

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. Г. В. Козлов*, В. А. Белошено*, М. А. Газаев*, Ю. С. Липатов**

*Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины
340114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

**Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
252160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 10.10.95 г.

Рассмотрена эволюция структуры эпоксидиановых полимеров в ходе естественного старения с привлечением представлений кластерной модели структуры аморфных полимеров и фрактального анализа. Показано, что в результате старения происходит увеличение степени локального порядка, сопровождающееся подавлением подвижности молекулярной цепи.

Известно, что свойства полимеров с течением времени могут существенно меняться из-за их физического (теплового) старения. Этот процесс рассматривается как переход к термодинамически более равновесному состоянию, а для его описания используют различные параметры. В частности, в работе [1] тепловое старение сетчатых (эпоксидных) полимеров характеризуется изменением относительного флуктуационного свободного объема f_c . Признавая возможность подобной трактовки, необходимо отметить, что она не дает конкретной количественной взаимосвязи между изменениями структуры и свойств полимеров. Цель настоящей работы – установление таких соотношений, которые могут быть полезны для прогнозирования поведения изделий из полимеров в процессе эксплуатации. Это сделано с использованием представлений кластерной модели структуры аморфных полимеров [2, 3] и фрактального анализа [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали две серии образцов, полученных отверждением эпоксидидианового олигомера ЭД-22 изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом. При этом варьировали соотношение отвердитель–олигомер в молях (эквивалентах) K_{ct} , что позволяло в широких пределах изменять их структуру [5]. Образцы первой серии (ЭП-1) испытывали непосредственно после приготовления, второй (ЭП-2) – после естественного старения в атмосферных условиях в течение 3 лет. Условия получения образцов и методы испытаний те же, что и в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кластерная модель предполагает, что структура аморфных полимеров представляет собой области локального порядка (кластеры), окруженные рыхло упакованной матрицей. Последняя включает узлы сетки физических зацеплений – так называемые захлесты. В свою очередь кластеры состоят из нескольких коллинеарных плотно упакованных сегментов разных макромолекул, длина которых принимается равной длине статистического сегмента. Кластеры также являются полифункциональными узлами сетки физических зацеплений. Таким образом, в стеклообразном состоянии аморфный полимер характеризуется узлами зацеплений двух типов – в виде захлестов и узлов межмолекулярных связей между соседними близкорасположенными сегментами.

Плотность узлов V_3 кластерной сетки зацеплений находится из зависимости напряжение–деформация с использованием уравнений идеальной высокоэластичности и Муни–Ривлина [2]. В первом приближении V_3 может служить показателем степени локального порядка: чем больше величина V_3 , тем большее количество областей локального порядка присутствует в единице объема полимера.

Кластерной моделью [2] постулируется наличие двух типов кластеров – стабильных, состоящих из относительно большого числа статистических сегментов и имеющих большую функциональность F , и нестабильных, которыедерживают рыхло упакованную матрицу в стеклообразном состоянии и имеют небольшие величины F . Каучукоподобное поведение сетчатых полимеров на плато вынужденной высокоэластичности позво-

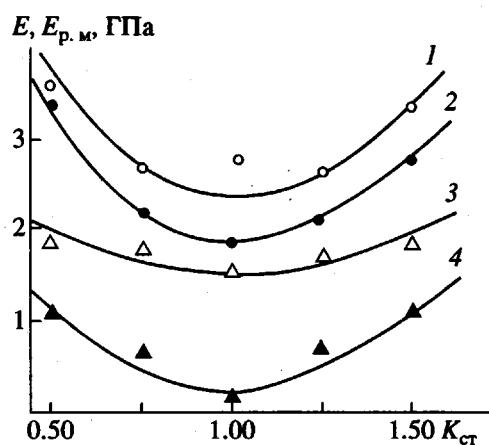


Рис. 1. Зависимости E (1, 2) и $E_{p.m}$ (3, 4) от K_{ct} для ЭП-1 (1, 3) и ЭП-2 (2, 4).

