

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIII

№ 12

1971

УДК 541.64:542.952/.954

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ ПОЛИМЕРОВ**

*A. A. Берлин, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели,
Н. Л. Маршавина, Н. Б. Соколовская, Е. С. Алимпиева*

Из класса полимеризационноспособных олигомеров одними из самых перспективных являются соединения, содержащие концевые функциональные группы. Возможность легкого варьирования природы и величины олигомерного блока, а тем самым направленного изменения свойств полимеров на их основе широко известны [1]. Ранее [2] нами были исследованы свойства полимеров олигоэфиракрилатов в зависимости от их природы и была показана определяющая эти свойства роль длины и гибкости олигомерного блока.

Представляло интерес исследовать полимеры на основе полимеризационноспособных олигомеров, содержащих карбонатные группы, которые позволяют увеличить гибкость олигомерного блока. Известно [3], что линейные поликарбонаты обладают большей гибкостью по сравнению с аналогами из класса линейных полиэфиров. Повышение гибкости олигомерного блока может иметь особенно существенное значение при получении сетчатых полимеров с высокой степенью спшивания, для которых характерны высокие концентрации внутренних напряжений.

В данной работе описаны результаты изучения физико-механических свойств пространственно-спицтых полимеров на основе нового класса полимеризационноспособных олигомеров, включающих карбонатные группы.

Экспериментальная часть

Некоторыми из нас были синтезированы олигомеры, содержащие концевые метакрилатные группы и карбонатные группы в олигомерном блоке, в том числе: бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)этиленгликоля (ОКЭМ), бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоля (ОКДЭМ), бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-1,4-бутандиола (ОКБМ) и бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-4,4'-диоксидифенилпропана (ОКДФПМ) [4]. Продукты представляют собой бесцветные или слегка окрашенные жидкости, физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства олигокарбонатметакрилатов

Олигомер	Молекулярный вес		Бромное число, г Br/100 г		Плотность d_{20}^{20} , г/см ³	Показатель преломления n_D^{20}	η_{20} , спугэ
	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено			
ОКЭМ	374,35	380	85,35	84,05	1,2105	1,4650	220
ОКДЭМ	418,41	430	76,40	74,18	1,208	1,4654	400
ОКБМ	402,41	420	79,44	76,0	1,175	1,4644	300
ОКДФПМ	540,57	560	59,12	57,10	—	1,5318	~ 1000

Брутто-кинетику полимеризации олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) исследовали термометрическим методом в изотермических [1] и адиабатических [5] условиях. В качестве инициатора использовали перекись бензоила или окислительно-восстановительную систему: 0,5% гидроперекиси кумола (ГПК) — 0,1% раствора V_2O_5 в трибутилфосфате (ускоритель «В»).

Образцы полимеров олигокарбонатметакрилатов (ПОКМ)* получали в литьевых формах, причем, с целью предотвращения адгезии внутренняя часть формы была изготовлена из тefлона.

Режим получения образцов. Реакционную смесь, содержащую систему ГПК — ускоритель «В», тщательно дегазировали, заливали в форму и выдерживали в ней сутки при комнатной температуре. Затем образцы извлекали из формы и термообрабатывали в песчаной бане в течение 25—30 час. при 140°. Данные ИК-спектроскопии показали, что в этом случае достигалась максимальная степень превращения (90—95%).

Испытание полимеров на растяжение и сжатие проводили на машине фирмы «Инстрон» типа ТТ-ДМ-Л: растяжение — при пяти-семи скоростях деформирования, а сжатие — при одной скорости деформирования [$v_e = 0,052 \text{ мин}^{-1}$]. Температура испытания 20—22°. Масштаб записи деформации — 0,02%/мм, а усилие — 0,41 и 0,82 кГ/мм.

Прочность при изгибе определяли на модифицированном копре типа МК-02 [6, 7] при пяти скоростях деформирования и температуре 20—22°.

