

УДК 541.6:620.187:539.4

С.М.Киреева, Ю.М.Сивергин

О ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Исследована долговечность (τ) трехмерного полимера 1,2-бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этилена в режимах одноосного растяжения в условиях ползучести и растяжения с постоянной скоростью. Определены коэффициенты U_0 , γ и другие. Установлено близкое совпадение значений параметров, найденных в обоих режимах деформирования образцов. Выявлено влияние температуры на положение полуса прямых $\lg\tau(1/T)$.

ВВЕДЕНИЕ. Олигоэфир(мет)акрилаты (ОЭА) и полимеры на их основе широко используют в качестве связующих, компонентов при изготовлении адгезивов, лаков, анаэробных герметиков и т.д., при изготовлении разнообразных изделий (литьевые формы, оптические и зубопротезные изделия, различные детали в судостроительной, автомобильной и других видах промышленности) [1]. Известно [1, 2], что для трехмерных полимеров ОЭА характерна микронеоднородная морфология структуры, включающая множество микроглобул различной формы, размеров и состава.

В работе [3] показано, что свободно-радикальная полимеризация ОЭА протекает по схеме: молекулы мономера \rightarrow наноглобулы (единичные трехмерные структурные элементы (ЕТСЭ)) \rightarrow макротело трехмерного образца полимера ОЭА (формируется из множества микроглобул). Для ЕТСЭ характерны такие топологические характеристики, как число подвешенных к остову ЕТСЭ двойных связей и свободных радикалов, циклы, степень сшивания макроцепей, молекулярно-массовое распределение макроцепей. Подвешенные группы и циклы являются имманентными ЕТСЭ структурными дефектами, играющими роль дефектов структуры ЕТСЭ. Это первый тип структурных дефектов в макротеле образца полимера ОЭА. Следующий тип дефектов образуется при формировании микрогелей из множества ЕТСЭ (межнаногелевые дефекты). Наконец, третий тип дефектов в образце полимера ОЭА возникает при формировании макротела полимера ОЭА из микрогелей (межмикрогелевые дефекты, свободный и пустой объемы). Природой еще одного из типов дефектов являются внутренние напряжения в макротеле

полимера ОЭА, доля которых возрастает с увеличением числа сшивок в трехмерной сетке полимеров ОЭА (например, при получении образца трехмерного полимера 1,2-диметакрилоилоксиэтилена эти внутренние напряжения столь велики, что они разрывают образец на отдельные кусочки, особенно ярко это явление проявляется при стремлении получить из него образец со степенью превращения более 60 %.

Все указанные выше дефекты обуславливают ухудшение качества полимера и, в частности, существенное падение механических свойств (к примеру, техническая прочность при растяжении понижается в 50—100 раз по сравнению с теоретической). В данной работе изучена долговечность одного из образцов полимеров класса ОЭА — полимера 1,2-бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этилена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—OO—CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OO—C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$, условное обозначение МЭКЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЭКЭ синтезировали по методике, описанной в работе [1]. Полимерные образцы МЭКЭ получали с использованием иницирующей системы гидроперекись кумола + ускоритель (раствор V_2O_5 в трибутилфосфате) при комнатной температуре (24 °C), а затем образцы извлекали из формы и проводили термообработку образцов при 410—415 К в течение 25—30 ч в песчаной бане. Для изучения поведения образцов в режиме ползучести изготавливали пленки (размер 3×40 мм) в форме, состоящей из двух стекол, к одному из которых приклеена полиэтиленовая пленка толщиной 0.25 мм с вырезами, соответствующими размеру образцов (3×40 мм), а для режима деформирования образцов с постоянной скоростью использовали цилиндрические образцы в виде ганте-

лей с длиной рабочей части 40 мм и диаметром 5 мм (подобные образцы получали в форме, формирующая часть которых была изготовлена из тефлона). Температурно-временную зависимость образцов полимера МЭКЭ при одноосном растяжении в режиме ползучести изучали с помощью хорошо известной улитки С.Н.Журкова [4]. Предельные значения растяжения и деформации образцов полимеров МЭКЭ определяли на универсальной машине типа ТТ-DM-L при скоростях деформации $V = (8-9) \cdot 10^{-4}$, $(7-9) \cdot 10^{-3}$, 0.015, 0.071, 0.87, 8.8 мин⁻¹ и температурах 273—413 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Долговечность полимера МЭКЭ при одноосном растяжении в режиме ползучести. Как известно, под долговечностью понимают время τ_p , прошедшее от начала действия деформирующей силы до разрушения образца на части.

