

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТОГО
ПОЛИУРЕТАНА**

Н. Н. Кирюхин, А. М. Огрель, А. П. Хардин

За последнее время опубликовано большое количество работ, в которых обсуждается влияние надмолекулярной структуры полимеров, в том числе каучукоподобных, на их физико-механические и другие свойства [1—3].

Цель данной работы — изучение морфологии и устойчивости надмолекулярных образований при растяжении аморфного полимера вплоть до его разрушения и их поведение на разных стадиях деформирования образца.

Объектом исследований служил полиуретановый каучук, получаемый на основе сложного полизэфира (полидиэтиленгликольадипината) и толуилендиизоцианата. В качестве спивающего агента использовали лицеогрин.

Для изучения изменений надмолекулярных структур в процессе деформирования образцов метод электронной микроскопии мало пригоден, так как он не позволяет наблюдать непосредственно структуру полимера ввиду ее разрушения под воздействием пучка электронов, особенно в случае длительного эксперимента. Поэтому применительно к исследованному полипропилену был разработан метод идентификации надмолекулярной структуры, заключающийся в последовательной обработке образца эластомера растворителем (диметилформамидом) и осадителем (водой). В результате кратковременного воздействия растворителя неупорядоченная часть полимера сильно набухала, увеличиваясь в объеме, благодаря чему области повышенной плотности (сами надмолекулярные структурные образования) можно было отчетливо наблюдать с помощью оптического микроскопа, смонтированного на станции разрывной машины. Обработка полимера осадителем достигала устойчивости структуры в поверхностном слое пленки, которая оставалась видимой в оптический микроскоп в течение нескольких месяцев, что позволяло проводить долговременные испытания образцов.

Для доказательства того, что в оптическом микроскопе видны именно надмолекулярные структуры, были проведены специальные опыты, заключающиеся в повторной обработке полипропилену растворителем и осадителем. Возникающая в результате вторичной обработки картина была идентична той, которая появлялась после первоначального воздействия реагентов на полимер. Наблюданная картина не может быть также результатом наличия в образце трещин, так как последние разрастались бы при деформировании образца, причем в первую очередь разрастались бы трещины, ориентированные перпендикулярно к направлению действия растягивающей силы, что должно было бы приводить к разрыву образца. Однако результаты деформирования образцов вплоть до 900-%-ного удлинения их не подтверждают этого вывода. Кроме того, изучение восстановления размеров образца после снятия нагрузки показывает, что восстанавливается не только местоположение видимых образований, но и их размеры и форма.

Все это свидетельствует о том, что наблюдаемые структуры не могут быть также результатом наличия в образце внутренних напряжений. Доказательством этого является полная идентичность структур, возникающих в образцах, не подвергнутых и подвергнутых тепловой обработке при 100°. Таким образом, видимая в оптический микроскоп картина обусловлена наличием в пространственно-сшитом полипропилене надмолекулярных образований, выявляемых в результате соответствующей обработки образцов растворителем и осадителем.

На рис. 1 представлены микрофотографии, отражающие изменения структурных образований в растягиваемых пространственно-сшитых образцах полиуретанового эластомера.

На начальных этапах растяжения (до относительной деформации 10—12%) удлинение эластомера происходит исключительно за счет деформации неупорядоченной части полимера. При этом надмолекулярные образования совершенно не изменяют своей формы, однако несколько изменяется положение надмолекулярных образований относительно исходного. Это происходит, как показали наблюдения, за счет того, что неупорядоченные области полимера деформируются неоднородно и неодно-

временно. Микронеоднородность развития деформации в эластомере обусловлена, по-видимому, различием объемов неупорядоченных областей, заключенных между надмолекулярными образованиями, и неравномерностью сетки пространственных связей, соединяющих макромолекулы в этой части эластомера друг с другом и с надмолекулярными структурами. Неодинаковой может быть также интенсивность межмолекулярного взаимодействия в различных микроучастках полимера.

Вследствие названных причин сначала деформируются менее плотные участки неупорядоченной части каучука. Макромолекулы при этом ориентируются вдоль оси действия напряжения, что приводит к упрочнению материала в этих областях. Последнее способствует деформированию другой зоны неупорядоченной части эластомера, которая в данный момент оказалась наиболее податливой, и так далее. Такой характер развития деформации подтверждается наблюдениями за перемещением сложных надмолекулярных образований в объеме неупорядоченной части эластомера, поворачивающихся без изменения формы, в зависимости от того, какая зона, прилегающая к надмолекулярной структуре, деформируется в данный момент. Чем меньше размеры структур, тем свободнее перемещаются они в объеме неупорядоченной части полимера, тем эластичнее полимер при одной и той же плотности поперечных связей. Поведение надмолекулярных образований на рассматриваемых начальных этапах деформирования эластомера уподобляется поведению твердого наполнителя, т. е. образец в целом можно представить себе как наполненную эластичную систему, неупорядоченные области которой являются связующим, а надмолекулярные образования — наполнителем.

