

В. А. ТОПОЛКАРАЕВ, В. Г. ОШМЯН, А. В. ДОБРОДУМОВ,
А. М. ЕЛЪЯШЕВИЧ, Э. В. ПРУТ, А. Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ,
Ал. Ал. БЕРЛИН, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УПРУГОСТИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Упругость полимерных сеток в области высокоэластичности хорошо изучена. Однако, если исходить из общей теории, по которой с целью простоты пренебрегается характерными особенностями структуры, то не следует ждать количественно точной приложимости теоретических формул к любому реальному материалу ⁽¹⁾. Кроме того, исследования о влиянии на жесткость сетки полидисперсности сшивающихся цепей, неоднородности распределения и различной функциональности узлов в сетчатой структуре не учитывают топологии сетки ⁽¹⁻³⁾. Нами сделана попытка учесть роль топологии в упругости полимерной сетки в идеальном случае, когда тетрафункциональные узлы равномерно распределены в пространстве и сшивающиеся молекулы монодисперсны. Исследование зависимости упругих свойств от структуры проводилось на основе разработанной ранее статистической модели структуры сетчатого полимера ⁽⁴⁾. Объектом моделирования являлись жесткие полимерные сетки на основе индивидуального диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС). Процесс отверждения этой системы представляет собой реакцию присоединения диэпоксида к диамину без образования побочных продуктов, что соответствует модельным представлениям. Конформационный анализ на молекулярных моделях Стюарта показал, что ДГЭР конформационно не расположен к образованию единичных циклов ввиду их напряженности. Этот результат был использован при моделировании структуры сетки исследуемых композиций. Изучались сетчатые структуры с различным содержанием реагентов. На рис. 1 приведена диаграмма структуры, полученная при избытке диэпоксида. Для сетки характерна слабая связанность и наличие большого числа частично прореагировавших молекул диэпоксида. Рассчитаны усредненные функции распределения $W(r_{ij})$ и среднечисленная (M_n) и средневесовая (M_w) степени полимеризации циклов для серии сеток с различным содержанием диэпоксида (рис. 2). Построение сеток велось на базе гексагональной решетки 10×10 с циклическими граничными условиями. Статистика набиралась по 3-4 однотипным сеткам. Для установления масштабного эффекта проведен обсчет квадратных сеток размером 15×15 и 20×20 . Топологические параметры изменялись в пределах статистического разброса, и можно считать, что выбранный масштаб сетки не искажает функции распределения $W(r_{ij})$. Результат обсчета серии диаграмм показал, что отклонение от стехиометрии приводит к резкому разрыхлению структуры и возрастанию M_w (рис. 2), что должно, в свою очередь, сказаться на упругом поведении сеток. Для сеток с отношением реагентов ДГЭР/ДАДФС=2; 2,2; 2,5; 1,6 произведен расчет относительных модулей упругости и перенапряжений связей. Модельные сетчатые структуры подвергались однородному деформированию под действием приложенного напряжения. Все цепи в сетке считались гауссовыми, в предположении единичной жесткости каждой цепи. Система линейных уравнений, описывающая относительные смещения узлов в неоднородной сетке, была

решена на ЭВМ методом итерации ⁽⁵⁾. На основании проведенных расчетов получены корреляционные зависимости модуля упругости модельных сеток от их топологических параметров M_n и M_w (рис. 4). На рис. 3 приведена диаграмма деформированной сетчатой структуры, с указанием

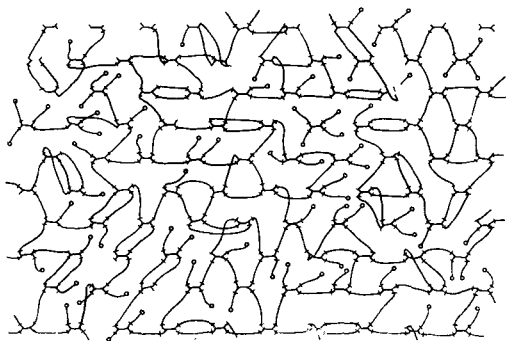


Рис. 1

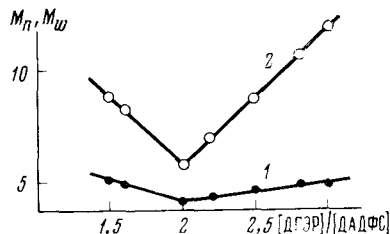


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма сетки, генерированной в избытке диэпоксида

Рис. 2. Концентрационная зависимость среднечисленной M_n (1) и средневесовой M_w (2) степени полимеризации циклов в сетке