Из зависимостей $\lg \tau = f(\sigma_p)$ для соответствующих температур испытания (рис. 1, а) видно, что долговечность образца полимера МЭКЭ закономерно меняется с изменением нагрузки и температуры. Во всей исследованной температурной области (293—413 К) долговечность экспоненциально возрастает с уменьшением напряжения и наблюдается линейная зависимость между $\lg \tau$ и растягивающим напряжением, причем можно выделить две серии сходящихся прямых, характерных для одинаковых степеней размороженности участков полимерной матрицы (рис. 1, а): прямые, соответствующие температурам 293 и 323 К, целиком подчиняются уравнению долговечности в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma \sigma) / kT, \quad (1)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, связанный с периодом собственных тепловых колебаний атомов, практически одинаков для любых твердых тел; U_0 — энергия активации процесса разрушения; γ — коэффициент, зависящий от структуры материала; σ — напряжение; T — температура; k — постоянная Больцмана. Полюса этих прямых лежат при $\lg \tau_0 = -13$ (с), $\sigma = 211$ МПа (293—323 К) и $\lg \tau_0 = -12$ (с), $\sigma = 152$ МПа (353—413 К). В координатах $\lg \tau - (1/T)$ (рис. 1, б) для T 293 и 323 К полюс лежит на оси ординат с $\lg \tau_0 = -13$, а для T 353, 383 и 413 К прямые сходятся в точке с координатами $\lg \tau = -13$ и $1/T =$

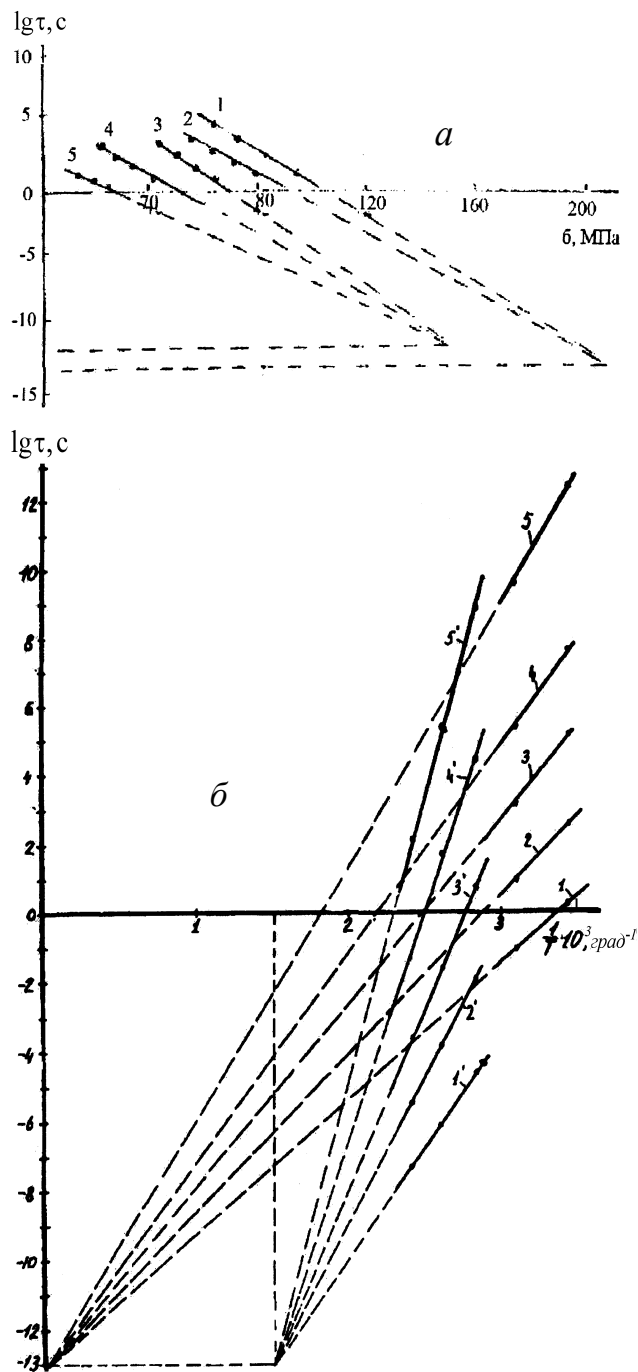


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности (полимер МЭКЭ) в режиме ползучести (а) при температурах 293 (1), 323 (2), 353 (3) 383 (4) и 413 (5) и температурная зависимость долговечности (б) при температурах 293 и 323 (1–5) и 353, 383 и 413 (1'–5') для значений напряжения (МПа) 98 (1, 1'), 78.5 (2, 2'), 60 (3, 3'), 40 (4, 4'), 0 (5, 5').

