

А. И. КУРИЛЕНКО

ПРИРОДА ЭФФЕКТОВ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ И АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком Ч. В. Петряновым-Соколовым 4 II 1976)

Ориентационная вытяжка и введение частиц активных наполнителей являются основными способами повышения прочности и теплостойкости полимерных материалов. Механизм эффектов усиления материалов нельзя считать установленным⁽¹⁻⁵⁾. В данной работе показана возможность систематического подхода к этой проблеме в рамках кинетической теории прочности с позиций представлений, развитых для количественного описания механических свойств ориентированных материалов, модифицированных привитыми полимерами⁽⁶⁻¹²⁾.

Суть проблемы заключается в трактовке физического смысла коэффициентов универсального уравнения, обобщенно описывающего кинетику процесса разрушения материала под нагрузкой $F = \text{const}$ (в расчете на изотропный материал)

$$\tau = \tau_0 \exp (U_0 - \gamma_0 F) (RT)^{-1}, \quad (1a)$$

$$K = (U_0 - RT \ln \tau / \tau_0) \gamma_0^{-1}. \quad (1б)$$

Для случая обычных испытаний прочности материала, когда за одинаковое время увеличивают F от 0 до K (предела прочности), (1a) преобразуется в уравнение (1б), из которого видно, что K — это комплексный коэффициент, характеризующий кинетику процесса разрушения материала.

Известно⁽¹⁻⁵⁾, что τ и K увеличиваются с ростом молекулярной массы (MM) и энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров (м.м.в.) таким образом: от энергии м.м.в. зависит величина U_0 , а при $U_0 = \text{const}$ и $T = \text{const}$ $K \sim MM \sim 1/\gamma_0$, т. е. $\gamma_0 \sim 1/\text{м.м.}$ На рис. 1б с ростом MM растет угол наклона прямой, а с ростом м.м.в. — прямая сдвигается вправо. Обычно сополимеры имеют величину K промежуточную между величинами K гомополимеров и тем большую, чем выше объемная доля ϕ звеньев более прочного полимера, причем качественно одинаковый эффект дают различные способы введения в макромолекулы групп разной природы (беспорядочная и блок-сополимеризация, полимераналогические превращения). Для случая привитой полимеризации в материалах установлено, что

$$Z = (1 - \phi) Z_1 + \phi Z_2, \quad (2)$$

механические свойства сополимеров Z складываются по правилу объемных долей из свойств Z_1 основного и Z_2 привитого полимеров⁽⁶⁻⁹⁾, где Z может быть: K , K_b (предел вынужденной эластичности), σ_p , σ_b , U_0 (при $\gamma_{0,1} = \gamma_{0,2}$) или $1/\gamma_{0,0}$ (при $(U_{0,1} = U_{0,2})$). Уравнение (2) количественно описывает зависимости прочности привитых сополимеров от самых различных факторов в диапазоне температур, охватывающем все состояния полимеров⁽⁸⁻⁹⁾. Существенно, что MM_1 и MM_2 были соизмеримы и велики (порядка $10^4 - 10^5$), а величина MM_2 мало влияла на Z сополимера.

Из опытных закономерностей следует вывод, имеющий принципиально важное значение для понимания природы прочности полимеров: величина U_0 зависит от среднего уровня энергии м.м.в. со средой всей макромолекулы сополимера, а не просто ее элементов (звеньев, сегментов).

В этом проявляется специфика цепного строения полимеров. Макромолекулы привитых и блок-сополимеров состоят из блоков разной природы, которые термодинамически несовместимы. Блоки одной природы объединяются в структуры, обладающие присущим данному полимеру характером м.м.в. и возникает гетерогенная структура. В результате макромолекула сополимера оказывается включенной в состав структур с различными энергиями м.м.в. Изучение прямыми физическими методами молекулярного механизма разрушения привитых материалов при растяжении показало (¹⁰, ¹¹), что разрываются в основном блоки структур с меньшей энергией м.м.в., но величина константы скорости их деградации $k=1/\tau$ зависит от параметров, определяющих кинетику деградации блоков полимера с более высокой энергией м.м.в. таким образом, что $\ln k = (1-\phi) \ln k_1 + \phi \ln k_2$ в согласии с (2), т. е. величины $\ln \tau_i$ блоков с разной энергией м.м.в. усредняются по правилу объемных долей в $\ln \tau = \sum_i \phi_i \ln \tau_i$ макромолекул сополимера, что проявляется как сложение по (2).