Испытания на ударную вязкость проводили также на копре МК-02 при четырехпяти температурах. Твердость ПОКМ по Бринеллю определяли на твердомере типа ТП-1 [8] с автоматической записью кривой вдавливания. На этом же приборе изучали ползучесть полимеров ОКМ.

Плотность полимеров находили методом гидростатического взвешивания [9]. Динамический модуль упругости определяли методом распространения ультразвука при частоте 25 кГц на приборе ДУК-20.

Результаты и их обсуждение

Типичные кривые полимеризации ОКМ приведены на рис. 1. Для них характерно автоускорение с последующим, сравнительно резким автоторможением. Степень превращения исследовавшихся ОКМ в изотермических

Таблица 2

Зависимость прочности полимеров при изгибе от природы гликоля

Скорость испытания при изгибе, град/мин	$\sigma_{\text{изг}}, \text{ кГ/мм}^2$			
	ПОКЭМ	ПОКДЭМ	ПОКБМ	ПОКДФИМ
39	16,8	12,1	12,8	8,7
10	14,4	11,8	12,1	7,5
2,3	13,0	10,9	11,0	7,3
0,6	11,8	10,3	10,3	—
0,13	11,1	9,8	10,5	—

условиях (75°) находится в пределах 50—70%. Поскольку автоторможение обусловлено стерическими препятствиями (низкой подвижностью функциональных групп в формирующейся твердой трехмерной матрице), естественно ожидать увеличения предельной степени превращения ($\Gamma_{\text{пред}}$) в адиабатических условиях вследствие размораживания движения реакционноспособных групп (начальная температура — 50—52°, конечная — 170—200°).

Действительно, в адиабатических условиях значения $\Gamma_{\text{пред}}$ увеличились до 90—95% (рис. 1). Полученная кинетическая информация была учтена при выборе режима полимеризации образцов.

Усадка ΔV , вычисленная из выражения $\Delta V = \frac{d_n - d_o}{d_n} \cdot 100$, где d_n

и d_o — плотность полимера и олигомера соответственно, — равна: ОКЭМ —

* Для обозначения полимера к условному сокращенному названию олигомера прибавляется буква П.

11,3, ОКДЭМ — 10,4, ОКИМ — 11,1 %. Плотность полимеров: ПОКЭМ — 1,365; ПОКДЭМ — 1,349; ПОКБМ — 1,322 г / см³.

Как видно из табл. 2, прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ возрастает в ряду ПОКДФПМ < ПОКДЭМ < ПОКБМ < ПОКЭМ и с увеличением скорости деформирования \bar{v}_e .

Аналогичным образом (с переменой местами ПОКДЭМ и ПОКБМ) меняются максимальные значения прочности при растяжении $\sigma_{макс}$, в то же время, зависимость максимальной деформации $\epsilon_{макс}$ от этих факторов имеет обратный характер (падает в ряду ПОКБМ > ПОКДЭМ > ПОКЭМ) (табл. 3). В этой же таблице приведены значения модуля скорости m_1^* , характеризующего влияние скорости испытания на прочность.

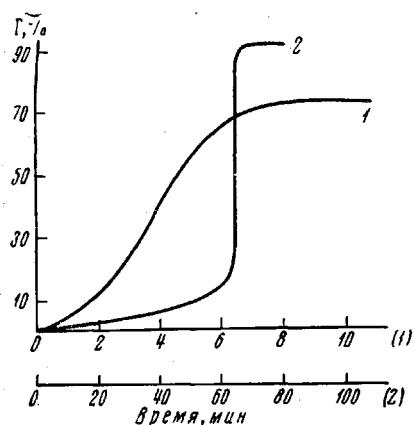


Рис. 1. Кривые полимеризации ОКЭМ в изотермических (1) (75°, перекись бензоила — 0,0515 моль/л) и адиабатических условиях (2) ($T_{нач} = 50^\circ$, перекись бензоила — 0,01 моль/л)

Влияние скорости деформирования \bar{v}_e на характер диаграмм растяжения и зависимости последних от химического строения ПОКМ иллюстрирует рис. 2. Значения предельных напряжений с увеличением \bar{v}_e возрастают, а деформации — падают.

