

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ α , ω -бис- (4-МЕТАКРИЛОКСИЭТИЛКАРБАМАТТОЛУИЛЕН-2- КАРБАМИНОВЫХ) ЭФИРОВ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*Н. Г. Матвеева, З. Г. Земскова, Ю. М. Сивергин,
А. А. Берлин*

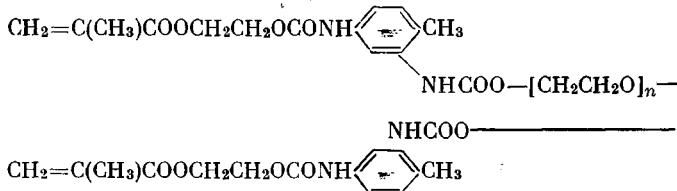
Радикальной полимеризацией α , ω -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолей различного молекулярного веса (от 660 до 6920) получены сетчатые полимеры, отличающиеся частотой поперечных сшивок и представляющие собой стекла, резиноподобные материалы или кристаллические полимеры в зависимости от молекулярного веса исходного олигомера. Показано, что зависимость плотности, объемных усадок при полимеризации, прочности при растяжении, модуля упругости и относительного удлинения при разрыве от величины межузловых цепей сетчатых полимеров носит экстремальный характер.

Известно, что особенности поведения полимеров пространственного строения определяются в основном их химическим строением, длиной и гибкостью отрезков цепочки, заключенной между узлами сетки, степенью межмолекулярного взаимодействия и характером надмолекулярной организации [1—4]. Большинство изученных сетчатых полимеров представляют собой трехмерные полимеры со статистическим распределением поперечных сшивок. В связи с этим представляет существенный интерес изучение сетчатых полимеров регулярного строения, полученных радикальной полимеризацией α , ω -диакриловых производных различных олигоэфиров, отличающихся частотой расположения поперечных цепей, которая определяется размером и функциональностью молекулы исходного олигомера.

На примере различных представителей олигоэфиракрилатов [5, 6] была изучена зависимость некоторых физико-механических характеристик таких сетчатых полимеров от природы и величины межузловых цепей. Исследованные сетчатые полимеры относились к классу сложных эфиров и характеризовались относительно небольшими размерами олигомерных блоков. Представляло интерес исследовать механические свойства полиэфиракрилатов, имеющих большие размеры олигомерных блоков. Ранее [7, 8] было предпринято изучение полиуретанакрилатов на основе полипропиленгликолей и полиэтиленгликольдипинатов различного молекулярного веса, но полученная информация явно недостаточна для выявления характерных зависимостей свойств от строения полимера.

Объектами данного исследования служили пространственно-спиральные полимеры с различной концентрацией поперечных цепей, полученные радикальной полимеризацией α , ω -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолей (олигоэтиленгликольуре-

тамметакрилаты) (ОУМ) общей формулы



(где $n=1, 3, 6 \sim 9-140$) с набором молекулярных весов от 660 до 6920 [7].

Экспериментальная часть

Синтез ОУМ различного молекулярного веса осуществляли двухстадийным методом [9].

Полимеризацию ОУМ проводили в присутствии 0,5 вес.% динитрила азобisisо-масляной кислоты при постепенном подъеме температуры от 60 до 100° в течение 2 час., выдержке при этой температуре в течение 5 час. и медленном охлаждении.

Отверженные полимеры ПУМ представляют собой различные материалы в зависимости от длины молекулы исходного олигомера. Сетчатые полимеры на основе олигомеров с $n=1, 3, 6$ являются стеклами; полимеры, полученные отверждением олигомеров с $n=13-36$, являются резиноподобными материалами, а полимеры, образующиеся полимеризацией олигомеров с $n=45-140$, представляют собой кристаллические полимеры, степень кристалличности которых возрастает с ростом длины межузловой цепи и запределяется при $n>60$. Кристаллические сетчатые полимеры превращаются в мягкие резиноподобные материалы при температурах выше плавления кристаллитов. Некоторые свойства исходных олигомеров и сетчатых полимеров приведены в таблице.