В первом приближении не важно, от чего в материале возникали надмолекулярные структуры с разной энергией м.м.в. Если участки макромолекулы, состоящей из звеньев одной природы, входят в состав структур с разными м.м.в., это эквивалентно возникновению блок-сополимеров. Например, энергия м.м.в. изменяется при возникновении кристаллитов или при введении в материал частиц наполнителей, вокруг которых возникают «оболочки» адсорбированных поверхностью частиц структур полимера, отличающихся по энергии м.м.в. от матрицы (¹³), что проявляется в соответствующем изменении Z по (2), где ϕ теперь — эффективная доля полимера, находящегося в кристаллитах или в «оболочках».

Характер м.м.в. в структурах полимеров зависит от условий их формирования и обработок материалов (растворителями, нагревом и т. д.), что проявляется в соответствующих изменениях свойств материала $Z = \sum_i \phi_i Z_i$.

В частности, ориентационная вытяжка материалов в эластическом состоянии иногда сопровождается их кристаллизацией, т. е. увеличением энергии м.м.в. и ростом K . Для многих промышленных кристаллических полимеров K не зависит от условий (T , скорости) и степени вытяжки λ_{op} (отношения конечной длины образца к начальной) (¹, ²). Этот факт имеет естественное объяснение. Формально следует относить величину K к объему клубка макромолекулы, физико-химическими свойствами которой K обусловлена. Вытяжка материала в λ_{op} раз не меняет объема макромолекул и их концентрации (в объеме или в любом сечении), клубки тоже вытянулись в λ_{op} раз, и если при этом не меняется характер м.м.в., то λ_{op} — просто геометрический фактор и его следует исключать из уравнений долговечности, как это и сделано в (1а) и (16). Именно поэтому условия высокоэластической вытяжки и связанные с этим флуктуации величин $\lambda_{op,i}$ в структурах материалов, имеющих разную податливость (обусловленную разной энергией м.м.в.), обычно не влияют на усредненную величину K .

В этой связи следует рассмотреть подробно одно из важных следствий развитых представлений об особенностях механических свойств полимеров. Вытяжка в λ_{op} раз уменьшает площадь сечения материала тоже в λ_{op} раз. Представляется очевидным (¹⁻³), что по аналогии с истинным напряжением $\sigma = \lambda_{op} F$, «истинная» прочность материала $\sigma_p = \lambda_{op} K$. Это понятие лежит в основе всех теорий и гипотез, выдвинутых для объяснения особенностей свойств полимеров (¹⁻⁵). Однако из уравнения (1) видно, что F и K не имеют между собой ничего общего, это в принципе разные понятия: F — просто усилие, а $K = f(U_0, \gamma_0, T, t)$ — комплексный коэффициент, характеризующий кинетику процесса разрушения материала в за-

данных условиях. Поэтому при одинаковой F по всему материалу имеется широкий спектр величин K_i его структур и возможно суммирование $K = \sum_i \varphi_i K_i$ на макромолекулярном уровне.

Итак, основное следствие кинетической концепции прочности — смена представлений об «истинной» прочности материалов, которой следует считать (условно) величину $K = \sigma_p / \lambda_{ор.р.}$, а не σ_p . Однако это положение до сих пор не учитывалось. Даже для экспериментального обоснования и проверки уравнения (1) использованы основные представления традиционной сеточной модели усиления. Выразилось это в известном требовании поддерживать во время измерений долговечности материалов $\sigma = \text{const}$, а не $F = \text{const}$. Замена F на σ и K на σ_p достигнута введением вместо γ_0 параметра $\gamma = \gamma_0 / \lambda_{ор}$ в уравнения (1а) и (1б), так как $F \cdot \gamma_0 = F \lambda_{ор} \gamma_0 / \lambda_{ор} = \sigma \gamma$.

$$\tau = \tau_0 \exp (U_0 - \gamma \sigma) (RT)^{-1}, \quad (3a)$$

$$\sigma_p = (U_0 - RT \ln \tau / \tau_0) \gamma^{-1}. \quad (3б)$$

Этим проблема ориентационного упрочнения полимеров сформулирована заново (связь между долей нагружаемых цепей и величинами λ и γ), а также обусловлено выделение эластичных материалов в особую группу. Полимеры в эластическом состоянии имеют малые модули упругости E_v и поэтому образцы материалов в процессе испытаний их долговечности подвергаются значительным высокоэластическим вытяжкам, которые тем больше, чем больше нагрузка и меньше E_v . Чтобы использовать уравнение (3а) для анализа опытных данных приходится либо в опытах уменьшать F в $\lambda_{ор}$ раз (с помощью «улитки»), либо откладывать на графиках величины $\ln \tau$ против величин $F \cdot \lambda_{ор}$. Это дает кажущийся рост τ с увеличением F , т. е. λ , даже если энергия м.м.в. при вытяжке не возрастает. Ожидаемые по (3а) прямые наблюдаются только при испытаниях долговечности в условиях, обеспечивающих пренебрежимо малые λ : при $T < T_c$, для кристаллических или усиленных наполнителями полимеров и для материалов, подвергнутых предварительно предельной вытяжке (¹, ²). Согласно уравнению (1а), в опытах следует поддерживать $\gamma_0 = \text{const}$, т. е. уменьшать F только в случаях вытяжки образца за счет сечения полимера или релаксации ориентированных структур при $\lambda = \text{const}$.

