

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ С СИЛЬНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКОЙ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ¹

© 1996 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., по Черноголовка

Поступила в редакцию 20.12.95 г.

Достаточно устойчивые неравновесные состояния, свойственные стеклообразным полимерам, обнаружены в эластомерах. Синтезированы эластомеры, сополимеры нонилакрилата с акриламидом, с высокой плотностью сшивок, которые образуются в результате амид-амидных межмолекулярных взаимодействий (сильные физические сетки). Обнаружено, что деформационно-прочностные свойства (при одноосном растяжении) таких эластомеров резко зависят от их предыстории (температуры формования) и сохраняются практически неограниченно долго (больше года). Отжиг при температурах до 50°C неэффективен, и лишь отжиг при температурах выше 150°C возвращает эластомеры из метастабильного состояния в равновесное.

Неравновесные состояния и структуры достаточно легко фиксируются в стеклообразных и кристаллических полимерах вследствие низкой молекулярной подвижности и связанной с этим заторможенности релаксационных процессов. Данное обстоятельство давно уже используется в практике переработки полимеров: в технологии получения синтетических волокон, при ориентационном упрочнении органических стекол всесторонним растяжением листов [1].

В эластомерах, обладающих относительно высоким уровнем молекулярной подвижности, спектр времен релаксации сильно сдвинут в область коротких времен, поэтому неравновесные структуры типа ориентационных с временами жизни τ , значительно превышающими время наблюдения t_n , зафиксировать достаточно трудно. Одним из наиболее ярких примеров существования долгоживущих неравновесных структур в эластомерах является, по-видимому, известный эффект Маллинза [2].

В настоящей работе на примере специально синтезированных модельных эластомеров (сополимеров нонилакрилата и акриламида) предпринята попытка выявления факторов, способствующих фиксации метастабильных структур в области высокоэластического состояния. Очевидно, что в данном случае элементарными фиксирующими фрагментами являются амидные атомные группы в полимерных цепях. Эти группы способны образовывать межцепочные связи с результате-

амид-амидного межмолекулярного взаимодействия с энергией 42–59 кДж/моль [3] и таким путем формировать непрерывную физическую сетку. Высокоэластическое состояние во всех изученных эластомерах наблюдается при температурах выше $T_c = -55^\circ\text{C}$. Температура стеклования T_g отвечает приблизительно 2.5-кратному изменению коэффициента термического расширения, т.е. α -переходу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали два сополимера нонилакрилат-акриламид с одинаковым содержанием акриламида (26 мол. %) и разными значениями $M_n = (16 \pm 1) \times 10^4$ (полимер I) и $(80 \pm 1) \times 10^4$ (полимер II) при фиксированной полидисперсности $M_w/M_n = 3.0 \pm 0.5$. Сополимеры синтезировали и характеризовали по методике [4], включающей контроль ММР с помощью гель-хроматографа "Waters" и определение состава путем химического анализа на азот по Кельдалю.

Процедура формования полимеров заключалась в изготовлении листов толщиной 1 мм путем расплющивания цилиндрических или сферических заготовок между двумя плоскими параллельными стальными плитами с ограничительной рамкой, обеспечивающей необходимую толщину листа. Скорость "растекания" полимера в радиальном направлении от центра заготовки поддерживали в интервале 0.1–0.2 мм/мин путем регулирования давления. Температуру в процессе формования T_ϕ поддерживали постоянной с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Величина T_ϕ составляла 50, 100 и 150°C. Полученные при этих температурах образцы обозначены соответственно IA, IB и IV в случае

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09137а).