Проводя обработку диаграмм в соответствии с [10], были найдены модуль упругости E_t , модуль вынужденной высокоэластичности $E_{в,вз}$ и др. параметры, необходимые для вычисления теоретических кривых σ от ϵ . Значения E_t и $E_{в,вз}$ и предела пропорциональности с увеличением \bar{v}_e и в ряду ПОКЭМ > ПОКДЭМ > ПОКБМ возрастают (табл. 4).

Для сравнения в этой же таблице приведены значения динамического модуля упругости ПОКМ ($E_{1,дин}$). Зависимость модуля E_t от скорости деформирования убеждает в том, что суммарная упругая деформация включает какую-то долю высокоэластической деформации, причем вклад последней понижается с ростом скорости испытания.

Модуль $E_{1,дин}$ в случае ПОКДФПМ равен 305 кГ/мм². Зависимость $\sigma_{макс}$ от $\lg \bar{v}_e$ (рис. 3) имеет линейный характер (за исключением ПОКЭМ, когда $\bar{v}_e > 8,7 \cdot 10^{-1}$). По тангенсу угла наклона этих прямых были вычислены значения модуля скорости m_1^* (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость прочности и деформации при растяжении и других параметров от природы гликоля и скорости деформирования

№ п/п	ПОКЭМ			ПОКДЭМ			ПОКБМ		
	$\bar{v}_e \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\sigma_{макс}$, кГ/мм ²	$\epsilon_{макс}$, %	$\bar{v}_e \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\sigma_{макс}$, кГ/мм ²	$\epsilon_{макс}$, %	$\bar{v}_e \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\sigma_{макс}$, кГ/мм ²	$\epsilon_{макс}$, %
1	0,084	6,7	2,6	0,092	6,2	5,1	0,099	5,7	5,8
2	0,768	7,5	2,55	0,844	6,8	4,6	0,94	6,1	4,7
3	1,48	7,6	2,5	1,83	7,0	4,2	1,7	6,3	4,3
4	7,11	7,9	2,44	8,24	7,2	3,9	8,1	6,8	3,8
5	—	—	—	16,8	7,4	3,5	18	7,1	3,7
6	—	—	—	34	7,7	3,2	33	7,15	3,6
7	87	7,8	2,4	93	7,8	3,1	84	7,2	3,8
m_1^* , кГ/мм ²		0,282			0,244			0,268	

Подставляя значения найденных параметров (табл. 3 и 4) в обобщенное уравнение Максвелла [9], использовавшееся нами в виде

$$\frac{d\sigma_x}{d\varepsilon_x} = E_1 \left\{ 1 - \left(\frac{\sigma_x/\sigma_x^* - (\varepsilon_\infty^*/\sigma_x^*) \varepsilon_x}{f/\sigma_x^*} \right) \cdot \exp \left[- \frac{|f|}{m_1^*} \left(1 - \left| \frac{\sigma_x}{\sigma_x^*} - \frac{E_\infty^*}{\sigma_x^*} \cdot \varepsilon_x \right| \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где σ_x , σ_x^* и f — напряжения, E_∞^* — модуль вынужденной высокоэластичности, ε_x и ε_∞^* — деформации, и, решая (1) методом Эйлера — Коши с при-

