

УДК 541.64:542.952.539.3

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО БЛОКА И УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА РАЗРУШЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Берлин, Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев,  
С. М. Кириеева, Ю. М. Сивергин*

Изучено влияние режима полимеризации и скорости деформации на надмолекулярную структуру и деформационно-прочностные свойства трехмерных полимеров олигоэфиракрилатов. Формирование микронеоднородной глобуллярной структуры при полимеризации в изотермических и адиабатических условиях обуславливает сравнительно низкие значения прочности. Обнаружена экстремальная зависимость прочности при растяжении от скорости деформации. Показано, что при деформировании трехмерных полимеров олигоэфиракрилатов происходит изменение надмолекулярной морфологии.

Ранее было изучено влияние природы и размера олигомерного блока на структуру и механические свойства пространственно-сетчатых полимеров на основе олигоэфиракрилатов [1].

Известно [2], что механические свойства полимеров при прочих равных условиях зависят от скорости испытания. Это было показано на примере полизобутилена и каучука CR-S [3], отверждённых эпоксидных смол [2] и полиефиракрилатов [4]. При деформировании полимера, безусловно, происходит изменение характера надмолекулярных образований, однако в литературе описано сравнительно немного подобных экспериментальных наблюдений, относящихся, главным образом, к линейным и кристаллизующимся полимерам. Так, при растяжении натурального каучука и СКБ-30 первоначальная ленточная структура разрушалась, причем из лент вытягивались «пачки» цепей [5]. После ориентации ПММА удалось наблюдать волокнистую структуру [6], в то время как обычный ПММА имеет доменную структуру [7]. В работе [8] высказано мнение, что влияние скорости нагружения и скольжения на износ полиэтилена, политетрафторэтилена, поликаапролактама и фенолформальдегидной смолы обусловлено изменением морфологии надмолекулярной структуры в контактном слое полимера.

В данной работе исследовано влияние скорости деформации на структурные превращения и физико-механические свойства пространственно-спиральных полимеров в зависимости от гибкости олигомерного блока. Учитывая зависимость надмолекулярной структуры и свойств пространственно-сетчатых полимеров от режима полимеризации, было изучено также влияние изотермических и адиабатических условий отверждения образцов на структуру и свойства материалов.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры на основе  $\alpha,\omega$ -диметакрилат-*бис*-(оксиэтиленкарбонат) некоторых гликолов типа этилен-(ОКЭМ), диэтиленгликоля (ОКДМ), бутандиола (ОКБМ) [9] и *бис*-(оксиэтилен)адипината (ПМЭА).

Полимеризацию олигомеров проводили в изотермических и адиабатических условиях [10] в присутствии окислительно-восстановительной системы: гидроперекиси кумола (0,5%) и раствора  $V_2O_5$  в трибутилфосфате (0,1%).

Режим полимеризации в изотермических условиях описан в [1]. Образцы для испытания на растяжение получали в литьевых формах, внутренняя часть которых для предотвращения адгезии была изготовлена из фторопласта.

Полимеризацию в адиабатических условиях проводили в тонкостенных металлических формах. Глубина превращения по данным ИК-спектроскопии и термокинетических кривых составляла 95–97 %. Испытание на растяжение проводили на машине фирмы «Инстрон» типа ТТ-ДМ-Л при 20° и различных скоростях деформации. Масштаб записи деформации – 0,02 %/мм, усилия – 0,41 и 0,82 кГ/мм. Структуру блочных полимеров исследовали методом электронной микроскопии путем снятия углеродных реплик с поверхности сколов, предварительно подвергнутых кислородному травлению [11].

### Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что диаграммы растяжения для образцов, полученных в изотермических и адиабатических условиях полимеризации, совпадают на начальном линейном участке кривых, что свидетельствует об одинаковом значении модуля упругости  $E_1$  в этой области. Начиная с определенной величины деформации (0,85; 1 и 0,6% для ПОКЭМ, ПОКДМ и ПМЭА соответственно), диаграммы растяжения для адиабатических образцов лежат ниже, чем для изотермических. Особенное значительное понижение прочности и относительного удлинения при растяжении полимеров, полученных в адиабатических условиях отверждения, наблюдается для образцов из олигомеров, отличающихся большей гибкостью олигомерного блока. Так, для образцов из ПОКДМ наблюдается понижение прочности при разрыве  $\sigma_{\max}$  и относительного удлинения  $\varepsilon_{\max}$  при переходе от изотермических к адиабатическим условиям полимеризации с 7,0 до 4,8 кГ/мм<sup>2</sup> и с 4,5 до 2,1 % соответственно.

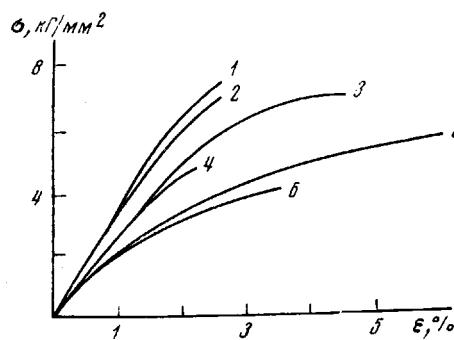


Рис. 1. Диаграммы растяжения ПОКЭМ (1, 2), ПОКДМ (3, 4) и ПМЭА (5, 6), полученных в изотермических (1, 3, 5) и адиабатических условиях (2, 4, 6)

Поскольку природа олигомера не меняется с изменением режима полимеризации, столь существенные различия в деформационно-прочностных свойствах образцов, отверженных в адиабатических и изотермических условиях, обусловлены, по-видимому, изменением надмолекулярной структуры пространственно-спиральных полимеров.

Из рис. 2 видно, что для всех изученных полимеров при изотермических условиях отверждения наблюдается структура, существенно отличающаяся по морфологии структурных элементов. Так, в образцах ПОКЭМ и ПОКДМ, отличающихся только длиной олигомерного блока, характерно наличие анизодиаметричных структурных элементов. Для полимера ОКДМ с гибким олигомерным блоком характерна глобулярная структура; в образцах из ПМЭА наблюдается более рыхлая, чем у ПОКДМ, глобулярная структура (см. вклейку к стр. 707).

При осуществлении полимеризации в адиабатических условиях [10] возрастает скорость полимеризации (по сравнению с изотермическим режимом), а поскольку растет температура, то при этом одновременно образуется большое число инициирующих центров полимеризации. Этот факт приводит к образованию на начальной стадии отверждения неоднородной мелкоглобулярной структуры с последующей агрегацией структурных элементов при формировании сетки в процессе отверждения. Способность к агрегации первичных структурных элементов особенно значительно проявляется с увеличением гибкости полимерной матрицы путем введения кислородного мостика (ПОКДМ), увеличения длины олигомерного блока