Последующее повышение приложенного к образцу напряжения (увеличение степени растяжения) приводит к изменению формы надмолекулярных структур, которые сначала ориентируются вдоль оси растяжения, а затем увеличиваются по длине. Первая фаза ориентации структур заключается в повороте лент в направлении действия механического поля с некоторым незначительным их выпрямлением. Этот процесс протекает при растяжении образца от 10—12% приблизительно до 30—50%. Характерной особенностью данной стадии деформирования является участие всех элементов структуры эластомера в развитии деформации. Эластомер в этом состоянии может быть уподоблен образцу, в котором понизилось содержание недеформируемого наполнителя, пропорционально тому, насколько активно надмолекулярные образования ориентировались в направлении растяжения. Естественно, что модуль упругости второй модели меньше, чем первой (растяжение до 10—12%).

Следующей стадией ориентации структур является их полное выпрямление. Вместе с продолжающимся деформированием неупорядоченной части эластомера выпрямление надмолекулярных образований позволяет реализовать деформации эластомера, измеряемые несколькими сотнями процентов. Процесс выпрямления структур оказался состоящим по крайней мере из двух этапов. На первом этапе происходит преимущественно изменение углов, т. е. взаимного расположения, между отдельными элементами сложных структур без существенного увеличения продольных размеров образований, о чем можно судить по непосредственному наблюдению и измерению структурных образований в ходе растяжения образца (рис. 1). Затем осуществляется собственно расправление надмолекулярных образований, представляющих собой, по-видимому, складчатые ленты. Их структура в исходном и растянутом состояниях показана на рис. 2.

Исследовалось также влияние релаксационных процессов на морфологию надмолекулярных образований в полиуретановом образце, растянутом на 700%, после снятия напряжения. На рис. 3 представлен характер этих изменений в процессе отдыха образца, структура которого в исходном и растянутом состояниях приведена на рис. 1. Как видно, через 2

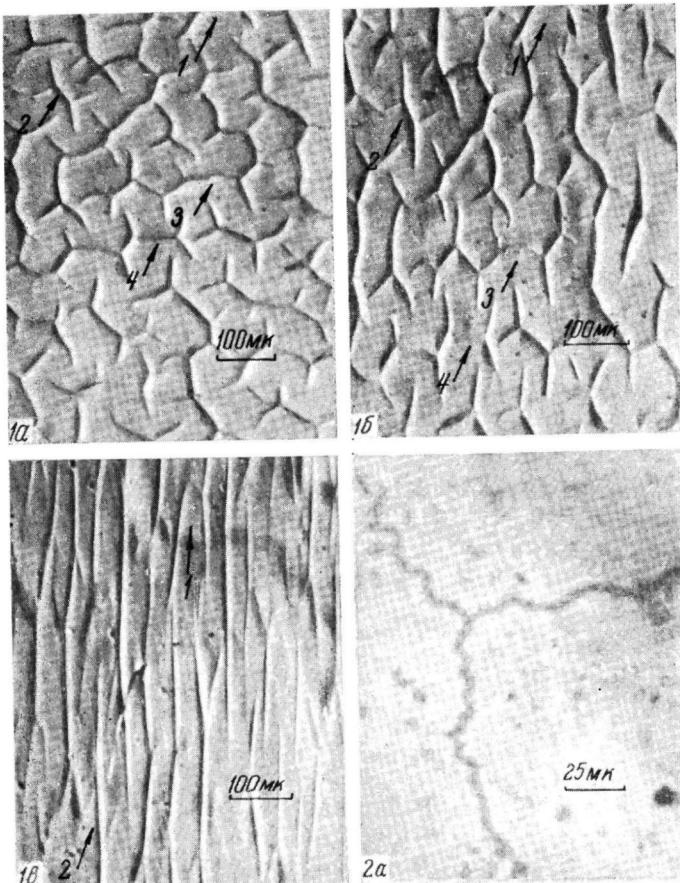


Рис. 1. Надмолекулярная структура полиуретана при растяжении на 0 (а), 50 (б) и 275% (с)