Некоторые физико-механические характеристики сетчатых ПУМ

| Полимер, № | \bar{M}_n исходного олигомера, найденный озонированием [10] | Степень полимеризации олиготиленоксида n | Плотность сплавки, $\text{g}/10^3$ | Глубина превращения, % | c_{20}^{20} , $\text{g}/\text{см}^2$ | Объемная усадка l , % | Степень кристалличности α , % | Предел прочности при растяжении σ , $\text{kG}/\text{см}^2$ | Модуль упругости E , $\text{kG}/\text{см}^2$ | Относительное удлинение при разрыве ϵ , % |
|------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1 | 660 | 1 | 1,13 | 85 | 1,235 | -1,98 | Аморфный | 800 | 25 000 | 4 |
| 2 | 730 | 3 | 1,05 | 92 | 1,275 | 1,27 | » | 850 | 22 300 | 5 |
| 3 | 860 | 6 | 0,91 | 95 | 1,295 | 7,83 | » | 680 | 19 000 | 11 |
| 4 | 970 | 9 | 0,77 | 94,5 | 1,242 | 6,90 | » | 750 | 19 200 | 7 |
| 5 | 1180 | 13 | 0,68 | 98,5 | 1,256 | - | » | 120 | 280 | 70 |
| 6 | 1580 | 22 | 0,47 | 99 | 1,221 | 3,30 | » | 30 | 65 | 45 |
| 7 | 2250 | 34 | 0,33 | 98,5 | 1,232 | 2,75 | 10 | 16 | 75 | 22 |
| 8 | 2510 | 45 | 0,29 | 99 | 1,226 | 2,00 | 35 | 100 | 2100 | 6 |
| 9 | 3700 | 68 | 0,20 | 97 | 1,218 | 1,25 | 55 | 160 | 3550 | 11 |
| 10 | 6920 | 136 | 0,12 | 98 | 1,208 | 0,25 | 57 | 135 | 3500 | 100 |

Глубину превращения при отверждении ОУМ определяли методом озонирования остаточных двойных связей [10].

Механические испытания полимеров проводили на пленках, полученных между стеклами по описанному выше режиму. Перед испытанием образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 7-10 суток. Размер образцов составлял $50 \times 5 \times 0,5$ мм.

Испытание полимеров на растяжение проводили на машине фирмы «Instron» типа ТТ-ДМ-Л при постоянной скорости деформации 0,05-0,10 см/мин, при комнатной температуре. Чувствительность записи по усилию составляла 4,2 г/мм шкалы. Образцы в испытательной машине закрепляли при помощи пневматических зажимов. Результаты испытаний на образцах, порвавшихся около зажимов, не обрабатывали. Ошибка измерения в параллельных испытаниях составляла $\pm 5\%$.

Измерения твердости производили на твердомере ТИ-1, разработанном в ИХФ АН СССР, на образцах сетчатых полимеров размером 10×5 мм.

Результаты и их обсуждение

В отличие от статистических трехмерных полимеров сетчатые полимеры, полученные на основе полимеризационноспособных олигомеров с концевыми непредельными группами, представляют собой сплошные привитые сополимеры. Регулярность сетки таких полимеров обеспечивается особенностями их синтеза. При полимеризации концы олигомерных молекул

соединяются между собой полиметакрилатными цепями и образуется пространственно-спиральная система, основные полиметакрилатные цепи которой соединены между собой ответвлениями (в каждом звене), размер которых определяется величиной исходного олигомера. В случае малых размеров олигомерного блока образуются высокосшитые аморфные полимеры с большой концентрацией полиметакрилатных цепей. С увеличением размера молекул исходных олигомеров концентрация полиметакрилатных цепей и плотность спшивки трехмерных полимеров уменьшаются. Схема сетчатых полимеров на основе полимеризационноспособных олигомеров приведена на рис. 1.