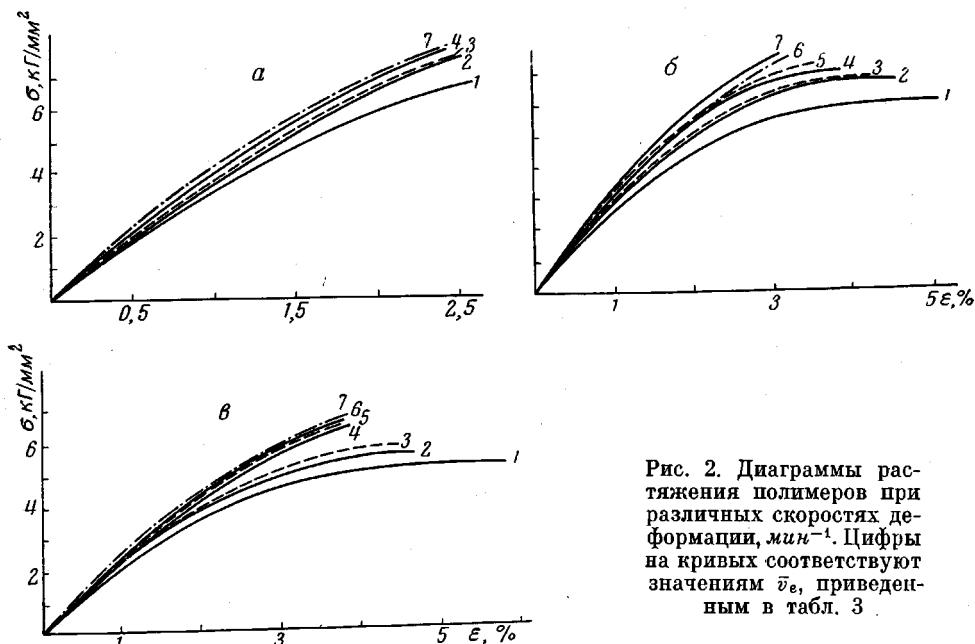


Рис. 2. Диаграммы растяжения полимеров при различных скоростях деформации, мин^{-1} . Цифры на кривых соответствуют значениям \bar{v}_e , приведенным в табл. 3

ближениями (на ЭВМ), были вычислены теоретические диаграммы растяжения с одним членом спектра времен релаксации (светлые кружки и кре- стики рис. 4). С увеличением скорости деформирования совпадение теоретических кривых с экспериментальными улучшается. Это легко понять, поскольку с увеличением скорости испытания кажущийся спектр времен

Таблица 4

Зависимость некоторых параметров от природы ОКМ и скорости деформирования

№ п/п	ПОКЭМ			ПОКДЭМ			ПОКБМ		
	E_1 ,	$\sigma_{\text{пр}}$,	$E_{\text{в. вэ}}$,	E_1 ,	$\sigma_{\text{пр}}$,	$E_{\text{в. вэ}}$,	E_1 ,	$\sigma_{\text{пр}}$,	$E_{\text{в. вэ}}$,
$\kappa\Gamma/\text{мм}^2$									
1	368	2,1	140	285	2	7,9	237	1,6	6,3
2	391	2,2	139	295	2,2	8,8	248	1,7	29,6
3	395	2,3	214	302	2,3	20	249	1,9	54,4
4	449	2,3	236	328	2,4	23	252	1,9	74,4
5	—	—	—	330	2,7	72	257	2,0	130
6	—	—	—	336	2,6	149	263	2,3	128
7	464	2,4	228	375	2,6	169	276	2,3	107
$E_1 \text{ дин. } \kappa\Gamma/\text{мм}^2$									
при частоте 25 кгц									
517									
450									
350									

релаксации сужается, приближаясь к модели, используемой в этом случае (упругий элемент + один элемент модели Максвелла). Как и следовало ожидать, теоретическая кривая приближается к экспериментальной в ряду полимеров с возрастающей жесткостью: ПОКДЭМ \sim ПОКБМ < ПОКЭМ.