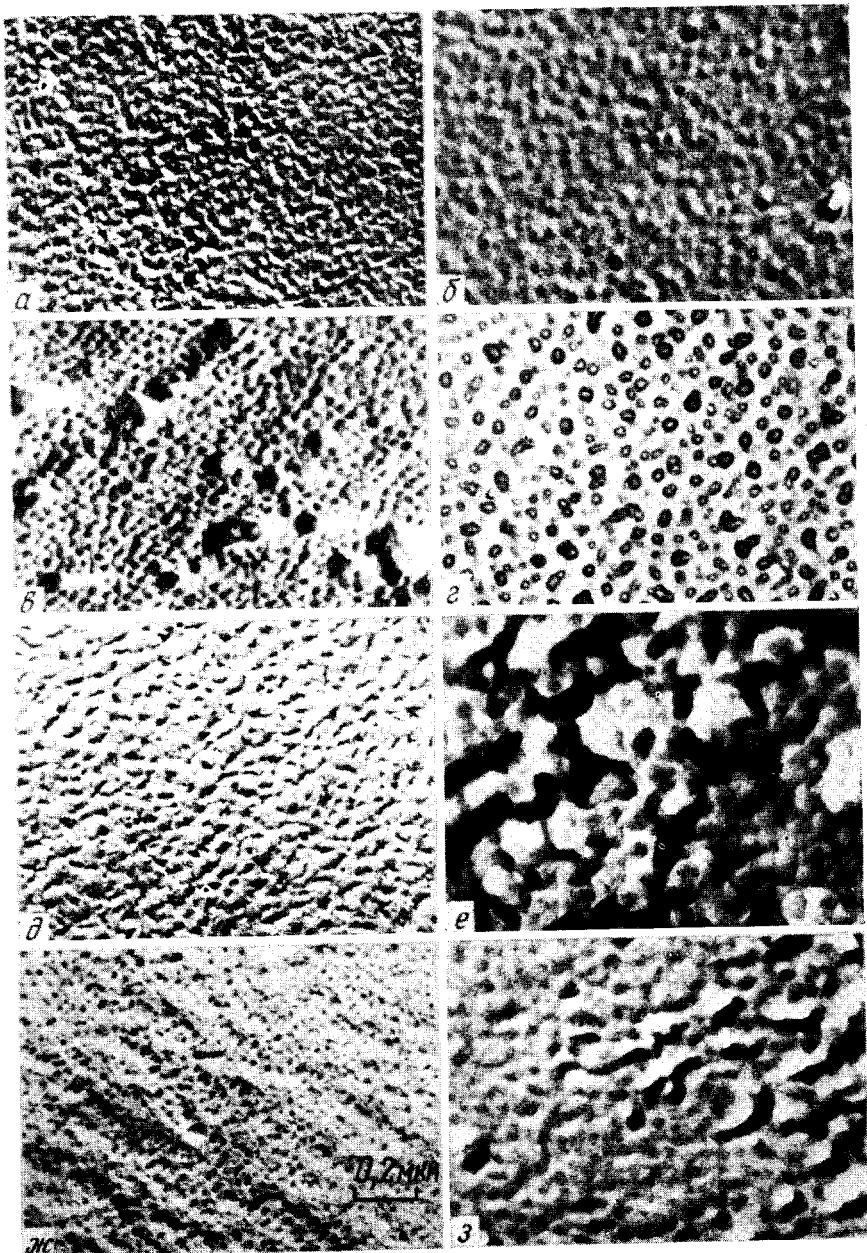


Рис. 2. Надмолекулярная структура ПОКЭМ (а, б), ПОКДМ (в, г), ПОКБМ (δ, е) и ПМЭА (ж, з), полученных в изотермических (а, в, δ, ж) и адиабатических условиях (б, г, е, з)

(ПОКБМ) и замене карбонатных групп сложноэфирными (ПМЭА). Об этом свидетельствуют данные по надмолекулярной структуре образцов из олигомеров, отличающихся природой и длиной олигомерного блока, отверженных в изотермических и адиабатических условиях. Формирование неоднородной глобуллярной структуры в адиабатических условиях отверждения приводит к снижению прочности и относительного удлинения при растяжении, особенно для образцов из олигомеров с более гибкими олигомерными блоками. При этом можно отметить, что различие между изотермическими и адиабатическими образцами проявляется, по-видимому, в тот момент, когда имеет место перемещение элементов надмолекулярной структуры. Более слабая связь между этими элементами и обуславливает более низкие значения прочности в случае адиабатических образцов.

Изучение влияния скорости деформации на структуру и свойства олигокарбонатметакрилатов осуществлялось на образцах, полученных в изотермических условиях.

Из таблицы видно, что с увеличением скорости испытания  $\bar{v}_e$  возрастает  $E_1$  и уменьшается  $\epsilon_{\max}$ . Зависимость  $\sigma_{\max}$  от  $\bar{v}_e$  является немонотонной и обнаруживает экстремум, положение которого определяется гибкостью олигомерного блока (рис. 3). Экстремальная зависимость прочности от скорости деформации обусловлена релаксационным характером процесса разрушения трехмерных полимеров [12]. С увеличением гибкости олиго-