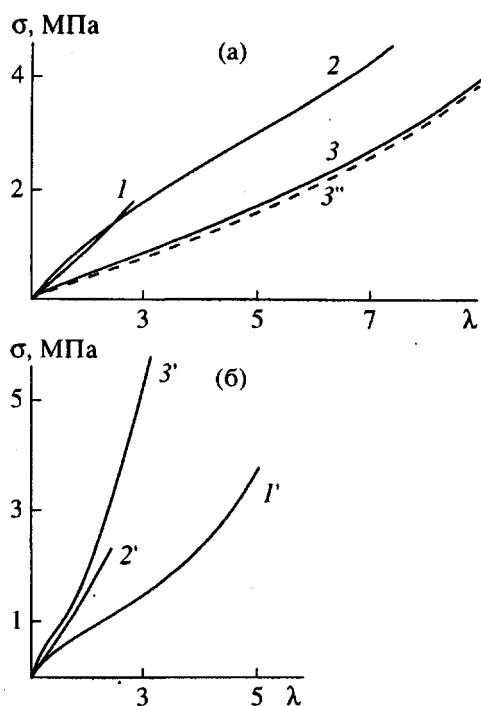


Рис. 1. Диаграмма деформирования при одноосном растяжении для сополимеров I (а) и II (б) с температурой формования 50 (1, 1'), 100 (2, 2') и 150°C (3, 3'). 1' – формование в присутствии пластификатора; 3'' – образец получен формированием из раствора. Скорость деформирования 23 мм/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

полимера I и IIА, IIБ и IIВ для полимера II. Последний при 50°C пластифицировали.

Деформационно-прочностные свойства полимеров изучали в режиме одноосного растяжения со скоростью 23 мм/мин при 20°C на кольцевых образцах с внешним диаметром 8 мм и прямоугольным сечением 1 × 1 мм. Измерения проводили на приборе УНИР конструкции ИХФЧ РАН с чувствительным балочным динамометром (перемещение балки регистрируется механотроном). После вырубки кольцевые образцы отжигали при 50°C в течение 24 ч, чтобы обеспечить релаксацию напряжений, генерируемых процедурой вырубки.

Увлажненные кольцевые образцы получали путем сорбции водяных паров при 20°C в герметичной камере над открытой поверхностью воды; поглощение заданного количества воды контролировали по весу образца. Затем каждый образец запаивали в отдельную ампулу и выдерживали 10 суток для выравнивания объемных градиентов концентрации сорбата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые растяжения в координатах напряжение σ – кратность деформи-

рования λ для образцов, различающихся температурой формования. Видно, что величина T_f определяет не только значения σ_p и λ_p , где индекс р обозначает момент разрыва, но также и форму кривых растяжения, т.е. особенности деформационного поведения материала на различных стадиях процесса. Иначе говоря, образцы, сформованные различным путем из одного и того же исходного эластомера, “запоминают” процедуру формования и находясь в разных метастабильных состояниях, ведут себя как совершенно разные материалы. Устойчивость изученных метастабильных состояний во времени при 20°C и даже при 50°C превышает год (дальнейшие наблюдения, возможно, еще более удлинят этот срок), а устойчивость по температуре достигает 150°C.

Такая высокая устойчивость отчетливо выраженных метастабильных состояний, не характерная для эластомеров, очевидно, связана с наличием в синтезированных модельных сополимерах встроенных в макромолекулы мощных центров межмолекулярного взаимодействия. При этом дополнительным фиксирующим фактором, по-видимому, служит способность этих центров (амидных групп) к перегруппировке в процессе деформирования полимера и образованию кооперативных очагов межмолекулярного взаимодействия с повышенной фиксирующей способностью. Такие очаги могут возникать, например, по известному механизму ориентационного упрочнения, при расправлении цепей в ходе деформирования, увеличивающем число межцепочных контактов. В данном случае фиксирующая способность будет возрастать с увеличением степени деформирования.

С этих позиций выбранный процесс формования должен рассматриваться как деформирование, приводящее к расправлению цепей и к созданию очагов повышенной плотности межцепочных амид-амидных контактов, которым соответствуют структурно-регулярные микрообласти, состоящие из взаимноориентированных участков полимерных цепей. Вместе с тем формование включает совокупность релаксационных процессов, возвращающих цепи в исходное (равновесное) конформационное состояние, т.е. процессы дефиксации. Если принять, что метастабильные состояния рассматриваемых эластомеров структурно отличаются друг от друга содержанием в них регулярных микрообластей, то очевидно, что объемная доля q таких областей должна определяться соотношением скоростей процессов фиксации и дефиксации, развивающихся в ходе формования.

