

УДК 541.64:539.3

©1994

МЕХАНИЗМ СТЕКЛОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, Ю.С.Липатов

Обсуждается влияние наличия сетки химических связей на механизм стеклования аморфных полимеров. Предложена модель, объясняющая различный характер поведения модуля упругости и температуры стеклования в этих материалах. Проведены расчеты температуры стеклования в зависимости от плотности узлов сетки. Получено хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных.

В настоящее время для линейных аморфных полимеров установлено [1], что модуль упругости E и температура стеклования T_g изменяются симбатно. Это объясняется тем, что указанные параметры определяются симбатно изменяющимися характеристиками — энергией когезии и жесткостью цепи соответственно [2,3]. Однако для сетчатых, в частности эпоксидных, полимеров может наблюдаться различный (в том числе и антибатный) характер поведения E и T_g . Например, в работах [4–6] показано, что при изменении концентрации узлов химической сетки, достигаемом варьированием соотношения отвердитель: олигомер $K_{ст}$, модуль упругости при сжатии и скорость продольных ультразвуковых волн изменяются антибатно T_g . Представляет интерес рассмотреть возможные причины такого поведения.

Это может быть сделано в рамках развиваемых в последние годы представлений [7,8], согласно которым процесс стеклования аморфных полимеров ассоциируется с образованием по мере понижения температуры «замороженного» локального порядка. В частности, для описания процесса стеклования может быть использована кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [9], где области локального порядка (кластеры) одновременно являются многофункциональными узлами флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений, состоящими из коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул. Флуктуационная природа такой сетки позволяет предположить ее взаимосвязь с флуктуациями плотности в полимерах. Одним из оснований для этого является связь указанных флуктуаций со свободным объемом [1,10]. В свою очередь в рамках кластерной модели присоединение сегмента к кластеру означает «захлопывание» микрополости свободного объема, а отсоединение сегмента — ее образование [11]. Следовательно, изменение числа сегментов в кластерах может влиять на величину флуктуаций плотности в полимерах.

Согласно [12], для жидкости, находящейся в равновесном состоянии, отвечающем состоянию полимера при $T > T_g$, флуктуация плотности $\Psi(v)$ при $v \rightarrow \infty$ (v — объем)

$$\Psi(\infty) = \rho k T \kappa_T, \quad (1)$$

где ρ — плотность вещества, κ_T — изотермическая сжимаемость. Уравнение (1) показывает, что флуктуации плотности обусловлены тепловой подвижностью атомов с энергией kT , но лимитированы объемной жесткостью κ_T^{-1} .

Оценка $\Psi(\infty)$ для ряда полимеров по имеющимся литературным данным [13] свидетельствует о том, что величина $\Psi(\infty)$ приблизительно постоянна при температуре T_g . Этот факт позволяет сделать вывод о том, что по достижении некоторого критического значения $\Psi(\infty)$ (Ψ_{cr}) образование областей замороженного локального порядка, т.е. флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений, невозможно из-за высокой тепловой подвижности макромолекул (плотность V_{ch} такой сетки при T_g равна нулю [9,11]). В результате уравнение (1) можно преобразовать следующим образом:

$$\Psi_{cr} = \frac{\rho k T_g}{K_T}, \quad (2)$$

где K_T — изотермический модуль всестороннего сжатия, равный κ_T^{-1} .

Величины K_T и E связаны соотношением [1]

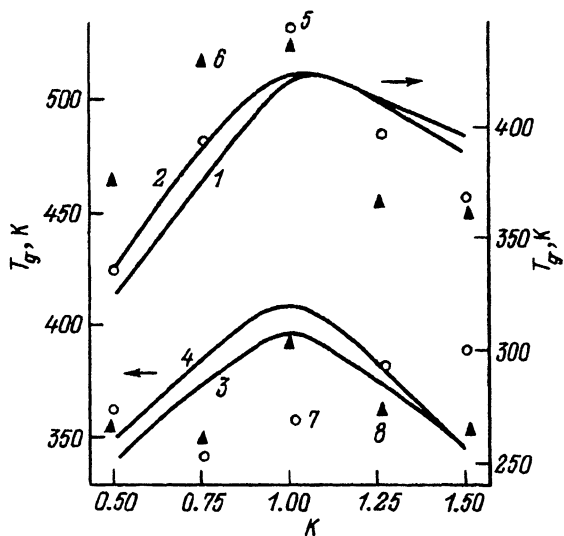
$$K_T = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}, \quad (3)$$

где μ — коэффициент Пуассона, который в свою очередь может быть определен по результатам механических испытаний [1]

$$\sigma_f = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E, \quad (4)$$

где σ_f — предел текучести.

