механические релаксационные свойства ПКА. Особенно следует отметить появление развитого высокоэластического состояния в таких системах, что оказывает существенное влияние на механические свойства ПКА в области сравнительно высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлейфман Р. Б., Цуцурэн С. В., Аскадский А. А., Дубовик И. И., Васильев В. Г., Казанцева В. В., Бычко К. А., Курашев В. В., Фрунзе Т. М., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2089.
2. Курашев В. А., Шлейфман Р. Б., Цуцурэн С. В., Котельников В. А., Аскадский А. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 121.
3. Регель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. № 1. С. 101.
4. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 403.
5. Аскадский А. А., Блюменфельд А. Л., Гальперн Е. Г., Чистяков А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 887.
6. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973.