Чем ниже T_f , тем меньше скорость релаксации, выше степень разворачивания цепей, и, следовательно, величина q . И наоборот, при достаточно высокой T_f цепи могут успевать полностью возвращаться в исходное конформационное состояние, величина q будет близка к нулю и состояние

эластомера не будет отличаться от равновесного (эту температуру обозначим как T_0).

Очевидно, что чем длиннее цепи, тем сильнее заторможены процессы их "проскальзывания", обеспечивающие возврат к равновесным конформациям, и тем выше, следовательно, будет величина q при данной температуре.

В рамках такого подхода возможна следующая интерпретация данных рис. 1. Сначала обратимся к серии полимеров I, имеющих более низкую M_n . Минимальное (или нулевое) содержание ориентационных структур q_{\min} , очевидно, в случае образца IB (рис. 1а, кривая 3). Оно обеспечивает максимальную эластичность ($\lambda_p = 9.2$) и истинную прочность² $\sigma_u = \sigma_p \lambda_p = 37.0$ МПа при минимальном значении модуля упругости E . Деформационный процесс в этом случае развивается по S-образной кривой, с нарастанием E по ходу деформации, которое, очевидно, обусловлено ориентационным упрочнением того же типа, что и возникающее при формировании образцов. Возможным отличием является более регулярное расположение ориентационных структур вдоль единого направления действующей силы при одноосном растяжении по сравнению с их расположением вдоль множества радиальных направлений при формировании.

С понижением T_ϕ от 150 до 100°C (рис. 1а, кривая 2 полимер IB) величина q , очевидно, возрастает: $q_{100^\circ} > q_{\min}$. В результате увеличивается жесткость эластомера: растет E , эластичность падает до $\lambda_p = 7.6$. Истинная прочность σ_u при этом уменьшается незначительно до 33.8 МПа.

И наконец, при минимальной в этой серии $T_\phi = 50^\circ\text{C}$ величина q максимальна: $q_{50^\circ} = q_{\max}$, где $q_{\max} > q_{100^\circ} > q_{\min}$. Однако при переходе к $T_\phi = 50^\circ\text{C}$ несмотря на дальнейшее повышение q величина E не выросла по сравнению с предыдущей, и при этом катастрофически упали значения λ_p (до 2.7) и σ_u (до 4.2 МПа). Такое "ослабление" материала, вероятнее всего, свидетельствует о накоплении структурных дефектов, сопутствующих росту q . Действительно, жесткие микрообласти (ориентационные структуры), хаотически вкрапленные в непрерывную физическую сетку эластомерных цепей, подобно частицам наполнителя могут упрочнять материал [5] лишь до тех пор, пока их концентрация не превысит определенного предела, за которым нарушается непрерывность физической сетки. По-видимому, величина q_{\max} выше этого предела. Ниже в экспериментах с увлажненными образцами будут приведены

доказывы в пользу существования структурных дефектов и при значениях q , меньших q_{\max} .

В специальных опытах пластины полимера I формовали послойным поливом и сушкой растворов этого полимера в смеси гептан-спирт при комнатной температуре. Образцы из таких пластин при деформировании ведут себя практически так же, как и образцы IB, полученные при $T_\phi = 150^\circ\text{C}$ (рис. 1а, кривые 3 и 3'). Поскольку процедура растворного формования является существенно равновесной, следует считать, что для эластомеров с $M_n \leq 16 \times 10^4$ $T_0 = 150^\circ\text{C}$ и величина $q_{\min} = 0$.

Более высокомолекулярные образцы полимера II имели столь низкую пластичность, что при 50°C формование удалось провести только в присутствии летучего пластификатора; последний удаляли затем из пластин исчерпывающей сушкой. Поэтому, интерпретируя результаты рис. 1, следует иметь в виду, что величины q при одних и тех же температурах для полимера II выше, чем для полимера I. При этом как особый случай следует рассматривать образец полимера II при 50°C. В данном случае деформационная кривая (рис. 1б, кривая I') имеет наименьший начальный наклон, E , а значит и минимальное значение q . Следовательно, в случае более высокомолекулярных образцов полимера II величина $T_0 \neq 150^\circ\text{C}$, поскольку, судя по значению E (рис. 1б, кривая 3'), значение q при $T_\phi = 150^\circ\text{C}$ выше q_{\min} и соответственно больше нуля. Таким образом, пластификация (10 об. % гептано-спиртовой смеси) более эффективно "размораживает" релаксационные процессы при формировании, чем повышение температуры от 50 до 150°C.