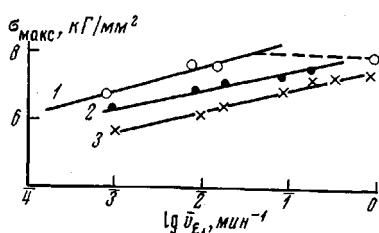


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения ПОКЭМ (1), ПОКДЭМ (2), ПОКБМ (3) от скорости деформации

Учет нескольких членов спектра времен релаксации, вероятно, позволит получить более удовлетворительное согласие теории с экспериментом. С целью описания нескольких диаграмм растяжения, полученных при разных \bar{v}_ϵ , в виде одной обобщенной кривой было использовано уравнение Максвелла в следующем виде [11]:

$$\sigma = E_1 \cdot \varepsilon - \bar{v}_\epsilon \int \tau H(\tau) (1 - e^{-\frac{\varepsilon}{\bar{v}_\epsilon \cdot \tau}}) d \ln \tau, \quad (2)$$

где $H(\tau)$ — спектр времен релаксации, τ — время релаксации.

Полученные диаграммы растяжения были представлены в координатах $\lg \sigma / \bar{v}_\epsilon$ от $\lg \varepsilon / \bar{v}_\epsilon$ (рис. 5). Начальные участки экспериментальных кривых удовлетворительно описываются прямыми с наклоном, близким к единице, что указывает на преобладание упругой деформации.

При деформировании на сжатие предельные условные $\sigma_{\text{усл}}$ и истинные $\sigma_{\text{ист}}$ (вычисленные из предположения о постоянстве объема: $\sigma_{\text{ист}} = \sigma_{\text{усл}} (1 - \varepsilon)$) напряжения для ПОКМ близки друг к другу, причем предельные деформации достигают величин порядка 40–44% (табл. 5).

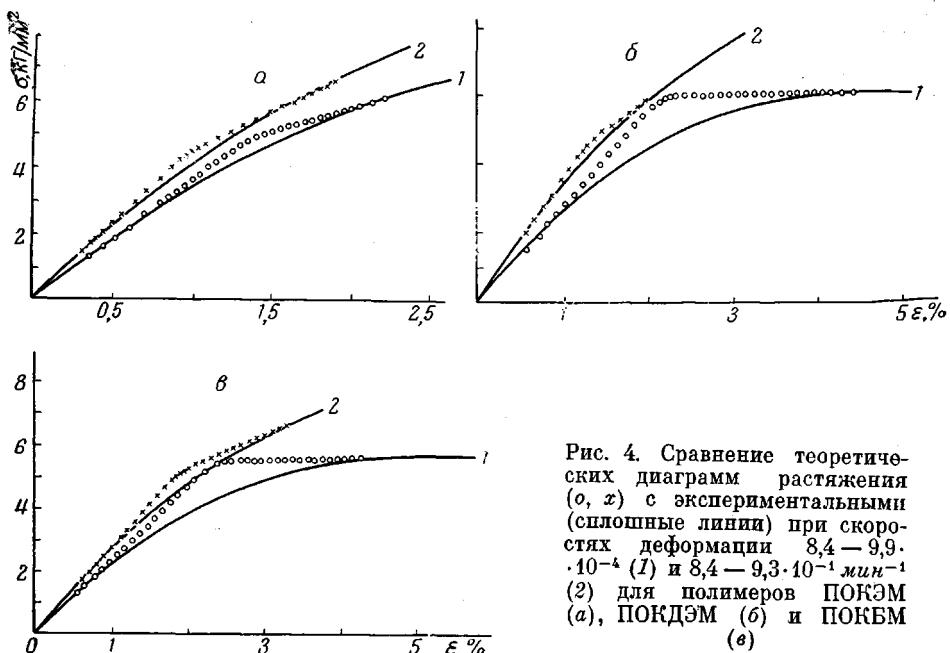


Рис. 4. Сравнение теоретических диаграмм растяжения (o, x) с экспериментальными (сплошные линии) при скоростях деформации $8,4 - 9,9 \cdot 10^{-4}$ (1) и $8,4 - 9,3 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ (2) для полимеров ПОКЭМ (a), ПОКДЭМ (б) и ПОКБМ (в)

Диаграмма сжатия ПОКЭМ лежит существенно выше аналогичных диаграмм для ПОКДЭМ и ПОКБМ (рис. 6).