Любые полимерные материалы являются гетерогенными системами. В них имеется набор надмолекулярных структур с различными энергиями м.м.в., включенных в сетку макромолекул. Следовательно, даже однородные макромолекулы сетки можно представить состоящими из блоков разной природы, поскольку каждая из них входит в состав не менее двух структур с разной энергией м.м.в. Схема на рис. 1 дает представление о характере зависимости K и U_0 простейшего двухкомпонентного блок-

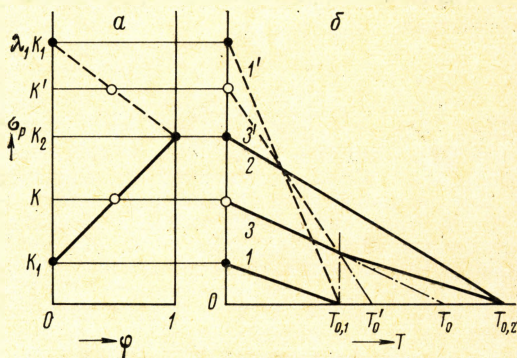


Рис. 1. Зависимость прочности блок-сополимера от объемной доли диспергированного полимера (а) и от температуры испытания (для образца с $\varphi = 0,5$) (б); 1, 1' — матрица; 2, 2' — диспергированный полимер; 3, 3' — блок-сополимер; 1', 3' — образцы с ориентированной матрицей ($\lambda_{ор.1}$ больше K_2/K_1). Для а: $T = \text{const}$, $\tau = \text{const}$; для б: $\varphi = \text{const}$, $\tau = \text{const}$. $K = K_1(1 - \varphi) + K_2\varphi$; $K = [U_0 - RT \ln (\tau / \tau_0)] / \gamma_0$ при $K \rightarrow 0$, $U_0 = R \ln (\tau / \tau_0)$

сополимера от φ , T и $\lambda_{ор}$. Для реальных систем величины K_i компонентов зависят от многих факторов. Так, по мере изменения температуры скачкообразно изменяется м.м.в., что проявляется в изменениях U_0 , γ_0 и модулей упругости компонентов (E_s сетки материала также складываются по правилу объемных долей из E_s компонентов).

Ориентационная вытяжка, введение наполнителей и различные обработки полимеров изменяют характер надмолекулярных структур материалов и могут сопровождаться макромолекулярными превращениями (деструкцией, прививкой, сшиванием, замещением боковых групп), т. е. изменением длины и среднего уровня энергии м.м.в. полимеров, что проявляется в изменениях прочности и упругости материалов. Таким образом в рамках кинетической теории прочности можно объяснить различные эффекты модифицирования полимеров и особенности механических свойств полимеров, не используя наглядные, но физически необоснованные представления и гипотезы сеточной теории усиления (изменения доли «проходных» цепей, создание узлов сетки за счет «перехлестов» макромолекул и т. д.). Развитые в работе представления применимы также для анализа адгезионных явлений и эффектов повышения ударной прочности полимеров введением в материалы эластичных микроструктур.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
12 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. В. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, М., «Наука», 1974. ² В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, М., «Химия», 1971. ³ А. А. Аскадский, Деформация полимеров, М., «Химия», 1975. ⁴ И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, М., «Химия», 1975. ⁵ Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голд, М., «Химия», 1974. ⁶ А. И. Куриленко, ДАН, т. 203, 1078 (1972); ДАН, т. 220, 1115 (1975); Механика полимеров, № 6, 968 (1973). ⁷ А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, ДАН, т. 217, 619 (1974); Высокомолек. соед. т. А17, 1005 (1975). ⁸ А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Высокомолек. соед., т. А15, 1942 (1973); Матер. XVII конфер. по разрушению, Мюнхен, 1973, т. 7, препринт VI-441. ⁹ А. И. Куриленко, В. Н. Калинин и др., Высокомолек. соед., т. 16, 98 (1974). ¹⁰ А. И. Куриленко, Н. И. Новак и др., Высокомолек. соед., т. А17, 2254 (1975). ¹¹ А. И. Куриленко, А. А. Шункевич и др., ДАН, т. 227, № 4 (1976). ¹² А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., т. А17, 266 (1976). ¹³ Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., т. А17, 2358 (1975).