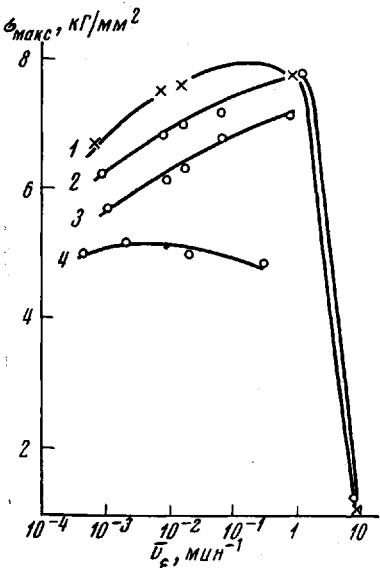


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении ПОКЭМ (1), ПОКДМ (2), ПОКБМ (3) и ПМЭА (4) от скорости деформации

#### Зависимость деформационно-прочностных характеристик при растяжении от природы олигомерного блока и скорости деформирования

ПОКЭМ				ПОКДМ			
$\bar{v}_e \cdot 10^4$ , $\text{мин}^{-1}$	$\sigma_{\max}$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\epsilon_{\max}$ , %	$E_1$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\bar{v}_e \cdot 10^4$ , $\text{мин}^{-1}$	$\sigma_{\max}$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\epsilon_{\max}$ , %	$E_1$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$
0,08	6,7	2,6	325	0,09	6,2	5,1	285
0,77	7,5	2,5	370	0,84	6,8	4,6	295
1,48	7,6	2,5	380	1,83	7,0	4,2	300
7,11	7,9	2,4	400	8,24	7,2	3,9	330
87,0	7,8	2,4	430	93,0	7,8	3,1	375
880,0	1,1	0,2	475	880,0	1,2	0,3	405

ПОКБМ				ПМЭА			
$\bar{v}_e \cdot 10^4$ , $\text{мин}^{-1}$	$\sigma_{\max}$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\epsilon_{\max}$ , %	$E_1$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\bar{v}_e \cdot 10^4$ , $\text{мин}^{-1}$	$\sigma_{\max}$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\epsilon_{\max}$ , %	$E_1$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$
0,1	5,7	5,8	237	0,06	5,0	3,8	175
0,94	6,1	4,7	248	0,31	5,2	4,0	190
1,7	6,3	4,3	250	—	—	—	—
8,1	6,8	3,8	252	3,1	5,0	2,4	210
84,0	7,2	3,8	275	51	4,9	2,2	215
—	—	—	—	—	—	—	—