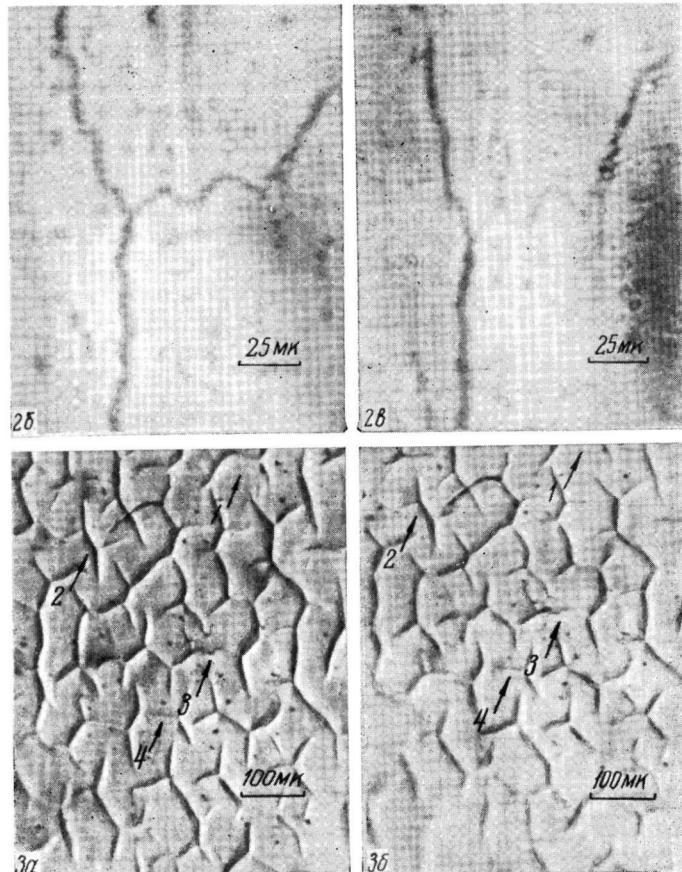


Рис. 2. Деформация складчатой ленты при растяжении на 0 (а); 90 (б) и 200% (с)

Рис. 3. Структура эластомера в процессе отдыха образца, растянутого на 700%, в течение 15 мин. (а) и 2 час. (б)

часа после снятия напряжения структура эластомера (рис. 3, б) практически идентична структуре того же образца до начала растяжения (рис. 1, а).

Выводы

1. Показано, что надмолекулярные образования в полиуретановых образцах являются стабильными элементами структуры, не разрушающимися в процессе деформации образца вплоть до его разрыва.

2. Установлено, что процесс деформации исследованного эластомера протекает в несколько стадий.

На первой стадии растяжение образца удлинение последнего обусловлено только деформацией микрообластей с произвольным расположением отрезков цепей полимера. Надмолекулярные образования при этом не изменяют своих размеров и формы.

Дальнейшее растяжение эластомера сопровождается поворотом сложных структурных образований в направлении действия механического поля, их выпрямлением и увеличением продольных размеров.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1968, № 12, 35.
2. М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Карагин, Механика полимеров, 1968, 771.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Л. А. Осинцева, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б10, 504, 1968.

УДК 678.743:537.531

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В γ -ОБЛУЧЕННОМ СОПОЛИМЕРЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

*A. В. Бобылева, С. М. Берлянт, В. К. Милинчук,
В. Л. Карпов*

В настоящее время в условиях воздействия ионизирующего излучения во многих случаях используется полиэтилен (ПЭ). Однако области его применения ограничиваются относительно низкой теплостойкостью. Поэтому в условиях одновременного воздействия ионизирующего излучения и повышенных температур применяется политетрафторэтилен или радиационно-модифицированный ПЭ. Основным недостатком политетрафторэтилена является его низкая радиационная стойкость [1]. Радиационно-модифицированный ПЭ в этих условиях применяется только в отсутствие приложенных нагрузок. Сополимер тетрафторэтилена с этиленом наряду с высокой теплостойкостью ($T_{пл} \approx 540^{\circ}\text{K}$) обладает относительно высокой радиационной стойкостью [2] и относится к числу сшивавшихся полимеров. Для понимания механизма процессов, протекающих в сополимере под действием ионизирующих излучений, необходимо изучить природу и структуру радикалов, образующихся при облучении. В данной работе методом ЭПР исследовали образование свободных радикалов при γ -облучении сополимера и их превращения при нагревании.