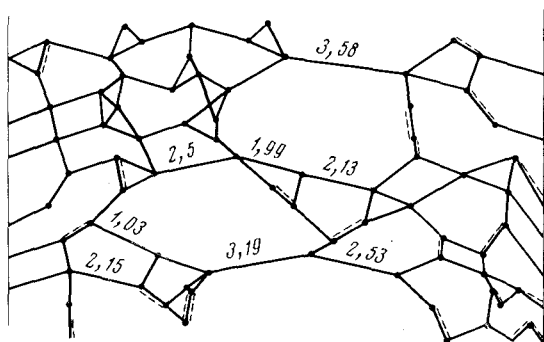


Рис. 3

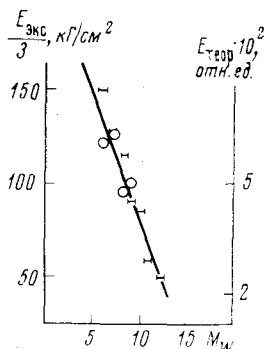


Рис. 4

Рис. 3. Диаграмма растянутой сетчатой структуры

Рис. 4. Корреляционная зависимость расчетных и экспериментальных модулей сетки от средневесовой степени полимеризации циклов

перенапряжений связей. Слабая связанность структуры приводит к трехкратному перенапряжению небольшого числа связей, что может быть причиной низкой реальной прочности жестких сетчатых полимеров.

Для проверки полученных расчетных данных проведено измерение модуля высокоэластичности для серии эпоксидных композиций. Композиции получались в результате предельного отверждения смеси ДГЭР+ДАДФС.

Модуль высокоэластичности измеряли динамическим методом обратного крутильного маятника ⁽⁶⁾ при температурах $T_g + 40^\circ \text{C}$. Результаты испытаний приведены на корреляционной кривой (рис. 3). Наблюдается хорошее соответствие экспериментально измеренных модулей с рассчитанными из модельных структур. Из корреляционной кривой следует, что топологическая структура сетки может быть однозначно связана с равновесным модулем высокоэластичности сетчатого полимера, который, таким образом, является одним из параметров, характеризующих топологию реальной полимерной сетки. Представило также интерес проведение испытаний композиции на основе эпоксиднаповой смолы диглицидилового

эфира дифенилолпропана (ДЭДП). При анализе на моделях Стюарта продуктов реакции ДЭДП+ДАДФС оказалось, что ДЭДП конформационно расположена к образованию единичных циклов. В работе (⁴) было показано, что наличие реакций единичной циклизации приводит к изменению топологической структуры сетки в сторону ее разрыхления. Резкое уменьшение связанности сетки должно повлечь за собой уменьшение ее жесткости. Динамические испытания композиции показали, что ее модуль высокоэластичности значительно меньше, чем модуль ранее испытанной системы ($E_{дгэр}=450$ кг/см², $E_{дэдп}=60$ кг/см²).

Параллельно с измерением модулей, динамические испытания, проводимые в широком диапазоне температур, позволили определить температуру стеклования (T_g) композиций. Температуру стеклования определяли по положению максимума α -перехода на кривой механических потерь. Из приведенных ниже данных видно, что максимальное значение T_g приходится на композицию с избыточной концентрацией диамина:

ДГЭР/ДАДФС	1.29	1.58	2	2.2	2.49	2.8	3
$T_g, ^\circ\text{C}$	163	180	172	165	136	110	103

Как было показано в работе (⁴), при стехиометрии в сетке присутствует около 5% частично прореагировавших молекул диэпоксида. Гибкие молекулы диэпоксида увеличивают свободный объем в полимере, что приводит к облегчению сегментальной подвижности и уменьшению T_g . Введение избыточного количества диамина приводит к исчезновению несвязанных молекул диэпоксида в сетке. Это приводит к возрастанию температуры стеклования до тех пор, пока в сетчатой структуре не появляются слабо связанные молекулы диамина (т. е. связанные одним атомом азота). Следует отметить, что появление таких молекул затруднено ввиду тетрафункциональности диамина и достигается при значительном его избытке в системе.

В заключение укажем основные допущения проведенного в работе модельного расчета: 1) молекулы диамина рассматривались как точечные узлы решетки; 2) предполагалась бестельность цепей в сетке; 3) рассмотрено одномерное смещение узлов сетки при деформировании. К не принципиальным допущениям можно отнести единичную жесткость цепей, так как работа по расчету жесткости эпоксидного мостика ведется.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Треолар, Физика упругости каучука, М., 1953. ² A. Ziabicki, Coll. and Polymer Sci., v. 252, № 10, 767 (1974). ³ В. Е. Згаевский, ДАН, т. 213, № 3, 569 (1973). ⁴ В. А. Тополкарев, В. Г. Ошмян и др., ДАН, т. 225, № 5 (1975). ⁵ Ю. Я. Готлиб, А. М. Ельяшевич, Ю. Е. Светлов, ФТТ, т. 14, № 11, 3119 (1972). ⁶ И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, М., 1973.