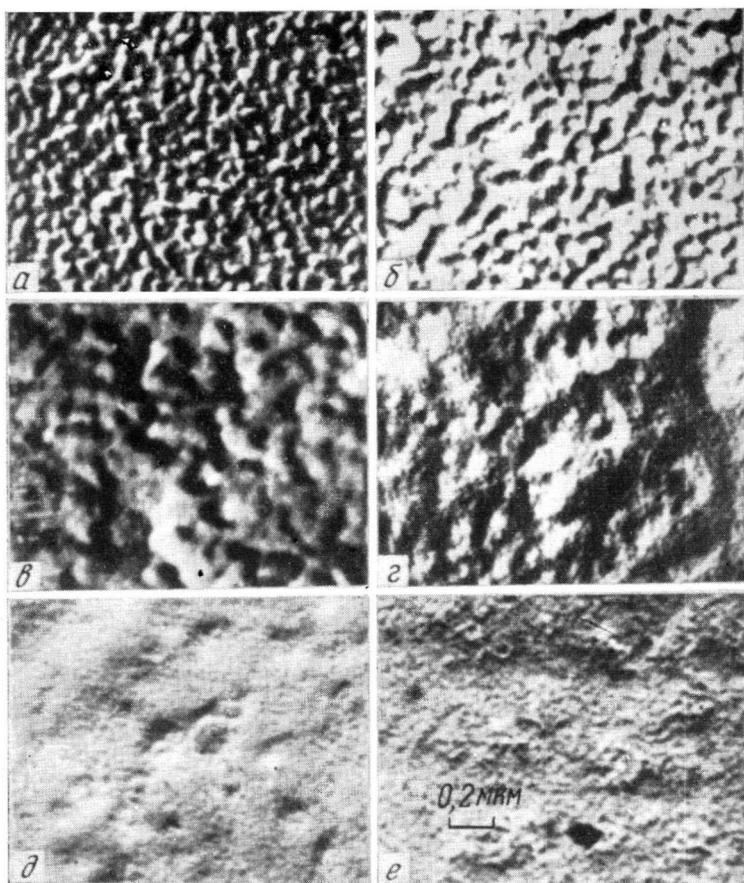


Рис. 4. Надмолекулярная структура образцов ПОКЭМ, неразрушенного (а), при деформировании до  $\epsilon=1,5$  (б, в) и  $2,5\%$  (г) и разрушенных (д, е);  $\bar{v}_e=0,77 \cdot 10^{-2}$  (б, в, е) и  $0,87 \text{ мин}^{-1}$  (в, д)

мерного блока экстремальная точка на кривых зависимости прочности от скорости деформации смещается в область более высоких скоростей в связи с тем, что релаксационные процессы в этих системах, связанные с перегруппировкой и агрегацией структурных элементов, протекают быстрее, чем в олигомерах с жесткими олигомерными блоками.

Гибкость олигомерного блока оказывает также существенное влияние на характер зависимости относительного удлинения при разрыве от скорости деформации (таблица). Так, для полимеров с гибкими олигомерными блоками наблюдается понижение относительной деформации при растяжении с увеличением скорости деформации в пределах  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ . Для ПОКЭМ, имеющего жесткие олигомерные блоки, относительная деформация практически не меняется при изменении скорости деформации в указанных пределах. При дальнейшем увеличении скорости деформации (до  $\sim 9 \text{ мин}^{-1}$ ) наблюдается резкое падение деформации, что связано с понижением вкладом высокоэластической составляющей деформации.

Для исходного образца ПОКЭМ, не подвергнутого деформированию (рис. 4, а), характерно наличие неоднородной глобулярной структуры. При деформировании (рис. 4, б–е) происходит заметное изменение надмолекулярной организации, причем степень изменения морфологии структурных элементов во многом определяется достигнутым уровнем деформации. При растяжении до  $\epsilon=1,5\%$  (рис. 4, б) наблюдается частичная агрегация глобул, при дальнейшем деформировании до  $\epsilon=2,5\%$  (рис. 4, г) наряду с агрега-

цией глобул появляются очаги разрушения, которые при увеличении деформации становятся все более заметны и распространяются по большому объему. Полнотью разрушенный образец (рис. 4, *d, e*) имеет мелкоглобуллярную структуру с размером глобул  $\sim 50 \text{ \AA}$ .

Из полученных данных следует, что деформирование пространственно-спицых полимеров сопровождается перегруппировкой структурных элементов, возникновением более сложных надмолекулярных образований и разрушением связей между надмолекулярными структурами.

Институт химической физики  
АН СССР  
Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., *B14*, 825, 1972.
2. А. Л. Рабинович, Введение в механику армированных полимеров, «Наука», 1970.
3. I. L. Smith, J. Polymer Sci., *20*, 89, 1956; *32*, 99, 1958.
4. Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Plaste und Kautschuk, *17*, 564, 1970.
5. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, *144*, 1089, 1962.
6. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. Т. Романкова, Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., *4*, 282, 1962.
7. Н. Т. Новиков, С. С. Салуенъя, М. М. Трибель, Ф. Н. Чернявский, Докл. АН СССР, *182*, 604, 1968.
8. Г. А. Городовский, Г. Т. Бут, Л. И. Безрук, Механика полимеров, 1966, 862.
9. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Н. Л. Маршавина, Н. Б. Миренская, Т. Я. Кефели, Е. С. Алимпиева, Высокомолек. соед., *A13*, 2676, 1971.
10. Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Пласт. массы, 1967, № 9, 62.
11. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев, Докл. АН СССР, *176*, 336, 1967.
12. С. М. Киреева, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Plaste und Kautschuk, *19*, 758, 1972.