Значения модулей упругости при сжатии $E_{1,\text{сж}}$ имеют меньшие значения, чем E_1 при растяжении (естественно, для близких \bar{v}_ϵ), что связано,

вероятно, с большим вкладом высокоэластической составляющей деформации ($\epsilon = e + \epsilon_{\text{в.в.}}$), где e — упругая деформация.

Удельная ударная вязкость с увеличением длины и гибкости олигомерного блока несколько возрастает (табл. 6).

Более существенно на значения ударной вязкости влияет изменение температуры (табл. 6).

Т а б л и ц а 5

Зависимость деформационно-прочностных характеристик при сжатии от типа ПОКМ

Полимер	$\sigma_{\text{удл}}, \text{кГ/мм}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma_{\text{ист}}, \text{кГ/мм}^2$	$\dot{\gamma}_{\text{сж}}, \text{кГ/мм}^2$
ПОКЭМ	34,4	41,9	19,9	260
ПОКДЭМ	34,9	43,7	19,6	210
ПОКБМ	33	41	19,4	180

В табл. 6 приведена также зависимость твердости по Бринеллю ПОКМ от их строения.

Ранее [2] на примере полиэфиракрилатов (ПЭА) было показано, что с увеличением длины и гибкости олигомерного блока возрастают деформация и удельная ударная вязкость, а твердость падает.

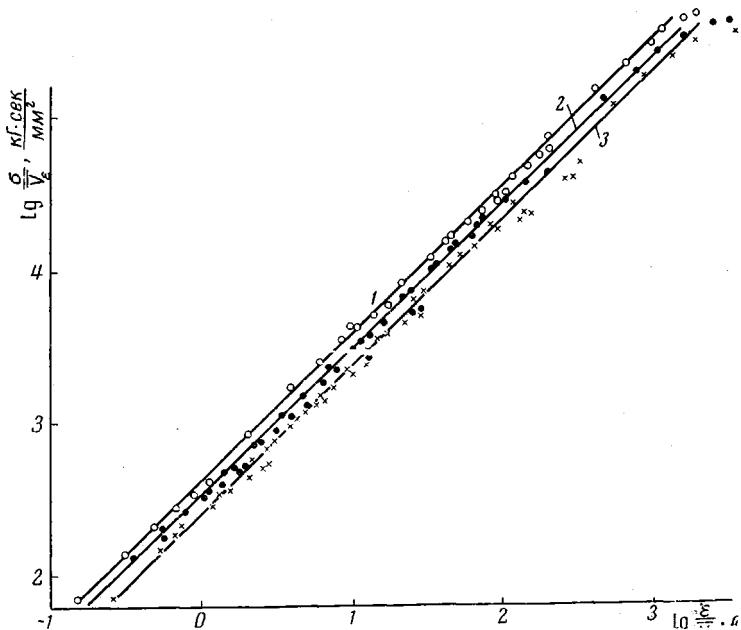


Рис. 5. Обобщенные кривые: ПОКЭМ (1), ПОКДЭМ (2), ПОКБМ (3)

Из приведенных выше данных видно, что при переходе от полимера ПОКДФПМ к полимерам ПОКЭМ, ПОКДЭМ и ПОКБМ наблюдается аналогичная зависимость. Некоторое выпадение ПОКБМ из ожидавшейся закономерности (наибольшие $\epsilon_{\text{макс}}$ и удельная ударная вязкость, наименьшие $\sigma_{\text{макс}}$ и твердость по Бринеллю), по-видимому, обусловлено наличием

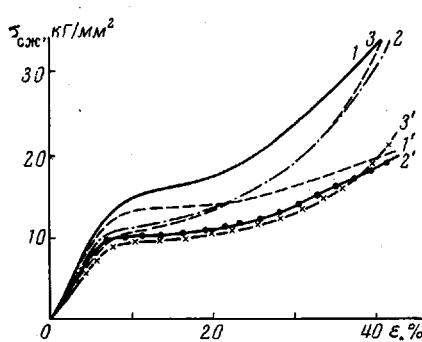


Рис. 6. Диаграммы сжатия ПОКЭМ (1,1'), ПОКДЭМ (2,2'), ПОКБМ (3,3'); зависимости $\sigma_{\text{ усл}}$ (1—3) и $\sigma_{\text{ ист}}$ (1'—3') от ϵ