Изменение величины олигомера в широких пределах позволяет проследить особенности поведения сетчатых полимеров, обусловленные возрастающим вкладом олигомерного блока. Сопоставление (рис. 2) зависимости плотности олигомеров и соответствующих полимеров показывает, что эти

зависимости носят антибатный характер с положением минимума для олигомеров с $n=13$ ($\bar{M}_n=1200$) и максимума для полимеров с $n=9$ ($\bar{M}_n=900$). С увеличением размера олигомерного блока плотность олигомеров возрастает, а полимеров падает, и обе ветви асимптотически приближаются к постоянному значению. Изучение зависимости плотности полимеров в аморфном состоянии при температуре выше фазового перехода (60°) (рис. 2, кривая 3) показало, что плотность полимеров падает с уменьшением концентрации поперечных цепей и постепенно приближается к постоянному значению.

Величина объемной усадки, наблюдаемой при полимеризации олигомеров, с увеличением молекулярного веса изменяется не монотонно (рис. 2). Эта зависимость имеет такой же характер, как зависимость плотности от n для полимеров. Максимальная усадка (~8%) наблюдается для олигомеров с $n=6$, затем с увеличением молекулярного веса олигомера усадка уменьшается и при $n=140$ составляет всего лишь 0,25%.

Представляло интерес изучение зависимости механических свойств сетчатых полимеров олигоэтиленгликольуретан-метакрилатов от молекулярного веса исходных олигомеров. Из рис. 3 видно, что с увеличением плотности спшивки полимеров форма диаграмм существенно меняется. Кривая 1 характерна

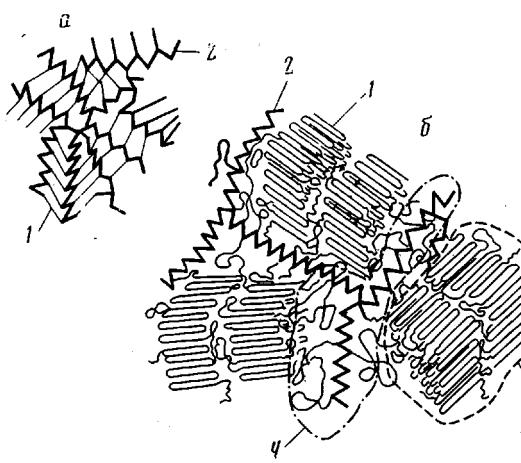


Рис. 1. Схематическое изображение структуры сетчатых полимеров на основе низкомолекулярных (а) и длинноцепочечных (б) олигомеров:

1 — олигомерный блок; 2 — полиметакрилатные цепи; 3 — кристаллит; 4 — аморфная фаза

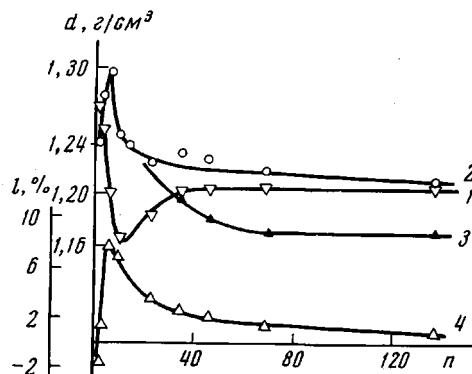
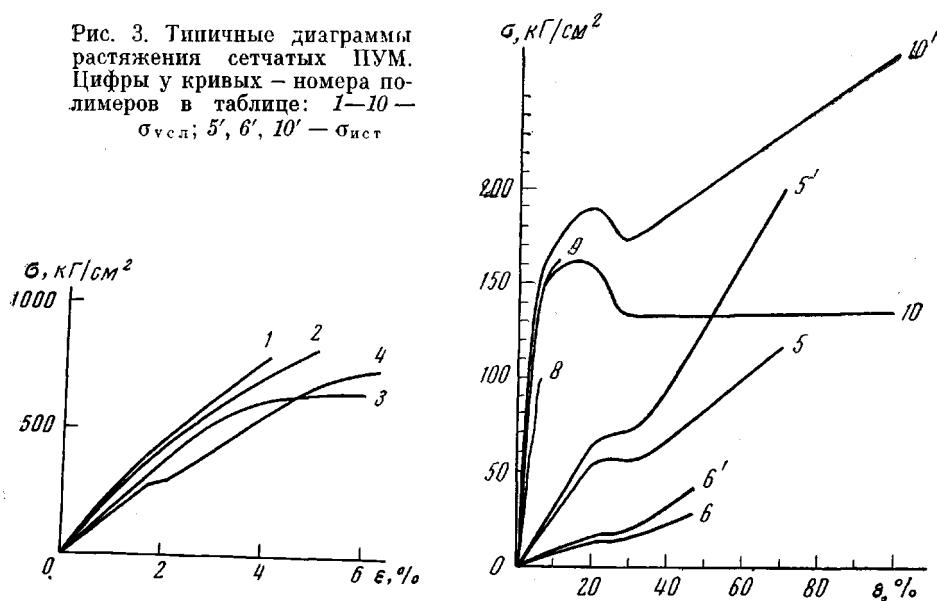