Из уравнений (2), (3) следует, что критерий постоянного Ψ_{cr} неприменим к процессу стеклования исследованных в работах [4-6] эпокси-полимеров — уменьшение E должно привести к снижению T_g , что не согласуется с экспериментальными данными. Для объяснения этого кажущегося противоречия сделаем допущение, что узлы сетки химических связей ограничивают флуктуации сегментов в кластере, уменьшая тем самым флуктуации плотности, и оставим при этом в силе основной постулат модели — расстекловывание полимера определяется распадом замороженного локального порядка. Сходные представления развивались Флори [14], который предположил, что в каучуках физические зацепления, рассматриваемые многими авторами как области «короткоживущего» локального порядка, ограничивают флуктуации узлов химических сшивок. Прямая взаимосвязь между концентрацией химических сшивок ν_c и T_g представляется маловероятной,



Зависимости температуры стеклования T_g от соотношения отвердитель:олигомер $K_{ст}$, полученные экспериментально (1-4) [5] и рассчитанные по уравнению (6) (5-8) для систем ЭП-1 (1,2,5,6) и ЭП-2 (3,4,7,8), отвержденных при давлениях 0.1 (1,5,3,7) и 200 МПа (2,6,4,8).

поскольку стеклование является критическим явлением, при котором существенно изменяются все свойства полимера, тогда как величина ν_c при переходе через T_g не изменяется. Совершенно по-иному ведет себя кластерная сетка. В этом случае расстекловыванию полимера соответствует критерий $V_{cr} = 0$. Поэтому более реальным выглядит предположение, что химическая сшивка влияет на формирование в полимерах физической надсегментальной структуры, выражаемой V_{ch} , а через нее — на величину T_g .

Выразить аналитически влияние ν_c на Ψ_{cr} трудно, однако можно предположить, что с ростом ν_c ограничения Ψ_{cr} усиливаются, т.е. Ψ_{cr} становится меньше. Учет этих ограничений выполнен нами эмпирически (как это сделал и Флори [14]), а именно введением в правую часть уравнения (2) фактор $C\nu_c^n$, где s и n — константы. В этом случае уравнение (2) для шитых систем приобретает вид

$$\Psi_{cr} = \frac{3\rho k T_g (1 - 2\mu)}{E s \nu_c^n}. \quad (5)$$

Исходя из того что величина Ψ_{cr} принята нами примерно одинаковой для всех полимеров, найдем ее, например, пользуясь известными данными для поликарбоната [13]. Поскольку, согласно выполненным оценкам, наилучшее соответствие с экспериментом дает $n \simeq 1/2$, используем это значение в дальнейшем. Величину s можно определить, воспользовавшись значением T_g одного из исследованных в [5] эпокси-полимеров. В результате уравнение (5) преобразуется в

$$T_c \simeq 4.45 \cdot 10^{-3} K_T \nu_c^{1/2}. \quad (6)$$

На рисунке приведены экспериментальные [5] и рассчитанные по уравнению (6) зависимости $T_g(K_{ст})$ для эпоксидных полимеров аминного и ангидридного отверждения (системы ЭП-1 и ЭП-2 [5]), которые в

целом обнаруживают хорошее соответствие. Имеющееся расхождение в случае системы ЭП-2, вероятно, связано с приближенным расчетом μ по уравнению (4). Полученный результат подтверждает корректность выбранного подхода.

Таким образом, наличие сетки химических узлов не только влияет на степень локального порядка (величину V_{ch}), что отмечалось и ранее [15], но и ограничивает тепловые флуктуации сегментов в кластерах. Этот эффект в значительной мере определяет формирование свойств сшитых систем, в частности позволяет объяснить наблюдаемое антибатное изменение E и T_g .

Список литературы

- [1] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
- [2] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4-5.
- [3] Привалко В.П., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1970. Т. 12. С. 102-104.
- [4] Парамонов Ю.М., Пактер М.К. // Сб. «Синтез и исследование эпоксидных олигомеров и полимеров». М., НИИТЭХИМ. 1979. С. 12-20.
- [5] Белошенко В.А., Борисенко Г.В., Евтушенко Г.Т., Свиридов Г.И. // Физика и техника высоких давлений. 1993. Т. 3. № 4. С. 24-33.
- [6] Белошенко В.А., Козлов Г.В., Варюхин В.Н. // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4. № 2. С. 17-22.
- [7] Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М., Оганян В.А. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 268-272.
- [8] Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М., Оганян В.А., Нуриев Р.А. // ДАН АзССР. 1989. Т. 45 № 5. С. 28-31.
- [9] Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. // ДАН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630-633.
- [10] Rathje J., Ruland W. // Colloid Polimer Sci. 1976. V. 254. N 3. P. 358-370.
- [11] Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. // Ukrain. Polimer J. 1992. V. 1. N 3-4. P. 241-258.
- [12] Curro J.J., Roe R.J. // Polimer. 1984. V. 25. N 10. P. 1424-1430.
- [13] Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
- [14] Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 12. P. 5720-5729.
- [15] Стоянов О.В., Дебердеев Р.Я. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 22-24.

Донецкий физико-технический
институт АН Украины

Поступило в Редакцию
10 января 1994 г.