В случае более высокомолекулярных образцов полимера II, к сожалению, при формировании так и не удалось получить достоверно равновесную структуру ($q = 0$). Применение $T_\phi > 150^\circ\text{C}$ опасно из-за увеличения скорости термического старения эластомера; летучие пластификаторы при температурах выше 50 или при 50°C и при высоких содержаниях образуют множественные дефекты типа пузырей, а формование из раствора не удалось осуществить вследствие быстрого расщепления высокомолекулярного полимера II в летучих растворителях и их смесях на два слоя – нижний (типа студня) и верхний (подвижный).

Если принять величину E в качестве мерила q и сравнить при приблизительно равных E образцы, различающиеся величиной M_n (рис. 1), то можно сделать вывод об увеличении степени связанности микронеоднородных структур (т.е. структур с $q > 0$) с ростом M_n . В свою очередь возрастание степени связанности можно отнести на счет увеличения числа "проходных" цепей, участвующих в образовании сразу нескольких ориентационных микрообластей (агрегатов).

² σ_u – разрывное усилие, отнесенное к площади сечения образца в момент разрыва, σ_p – разрывное усилие, отнесенное к площади сечения исходного недеформированного образца.

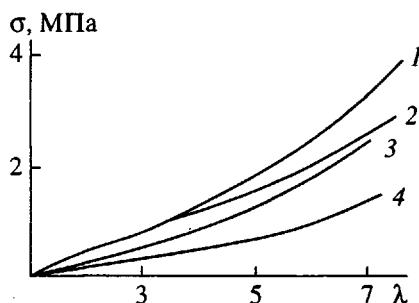


Рис. 2. Влияние сорбированной воды на деформационное поведение сополимера IV. Содержание сорбированной воды в сополимере 1 (1), 0 (2), 2 (3) и 3 мас. % (4).

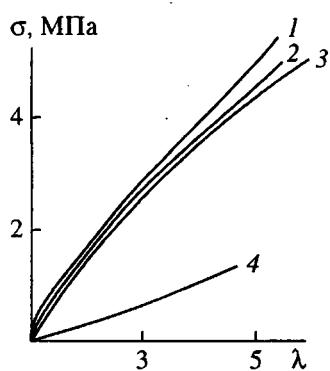


Рис. 3. Влияние сорбированной воды на деформационное поведение сополимера IB. Содержание сорбированной воды в сополимере 0 (1), 1 (2), 1.2 (3) и 2.6 мас. % (4).

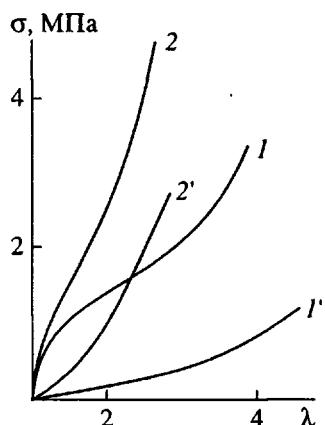


Рис. 4. Влияние сорбированной воды на деформационное поведение сополимеров IIА (1, 1') и IIВ (2, 2'). Содержание сорбированной воды в сополимерах 0 (1, 2), 3.3 (1') и 3.8 мас. % (2').

Разработанный нами ранее метод сорбционного зондирования [2], позволяющий идентифицировать микрогетерогенную структуру в сетчатых полимерах был использован для выявления "слабых мест" (структурных дефектов) в полимерах I

и II. В качестве зондирующего вещества применяли воду. Исследовали влияние сорбции воды на деформационное поведение полимеров (рис. 2–4). Общее направление влияния молекул воды в полимерах рассматриваемого типа – ослабление межмолекулярного взаимодействия в результате разрушения межцепных амид-амидных связей путем гидратации амидных групп. При неравномерном (микронеоднородном) распределении амид-амидных связей в объеме ослабляющее действие воды, очевидно, проявляется сильнее, так как в местах с уменьшенной (по сравнению со среднебольшой) концентрацией связей их содержание быстрее падает до нуля и образуются структурные дефекты типа нарушения связности. Поэтому чем сильнее изменяется при сорбции воды деформационная кривая образца, тем более микронеоднородным является данный образец.