в нем внутреннего пластификатора, что несколько размягчает полимерную матрицу ПОКБМ. Тот факт, что наибольшие предельные значения прочности при изгибе и растяжении, а также более высокая хрупкость, наблюдаются в случае полимера ПОКЭМ, легко понять, если сравнить концентрации сшивок в единице объема v изучавшихся полимеров трехмерной структуры, вычисленные в предположении, что $\Gamma_{\text{ пред}} \sim 100\%$. Для полимеров ПОКЭМ, ПОКДЭМ, ПОКБМ и ПОКДФМ значения v будут равны $1,89 \cdot 10^{-21}$; $1,69 \cdot 10^{-21}$; $1,69 \cdot 10^{-21}$; $1,3 \cdot 10^{-21}$ соответственно.

Известно, что прочность полимерного материала возрастает с увеличением числа цепей в единице объема (до определенного предела). Одним из следствий повышения степени спиралевания является увеличение времени релаксации макроцепей. Возникающие при динамическом испытании (ударе) локальные напряжения рассеиваются в этом случае со значительно меньшей скоростью, приводя в итоге к понижению значений удельной ударной вязкости (табл. 6).

С ростом температуры времени релаксации макроцепей поникаются, при этом скорость рассеяния приложенной мгновенной механической энер-

Таблица 6
Зависимость удельной ударной вязкости и твердости по Бринеллю
от природы гликоля и температуры испытания

T, °C	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см ²			
	ПОКЭМ	ПОКДЭМ	ПОКБМ	ПОКДФМ
20	4,0	4,2	5,7	2,2
50	4,1	4,3	8,8	—
80	4,3	4,8	10,0	—
115	6,1	5,6	13,6	—
145	—	8,6	15,0	—
Твердость по Бринеллю, кГ/мм ²	17,3	16,2	15,4	—

тии возрастает, что должно приводить к росту значений удельной ударной вязкости.

Поведение полимеров ПОКМ во времени изучали также в режиме деформирования на ползучесть. Типичные кривые приведены на рис. 7. Чем длиннее олигомерный блок и больше напряжение, тем большие деформации и выше скорость ползучести. На этом же рисунке приведены кривые релаксации деформации. Как и в случае полизэфирокрилатов [1], необратимая деформация отсутствует. Кривые ползучести ПОКМ выпрямляются в координатах $\lg(z_0 - \lg E)$ от $\lg t$. В данном случае связь мгновенного модуля E со временем t выражается уравнением, выведенным Маг-Лоуглиным [12]

$$\lg(z_0 - \lg E) = A + B \lg t, \quad (3)$$

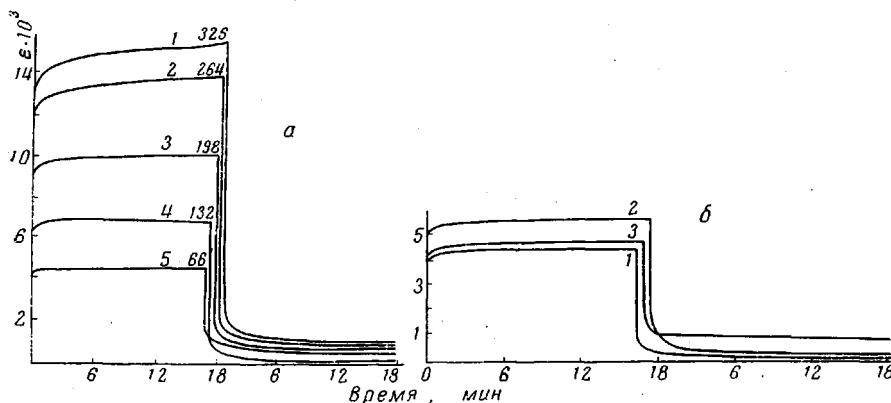


Рис. 7. Кривые ползучести и релаксации деформации:
а — ПОКЭМ: 1 — 326, 2 — 264, 3 — 198, 4 — 132, 5 — 66 кГ/см²; б — ПОКЭМ (1), ПОКДЭМ (2).
ПОКБМ (3); напряжение 66 кГ/см².