Рис. 2. Зависимость плотности олигомеров (1), полимеров при 20 (2) и 60° (3) и объемной усадки при полимеризации l (4) от величины олигомерного блока

Рис. 3. Типичные диаграммы растяжения сетчатых ПУМ. Цифры у кривых — номера полимеров в таблице: 1—10 — $\sigma_{\text{усл}}$; 5', 6', 10' — $\sigma_{\text{ист}}$



для хрупкого разрушения стеклообразных полимеров. Кривые 2, 3 напоминают поведение полимерных «мягких» стекол. Вслед за упругой деформацией образцы проявляют способность к более ярко выраженной вынужденной высокоэластичности. На кривых 4—10, характерных для сетчатых полимеров с размером межузловых блоков более 1000, появляются площадка или площадка и максимум, что связано с возможностью образования «шейки» в процессе деформирования.

Зависимость предельного напряжения при растяжении, модуля упругости, твердости и эффективного модуля сетчатых полимеров от величины межузловых блоков носит ярко выраженный экстремальный характер (рис. 4, 5). С увеличением размера олигомерного блока от $n=1$ до 22 (что соответствует уменьшению плотности спшивки от 1,13 до 0,47 моль/см³) наблюдается резкое уменьшение характеристик сетчатых полимеров (на 1,5—3 порядка) от значений, свойственных жестким стеклам, до величин, характерных для высокоэластических материалов. При дальнейшем уменьшении плотности спшивки значения предельных напряжений, модуля упругости, твердости и эффективного модуля возрастают и достигают практически постоянных величин при $n \leq 60$.

Подобная экстремальная зависимость модуля упругости от частоты спшивки наблюдалась ранее для полиуретанов на основе полиэтиленадипината, дифенилметандизоцианата, бутандиола-1,4 и триметилолпропана [11]. Однако для последних минимум на кривой сдвинут в сторону сетчатых полимеров с меньшей степенью спшивки, а значения модуля упругости изменяются в очень небольшом интервале величин (20—40 кГ/см²).

Экстремальный характер зависимости предельного напряжения при растяжении и модуля упругости полимеров ОУМ от размера межузловых цепей связан с тем, что у аморфных полимеров с увеличением олигоэтиленоксидных блоков возрастает гибкость отрезков цепи между узлами сетки, а концентрация жестких полиметакрилатных поперечных цепей и высокополярных толуилинуоретановых групп, образующих водородные связи, уменьшается. Вследствие этого наблюдается переход от твердых стекол к эластичным материалам. При дальнейшем увеличении размера межузловых цепей сетчатые полимеры приобретают способность к кристаллизации, при этом резко возрастает вклад вторичных связей (физических узлов) в общую густоту сетки, что приводит к повышению механических ха-