На рис. 2 показано влияние сорбированной воды на деформационное поведение образца IV, имеющего равновесную структуру ($q = 0$) с минимальной микронеоднородностью и минимальным содержанием структурных дефектов. Отчетливо видно, что влияние воды проявляется лишь при концентрациях выше 1 мас. %. При этом уменьшение σ сильнее выражено в области малых деформаций: при больших λ влияние воды уменьшается, судя по более резкому подъему кривой при $\lambda > 5$ вследствие облегчения ориентации разворачивающихся цепей и формирования дальнего порядка³; вероятно, вода "размораживает" молекулярную подвижность и ориентационные процессы. С этой точки зрения увеличение σ в области концентраций воды до 1 мас. % (смена знака эффекта) как раз и происходит из-за преобладания в этом случае вклада ориентационного упрочнения (рис. 2, кривая 1).

Рисунок 3 демонстрирует влияние воды в случае метастабильной микрогетерогенной ($q > 0$) структуры IB. Наблюдаемые эффекты (снижение σ) в данном случае значительно больше, чем для образца IV. Это следует считать косвенным подтверждением наличия большего по сравнению с равновесным содержания структурных дефектов в образце IB.

На рис. 4 представлены данные по влиянию воды для значительно более высокомолекулярных, чем полимер I образцов полимера II. Четко выраженный взлет σ по мере развития деформации сохраняется при достаточно высоких (> 3 мас. %) концентрациях сорбированной воды. Судя по этому, увеличение длины полимерных цепей настолько повышает степень связанности структурных элементов, что даже наличие микронеоднородности ($q > 0$) во всех без исключения образцах

³ Предполагается по аналогии с бутилкаучуком и НК, формирование дальнего порядка в которых при больших деформациях доказано рентгенографически.

полимера II не приводит к существенному отличию их поведения при деформации от поведения равновесной структуры образца 1В (ср. рис. 4 и 3).

Полученные результаты и их интерпретация свидетельствуют о том, что способность эластомеров фиксировать метастабильные состояния, связанные с деформационной предысторией, обусловлена наличием в их цепях потенциальных центров сильных межмолекулярных взаимодействий, степень реализации которых возрастает при деформационном разворачивании цепей. Именно при этом условии неравновесные развернутые конформации могут зафиксироваться, запоминая тем самым деформационную предысторию.

Сама возможность реализации метастабильных состояний, сохраняющихся в некоторых температурных пределах в течение очень длительного времени, может быть использована на практике для физической модификации соответствующих эластомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дебский В. Полиметилметакрилат. М.: Химия, 1972. С. 69; Петров Г.В., Гудимов М.М. Ориентационное органическое стекло. М.: Оборониздат, 1961. С. 168.
2. Усиление эластомеров / Под ред. Крауза. Дж. М.: Химия, 1968.
3. Абрамсон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981; Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Афанасьев Н.А., Березин М.П., Грачев В.П., Дракин Н.В., Дубовицкий Ф.И., Королев Г.В., Махонина Л.И., Смирнов Б.Р. А. с. 732285 СССР // Б. И. 1980. № 17; Королев Г.В., Махонина Л.И., Грачев В.П., Батурина А.А. // Изв. вузов Сер. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 12. С. 70.
5. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.

Mechanical Properties of Elastomers with a Strong Physical Network in Metastable States That Arise during the Molding of the Material

G. V. Korolev, M. L. Bubnova, and L. I. Makhonina

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—Rather stable nonequilibrium states typical of glassy polymers were found to exist in elastomers. A rubbery poly(nonyl acrylate-*co*-acrylamide) was synthesized, which was characterized by high cross-linking density provided by the amide-amide intermolecular interactions (strong physical networks). The stress-strain properties in tension were shown to be controlled by the history (molding temperature) of such copolymers and remained unchanged for an infinitely long period of time (for more than one year). Annealing at temperatures below 50°C was found to be inefficient, whereas annealing at temperatures above 150°C was shown to bring the elastomers from the metastable to the equilibrium state.