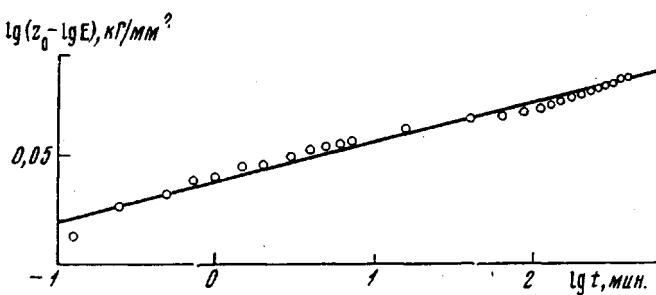


Рис. 8. Временная зависимость модуля для ПОКБМ

где z_0 , A и B — константы материала, t — время. Константы были вычислены методом линейного регрессионного анализа и для полимера ПОКБМ равны: $z_0 = 2,339 \text{ кГ/мм}^2$, $A = 1,4582$, $B = 0,2639$. На рис. 8 приведены теоретическая прямая и экспериментальные точки, которые удовлетворительно ложатся на прямую.

Зная константы материала, можно, используя уравнение (3), вычислить приближенное значение E через нужный промежуток времени (например, через один год $E = 200$, а через 5 лет — 130 кГ/мм^2).

Выводы

1. Исследованы деформационно-прочностные свойства новой группы полимеризационноспособных олигомеров — олигокарбонатметакрилатов, включающих карбонатные группировки и различающихся природой гликоля.

2. Увеличение длины и гибкости олигомерного блока приводит к росту деформации и удельной ударной вязкости и падению значений прочности и модуля упругости.

3. На деформационно-прочностные характеристики сетчатых полимеров ПОКМ существенно влияет скорость испытания \bar{v}_e : с ростом \bar{v}_e растет σ и падает ϵ , причем зависимость σ от \bar{v}_e может быть экстремальной.

4. Диаграммы растяжения ПОКМ недостаточно удовлетворительно описываются моделью, содержащей упругий элемент плюс один элемент модели Максвелла.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфирацрилаты, изд-во «Наука», 1967.
 2. Ю. М. Сивергин, Диссертация, 1966.
 3. N. C. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, London — New-York, 1967, p. 501.
 4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Строигин, И. Л. Маршавина и др., Итал. пат. 867410, 1970.
 5. Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Пласт. массы, 1967, № 9, 62.
 6. Ю. М. Сивергин, П. В. Фролов, Сб. рационализаторских предложений, 1964, вып. 2, стр. 23; Plaste und Kautschuk, 16, 453, 1969.
 7. Kunststoffenormen, 1962, S. 300.
 8. Ю. М. Сивергин, Е. К. Руссиян, П. В. Фролов, Ю. Е. Буколов, Заводск. лаб., 30, 1021, 1964.
 9. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. III, изд-во «Мир», 1966, стр. 44.
 10. А. Л. Рабинович, Диссертация, 1965.
 11. T. L. Smith, J. Polymer Sci., 20, 89, 1956.
 12. J. R. Mc Loughlin, Mod. Plast., 45, 97, 1968.
-

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF OLIGO (CARBONATE METHACRYLATES) ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THEIR POLYMERS

*A. A. Berlin, Yu. M. Sivergin, T. Ya. Kefeli, N. L. Marshavina,
N. B. Sokolovskaya, E. S. Alimpieva*

Summary

The dependence of the mechanical properties of the polymers of oligo(carbonate methacrylates) on the nature of the oligomer block has been studied.