$= 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}^{-1}$. Для этого случая предложено [5] уравнение долговечности в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp(U'_0 - \gamma' \sigma) / k) (1/T - 1/T_{\text{п}}), \quad (2)$$

где $T_{\text{п}}$ — температура полюса.

Вычисленные значения коэффициентов U_0 и γ , U'_0 и γ' равны: $U_0 = 142 \text{ кДж/моль}$, $\gamma = 0.7 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{МПа)}$ (293—323 К) и $U'_0 = 301 \text{ кДж/моль}$, $\gamma' = 1.9 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{МПа)}$ (353—413 К).

Коэффициент γ (по Журкову) зависит от структуры материала, меняется с изменением температуры, ему придается смысл механической напряженности связей. Согласно работам [6—8], этому коэффициенту придается смысл активационного объема V . Используя подход автора [6], были вычислены значения V , составившие $(10.4 \text{ \AA})^3$ в интервале температур 293—323 К и $(14.5 \text{ \AA})^3$ в интервале 353—413 К, то есть с ростом температуры возрастает величина V , что легко объяснимо с позиций релаксационных процессов (имеет место возрастание разрешенных молекулярных движений). В работе [2] при изучении релаксационных свойств трехмерных полимеров было показано, что с ростом температуры происходит постепенное увеличение молекулярной подвижности тех или иных атомных групп и участков макроцепи и при температуре выше 330 К практически оказываются размороженными все движения, кроме сегментального. Это означает, что в процессе деформирования могут участвовать кинетические единицы, имеющие большой объем. Увеличение значений U_0 и V подтверждает предположение о возможности увеличения размеров деформируемых кинетических единиц.

Долговечность полимера МЭКЭ при растяжении с постоянной скоростью деформирования. Из данных по растяжению с постоянной скоростью деформирования вычисляли значение напряжения при разрушении σ_p и время до разрушения τ_p при различных скоростях испытания и температурах и строили график зависимости $\lg \tau = f(\sigma_p)$ для соответствующих температур испытания (рис. 2, а). Видно, что долговечность образцов полимера МЭКЭ закономерно меняется с изменением нагрузки и температуры. Во всей исследованной температурной области (293—413 К) долговечность экспоненциально возрастает с уменьшением напряжения и наблю-