ляет для нахождения F воспользоваться уравнением Грессли [6]

$$F = \frac{2G_\infty}{kTV_3} + 2, \quad (1)$$

где G_∞ – равновесный модуль сдвига, k – постоянная Больцмана, T – температура. Присутствие кластеров двух типов следует из наличия у аморфных стеклообразных полимеров двух температур стеклования и представления процесса рассстекловывания как теплового распада областей локального порядка (кластеров) [7]. При этом температура T'_c , которая на ~ 50 К ниже температуры стеклования полимера T_c , рассматривается как температура стеклования рыхло упакованной матрицы. Кластеры, распадающиеся при $T = T_c$, более стабильны, чем распадающиеся при $T = T'_c$. Поскольку T'_c ассоциируется с рыхло упакованной матрицей, это определяет местонахождение нестабильных кластеров.

Как было установлено в работе [8], в стеклообразном состоянии полимеров модуль упругости E определяется суммарным вкладом кластеров и рыхло упакованной матрицы ($E_{p.m}$). Если последняя рассстеклена, то $E_{p.m} = 0$. Поэтому по зависимости $E(V_3)$ можно определить величину $E_{p.m}$ экстраполяцией к $V_3 = 0$.

На рис. 1 приведены зависимости E и $E_{p.m}$ от K_{ct} для исходных и состаренных композиций. Видно, что в процессе теплового старения наблюдается существенное снижение модуля упругости, которое почти полностью обусловлено уменьшением $E_{p.m}$. Поскольку все эффективные релаксаторы концентрируются в рыхло упакованной матрице (напомним, что кластеры содержат только геометрический свободный объем [2]), очевидно, что наблюдаемый эффект старения вызван релаксацией напряжения в последней.

В рамках фрактального анализа участок макромолекулы между точками ее фиксации (узлами химической спивки, кластерами и т.д.) можно рассматривать как фрактал с размерностью D [9]. В этом случае справедливо соотношение [4], устанавливающее связь между длиной, моделирующей участок макромолекулы ломаной линии L , и расстоянием между ее концами по прямой R

$$\frac{L}{a} = \left(\frac{R}{a}\right)^D, \quad (2)$$

где a – величина используемого масштаба.

Молекулярная цепь между химическими спивками или физическими зацеплениями часто моделируется как свободносочлененная цепь, состоящая из статистических сегментов длиной l_{ct} [10]. При таком рассмотрении возможность применения для ее описания фрактального анализа становится почти очевидной, и указанный подход позволяет не только получить важную информацию о поведении цепи, но и делает анализ наглядным в отличие от других применений фракталов в физике конденсированных сред. Если в качестве L принять длину цепи между точками фиксации L_c , в качестве R – расстояние между этими точками R_c , а в качестве масштаба l_{ct} , то уравнение (2) примет вид

$$\frac{L_c}{l_{ct}} = \left(\frac{R_c}{l_{ct}}\right)^D \quad (3)$$

Известно [11], что даже в упругих изотропных телах существует не менее трех независимых масштабов длины

$$l_p = a, \quad l_e = a\Lambda_0, \quad l_i = l_e\Lambda_1, \quad (4)$$

которые определяют сложную динамику самоорганизации диссипативных структур. Здесь a – характерный размер структуры, Λ_0 и Λ_1 – коэффициенты автомодельности. Для полимеров в качестве таких масштабов естественно принять следующие параметры: длину скелетной связи основной цепи b , длину статистического сегмента l_{ct} и расстояние R_c . Тогда можно записать

$$l_p = b, \quad l_e = l_{ct} = bC_\infty, \quad l_i = l_{ct}\Lambda_1 = R_c, \quad (5)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, являющееся показателем гибкости полимерной цепи [10].

Из уравнения (5) следует

$$\Lambda_1 = \frac{R_c}{l_{ct}} \quad (6)$$

Величина Λ_1 легко находится и через коэффициент Пуассона μ [11]