теристик материала. Начиная с определенной величины олигомерного блока, прочность сетчатых кристаллических полимеров достигает практически постоянных значений и перестает зависеть от частоты химических спивок. Это объясняется тем, что с ростом размера кристаллизующихся межузловых цепей вклад вторичных связей становится весьма значительным, и прочностные характеристики таких полимеров будут определяться в основном концентрацией межмолекулярных связей. В пользу этого может свидетельствовать также и тот факт, что сетчатые полимеры с размером межузловых цепей, соответствующих $n=60$ и 140 , характеризуются почти одинаковыми степенями кристалличности (рис. 4, кривая 4). Предельное значение деформации при растяжении полимеров на основе ОУМ с увеличением длины межузловых олигоэтиленоксидных блоков сначала увеличивается незначительно (от 4 до 11% для $n=1-6$), затем резко возрастает

до 60% (при $n=13$), после чего падает до 6% (при $n=45$) и вновь возрастает, достигая ~100% для полимеров с $n=140$ (рис. 4, кривая 3). Такой необычный характер кривой зависимости предельной деформации при растяжении от величины межузловых блоков можно понять, если представить особенности формирования сетчатых полимеров из кристаллизующихся олигомеров с относительно узким МВР. Известно, что с увеличением молекулярного веса олигомеров вязкость расплавов возрастает. С ростом вязкости уменьшается подвижность цепей, и порядок в расплаве должен сохраняться в большей мере. С увеличением длины цепи олигомерного блока склонность к кристаллизации и степень кристалличности олигомеров возрастают [9, 12–14]. Ранее отмечалось [15–18], что до определенной длины молекулы олигомер кристаллизуется в виде вытянутых цепочек, а начиная с некоторой «критической» величины, кристаллизация осуществляется путем складывания цепей на себя. Кроме того, следует отметить, что при кристаллизации концы цепей олигомеров вследствие иной природы не участвуют в формировании кристаллитов и находятся в аморфной фазе. В расплавах таких олигомеров, по-видимому, существуют повышенные локальные концентрации метакрильных групп (в бывших аморфных областях), где в основном и протекают процессы полимеризации.

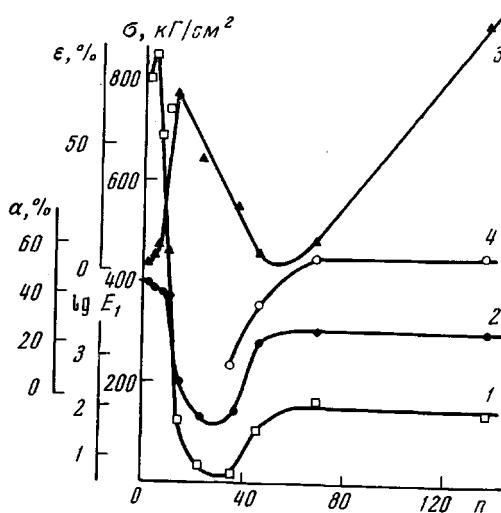


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении σ (1), $\lg E$ (2), ε (3) и α (4) ПУМ от величины межузловых цепей

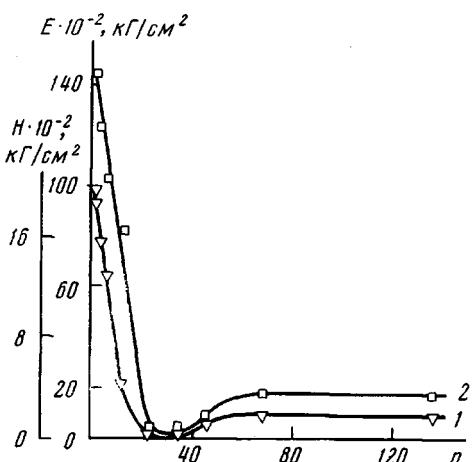


Рис. 5. Зависимость твердости H (1) и эффективного модуля E (2) сетчатых полимеров от степени полимеризации исходных олигоэтиленгликолов

При формировании сетчатых полимеров из расплавов существенной перестройки структуры не происходит, и порядок, существовавший в жидкости, фиксируется благодаря закреплению концов олигомерных цепей в узлах пространственной сетки [12—14].