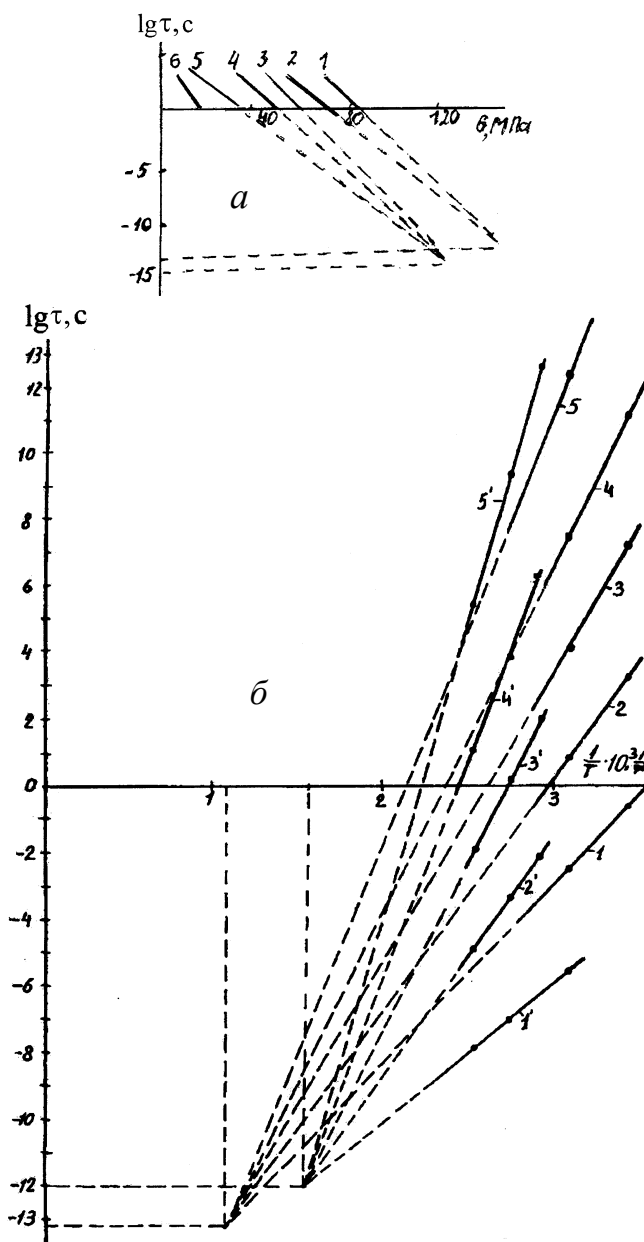


Рис. 2. Температурно-временная зависимость прочности (полимер МЭКЭ) в режиме растяжения с постоянной скоростью деформирования (а) при температурах 293 (1), 323 (2), 353 (3) 383 (4) и 413 (5) и температурная зависимость долговечности (б) при температурах 293, 323, 353, 383 и 413 (1–5) для значений напряжения (Мпа) 98 (1, 1'), 78.5 (2, 2'), 60 (3, 3'), 40 (4, 4'), 0 (5, 5').

дается линейная зависимость между $\lg \tau$ и растягивающим напряжением. Полюса этих прямых (рис. 2, а) лежат при $\lg \tau_0 = -12$ и $\sigma = 140$

МПа (273—323 К) и $\lg\tau_0 = -13$ и $\sigma = 125$ МПа (343—413 К). Из зависимостей $\lg\tau(\sigma)$ (рис. 2, а) и $\lg\tau(1/T)$ (рис. 2, б) были найдены значения τ_0 , U_0 и γ , причем полюс прямых $\lg(1/T)$ находится при $1/T = 1.54 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $\lg\tau = -12$. Вычисленные значения постоянных величин U_0 и γ равны: $U_0 = 130$ кДж/моль, $\gamma = 0.7$ кДж/(моль·МПа) и $U_0 = 134$ кДж/моль, $\gamma = 1.9$ кДж/(моль·МПа) (для температурных интервалов 293—323 и 343—393 К соответственно).

Дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили с использованием критерия Бейли:

$$\int_0^t dt/\tau[\sigma(t)] = 1, \quad (3)$$

где $\tau[\sigma(t)]$ — долговечность при постоянном нагружении, равном мгновенному значению $\sigma(t)$. Из рис. 3, на котором представлена зависимость изменения напряжения во времени, видно, что на первом участке оно изменяется линейно по закону $\sigma = v \cdot t$, где v — скорость нагружения, а на втором — напряжение меняется с $v \neq \text{const}$.

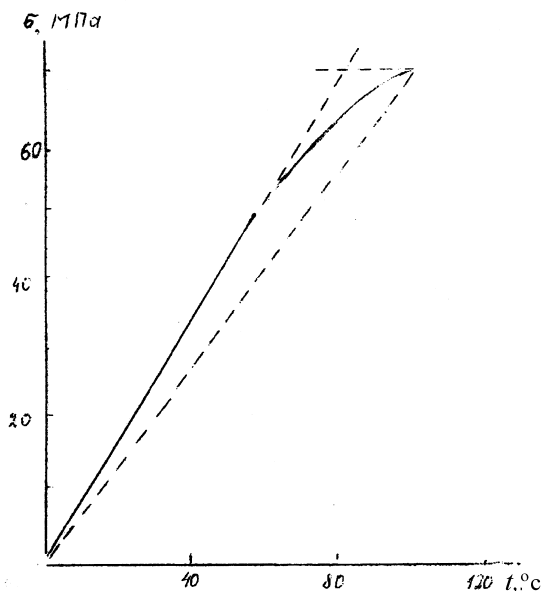


Рис. 3. Временная зависимость напряжения.