$$\Lambda_1 = \frac{2(1-\mu)}{1-2\mu} \quad (7)$$

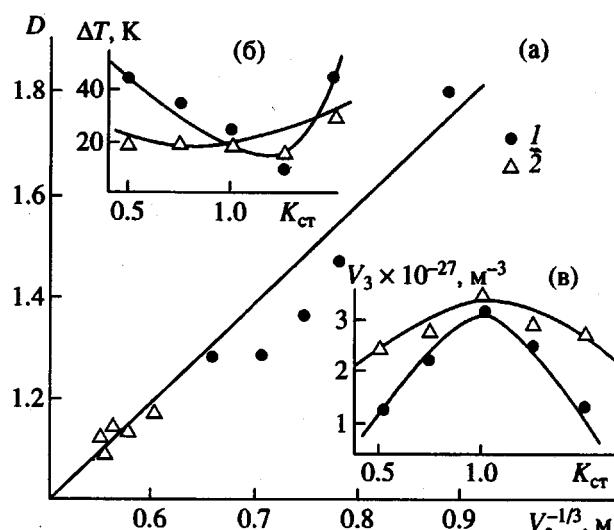


Рис. 2. Зависимость $D(V_3^{-1/3})$ (а), $\Delta T(K_{ст})$ (б) и $V_3(K_{ст})$ (в) для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).

Знание μ дает возможность также определить фрактальную размерность структуры d_f [11]

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu), \quad (8)$$

где d – размерность пространства, в котором рассматривается фрактал (в данном случае, очевидно, $d = 3$).

Уравнения (3)–(8) позволяют установить соотношение между фрактальными размерностями макромолекулы D и надмолекулярной структуры d_f сетчатых полимеров в виде

$$D = \frac{\ln n_{ст}}{\ln(4 - d_f) - \ln(3 - d_f)}, \quad (9)$$

где $n_{ст} = L_c/l_{ст}$ – число статистических сегментов между точками фиксации участка цепи.

Рассмотрим физический смысл параметра D , величина которого варьируется в пределах $1 \leq D \leq 2$ [4]. Из уравнения (3) следует, что при $D = 1$ $R_c = L_c$ и цепь полностью вытянута между точками ее закрепления, иначе говоря ее подвижность полностью подавлена. При $D = 2$ цепь имеет максимально возможную длину L_c при фиксированном R_c , т.е. максимально возможную деформируемость, типичную для каучуков.

Следовательно, параметр D можно использовать как характеристику подвижности цепи.

Зависимость $D(V_3^{-1/3})$ показывает (рис. 2), что увеличение V_3 , иначе степени локального порядка, приводит к снижению D , а значит, к подавлению подвижности цепи. Любое уменьшение подвижности цепи, независимо от вызвавших его причин, приводит к повышению хрупкости полимера [12]. Сопоставление зависимостей $D(V_3^{-1/3})$ и $V_3(K_{ст})$, приведенной на вставке рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что в данном случае этот процесс обусловлен старением полимера.

Как уже отмечалось, начальная температура интервала стеклования соответствует температуре стеклования рыхло упакованной матрицы, а конечная – температуре стеклования полимера [7]. При этом ширина интервала стеклования ΔT определяется характером распределения F . Исходя из этого, опираясь на данные, приведенные на рис. 2б, можно сказать, что старение полимеров способствует повышению степени однородности кластерной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chang T.-D., Brittain J.O. // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 18. P. 1221.
- Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
- Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. // Ukr. Polym. J. 1992. V. 1. № 3/4. P. 241.
- Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. № 2. С. 177.
- Белошенко В.А., Борисенко Г.В., Евтушенко Г.Т., Свиридов Г.И. // Физика и техника высоких давлений. 1993. Т. 3. № 4. С. 34.
- Graessley W.W. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 372.
- Белоусов В.Н., Коцев Б.Х., Микитаев А.К. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 5. С. 1145.
- Шогенов В.Н., Белоусов В.Н., Потапов В.В., Козлов Г.В., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 155.
- Соколов И.М. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
- Wu S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 723.
- Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991. Ч. I.
- Кауши Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.

Structural Changes During Thermal Aging of Cross-Linked Polymers**G. V. Kozlov*, V. A. Beloshenko*, M. A. Gazaev*, and Yu. S. Lipatov****** Physico-Technical Institute of Donetsk, National Academy of Sciences of the Ukraine
ul. R. Lyuksemburg 72, Donetsk, 340114 Ukraine**** Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 252160 Ukraine*

Abstract—Structural evolution of bisphenol-A-based polymers during natural aging was considered within the framework of the cluster model of the structure amorphous polymers and by applying fractal analysis. It was demonstrated that, during the aging, the degree of local order increases and, concomitantly, the mobility of molecular chains is suppressed.