В области аморфных полимеров, характеризующихся высокой плотностью сшивки, с ростом межузловых цепей относительные удлинения при разрыве увеличиваются. По мере возрастания размера межузловых цепей сетчатые полимеры приобретают способность к кристаллизации, и порядок в системе увеличивается. При растяжении таких сетчатых полимеров деформации образцов развиваются, по-видимому, как за счет распрямления и ориентации участков олигоэтиленоксидных цепей аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, так и ориентации кристаллитов, при этом жесткость системы возрастает, а относительные удлинения падают и тем в большей степени, чем длиннее олигомерные блоки. И только при относительно больших длинах олигомерных блоков, кристаллизация которых может осуществляться благодаря складыванию цепей, в процессе растяжения наряду с распрямлением и упорядочением цепей, находящихся в высокоэластическом состоянии, возможны процессы перекристаллизации и ориентации, связанные с развертыванием цепей, образующих кристаллическую фазу, в результате чего такие полимеры характеризуются относительно большими значениями деформаций при разрывном напряжении.

Интересно сопоставить свойства синтезированных нами сетчатых полимеров на основе ОУМ с полимерами диметакрилатолигодиэтиленгликольфталатов с различной величиной межузловых цепей [5, 6], а также с полиуретанакрилатами на основе полипропиленгликолов и полиэтиленгликольдицинатов [7, 8].

При сравнимых размерах межузловых блоков зависимость прочности при растяжении от размера олигомерного блока для ПУМ и полиэфиракрилатов имеет одинаковый характер. Прочность при растяжении с увеличением расстояния между узлами сетки сначала увеличивается, а затем падает. Однако в случае первых полимеров падение происходит до значительно меньших абсолютных значений (от 850 до 30 кГ/см²), чем в случае полиэфиракрилатов (от 860 до 370 кГ/см²). Характер же зависимости относительного удлинения при разрыве от плотности сшивки для сравниваемых полимеров различный. Относительные удлинения при растяжении с уменьшением плотности сшивки полиэфиракрилатов монотонно возрастают (от 11 до 32%), а для синтезированных ПУМ зависимость относительного удлинения при разрыве от размера межузлового блока носит экстремальный характер с максимальным значением относительного удлинения для полимеров с величиной олигомерного блока, соответствующей $\bar{M}_n = 1600$. Твердость полимеров того и другого ряда падает с уменьшением плотности сшивки, однако для полученных нами полимеров изменение этой характеристики происходит в значительно большем интервале значений, чем в случае полиэфиракрилатов.

Что же касается полиуретанметакрилатов [8] на основе полипропиленгликолов и полиэтиленгликольдицинатов, то для этих полимеров отмечается уменьшение прочности при растяжении с увеличением молекулярного веса исходного гликоля. Эти полимеры характеризуются большими значениями относительного удлинения при разрыве по сравнению с изученными нами полимерами олигоэтиленгликольуретанметакрилатов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Альфей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
2. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
3. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезин, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1966.

4. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизэфиракрилаты, «Наука», 1967.
6. Ю. М. Сивергин, Диссертация, 1966.
7. Ю. А. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А10, 2116, 1968.
8. А. Ф. Маслюк, В. В. Магдинец, А. Р. Рудько, Н. И. Щепеткина, Ю. Л. Спирин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 6. «Наукова думка», 1970, стр. 57.
9. З. Г. Земская, Н. Т. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 724, 1973.
10. З. Г. Земская, С. Д. Разумовский, Н. Г. Матвеева, Д. М. Лисицын, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А14, 2263, 1972.
11. K. A. Pigott, B. F. Fruye, K. B. Allen, S. Steingister, W. C. Darr, J. H. Saunders, E. E. Hardy, J. Chem. Engng. Data, 5, 391, 1960.
12. Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Т. Сельская, Докл. АН СССР, 172, 364, 1967.
13. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А10, 2635, 1968.
14. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Я. Кушнерев, Plaste und Kautschuk, 15, 795, 1968.
15. J. P. Arlie, P. A. Spegt, A. E. Scoliosis, Makromolek. Chem., 99, 160, 1967.
16. F. R. Anderson, J. Appl. Phys., 35, 64, 1964.
17. W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 43, 106, 1961.
18. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А10, 2642, 1968.