Полученные экспериментальные данные были обработаны двумя способами [7]. Согласно первому, предполагалось, что изменение напряжения в течение всего эксперимента описывается законом $\sigma = v \cdot t$, в этом случае после интегрирования уравнения (3) и некоторых преоб-

разований приходим к следующему выражению для определения величины U_0 :

$$U_0 = -kT \cdot \ln\tau_0 + kT \ln(kT/\gamma \cdot v) + kT \ln(\exp(\gamma \cdot \sigma_p/kT) - 1). \quad (4)$$

Используя значение τ_0 , найденное в режиме ползучести, были вычислены параметры U_0 и γ , оказавшиеся равными $U_0 = 130$ кДж/моль, $\gamma = 0.7$ кДж/(моль·МПа).

Согласно второму способу, предполагалось, что в интервале времени $(0-t_1)$ напряжение меняется с постоянной скоростью v_1 , а затем остается практически неизменным. В этом случае уравнение (3) примет вид:

$$\int_0^{t_1} dt/\tau_0 \exp(U_0 - \gamma \cdot vt) / kT + \int_{t_1}^{t_p} dt/\tau_0 \exp(U_0 - \gamma \cdot \sigma_1) / kT = 1. \quad (5)$$

После решения этого уравнения и некоторых преобразований получаем следующее выражение:

$$U_0 = -kT \cdot \ln\tau_0 + \gamma \sigma_1 + kT \ln(kT/\gamma v + t_p - t_1), \quad (6)$$

подставляя в которое параметры τ_0 , σ , γ , t_p , t_1 , полученные при температурах 293 и 323 К, находим величины $U_0 = 134$ кДж/моль и $\gamma = 0.7$ кДж/(моль·МПа). Значения U_0 и γ , найденные с использованием описанных выше приближений, близки между собой и практически совпадают со значениями, полученными при исследовании долговечности в режиме ползучести.

При сравнении экспериментальных данных по изучению долговечности в режиме ползучести и при постоянной скорости деформирования было обнаружено, что изменение коэффициентов U_0 и γ с температурой при испытании в режиме ползучести аналогично изменению этих же коэффициентов при растяжении с постоянной скоростью, то есть наблюдается резкое возрастание U_0 и γ в обоих случаях.

По абсолютному значению величины U_0 и γ , полученные при постоянной скорости деформирования, несколько больше, чем при определении долговечности в режиме ползучести. Это объясняется тем, что при растяжении с постоянной скоростью успевает реализоваться меньшая доля релаксационных процессов, увеличивается объем деформируемой кинетической единицы,

при этом имеет место иная картина возникновения и развития микро- и макротрещин.

РЕЗЮМЕ. Досліджено довговічність (τ) трьох-вимірному полімеру 1,2-біс(метакрилоїлоксетиленоксі-карбонілокси)етилену в режимах одноосового розтягнення в умовах повзучості і розтягнення з постійною швидкістю. Визначено коефіцієнти U_0 , γ та інші. Встановлено близьку збіжність значень параметрів, знайдених в обох режимах деформування зразків. Виявлено вплив температури на положення полюса прямих $\lg\tau(1/T)$.

SUMMARY. The durability (τ) of the 1,2-bis(methacryloyloxyethyleneoxycarbonyloxy)ethylene three-dimensional polymer in the regimes of single-axis extension in the conditions of the creep and the extension with constant speed deformation was investigated. Coefficients U_0 , γ and other parameters were determined; close coincidence of the values of parameters which was found in both regimes of samples deformation was established. The influence of temperature on the location pole of the straight lines $\lg\tau(1/T)$ was discovered.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
РАН, Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Синтез и свойства олигоэфирметакрилатов. -М.: Химия, 2000.
2. *Берлин А.А., Киреева С.М., Сивергин Ю.М.* О морфологии, релаксационных и предельных механических свойствах полимеров олигоэфиракрилатов. -М.: ВИНТИ, 1974. -№ 1650-Деп.
3. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров на решетках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трехмерного структурного элемента. Решетки размерности $10^3 \rightarrow 50^3$. -М.: Альтаир, 2010. -Ч. 3.
4. *Жуков С.Н., Томашевский Э.Е.* // Журн. теорет. физики. -1955. -**25**. -С. 66.
5. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* // Успехи физ. наук. -1972. -**106**. -Вып. 2. -С. 193—228.
6. *Buche F.* Physical properties of Polymers. -New York; London: Inters. publ., 1962.
7. *Малкин А.Я, Аскадский А.А., Коврига В.В.* Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
8. *Аскадский А.А., Слонимский Г.Л.* // Физика тв. тела. -1964. -**6**. -Вып. 3. -С. 1430.

Поступила 20.07.2012