

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 8

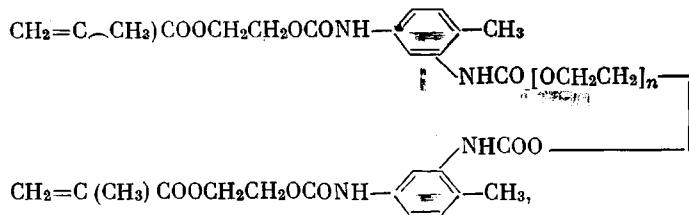
УДК 541.64:539.3

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГООКСИЭТИЛЕНУРЕТАНМЕТАКРИЛАТОВ

*Н. Г. Матвеева, З. Г. Земскова, Ю. М. Сивергин,  
О. Г. Сельская, Г. В. Подколзина, А. А. Берлин*

Температура стеклования аморфных сетчатых полимеров на основе олигооксиэтиленуретанметакрилатов различного молекулярного веса, найденная по термомеханическим кривым, пропорциональна величине, обратной молекулярному весу исходного олигомера и перестает зависеть от размера блока при молекулярном весе олигомера  $>2000$ . Предельные значения напряжения и модуля упругости сетчатых кристаллических полимеров при комнатной температуре с увеличением размера олигомерного блока возрастают и достигают практически постоянных значений при  $n \geq 60$ , что обусловлено возникновением физических узлов, увеличивающих общую густоту сетки. Для тех же полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, предельные напряжения с увеличением размера блока уменьшаются и при  $n \geq 60$  практически перестают зависеть от  $n$ .

Цель данной работы — изучение температурной зависимости механических свойств сетчатых полимеров с различной частотой спшивки, полученных отверждением  $\alpha,\omega$ -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолей (ОУМ) общей формулы



где  $n=1-136$  [1].

Сетчатые полимеры, полученные радикальной полимеризацией ОУМ, представляют собой трехмерные привитые системы, в которых концы олигомерных блоков связаны между собой полиметакрилатными цепями.

В зависимости от молекулярного веса исходных олигомеров характер сетчатых полимеров изменяется от жестких стекол через эластики до кристаллических материалов, степень кристалличности которых  $\alpha$  возрастает с увеличением размера олигомерного блока и достигает практически постоянных значений при использовании исходных олигомеров с  $n \geq 68$ , что соответствует  $M_n \geq 3700$ .

Изменение свойств сетчатых полимеров с ростом молекулярного веса исходного олигомера хорошо проявляется при рассмотрении их термомеханических кривых (ТМК). У полимеров с высокой плотностью спшивки ( $v = (1,13-0,47) \cdot 10^{21}$  моль/см<sup>3</sup>) проявляется лишь один переход при температуре стеклования  $T_c$  (рис. 1, кривые 1-5), при этом  $T_c$  понижается.

пропорционально величине, обратной молекулярному весу исходного олигомера, и достигает предельных значений ( $\sim -60^\circ$ ) при размерах олигомерного блока  $n \geq 68$  (рис. 2). Для кристаллических полимеров со средней величиной межузловых цепей, характеризующихся низкой степенью кристалличности, наблюдаются два перехода — в областях  $T_c$  и  $T_{pl}$  (рис. 1, кривая 6); на ТМК кристаллических сетчатых полимеров с  $v \leq 0,29 \cdot 10^{21} \text{ моль}/\text{см}^3$  перегиб отмечается лишь в области  $T_{pl}$  (рис. 1, кривые 7—9). Таким образом, переход в высокоэластическое состояние сетчатых привитых полимеров определяется соотношением жестких полиметакрилатных и гибких олигоэтиленоксидных цепей и способностью последних к кристаллизации. Аналогичную зависимость наблюдали ранее для

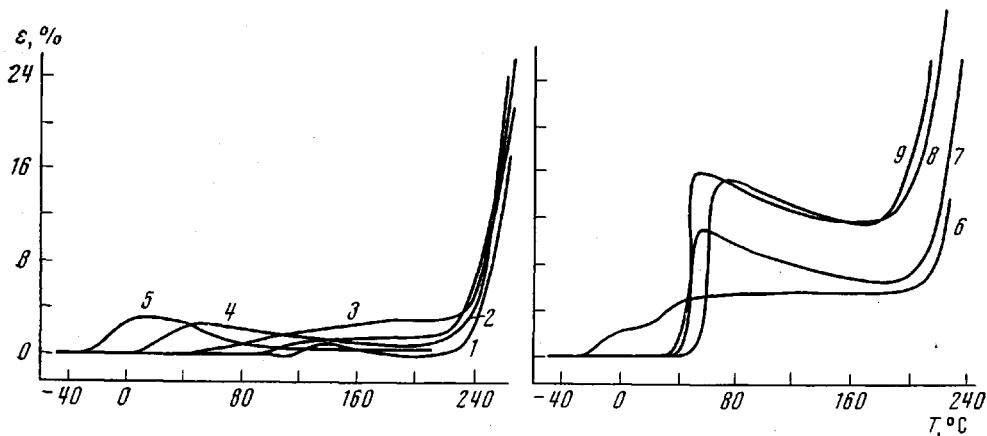


Рис. 1. Термомеханические кривые сетчатых полимеров на основе олигооксиэтиленуретанметакрилатов различного молекулярного веса:  
1 — 660; 2 — 730; 3 — 850; 4 — 1200; 5 — 1600; 6 — 2250; 7 — 2500; 8 — 3700; 9 — 6900;  $n=1, 3, 6, 13, 22, 34, 45, 68, 136$  соответственно

полимеров диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов и олигоалкиленгликольформалей [2]. Деформации при одноосном сжатии с уменьшением плотности спшивки возрастают и в условиях эксперимента для полимеров с  $v = 0,12 \cdot 10^{21} \text{ моль}/\text{см}^3$  составляют 14—16 %. С увеличением плотности спшивки температура разрушения образцов повышается и достигает предельных значений  $\sim 240^\circ$  при  $v \geq 0,68 \cdot 10^{21} \text{ моль}/\text{см}^3$ .

Механические свойства полученных полимеров описаны в работе [3]. Температурная зависимость свойств полимеров изучена на примерах аморфного полимера на основе олигомера с  $n=6$  и кристаллических полимеров, полученных отверждением олигомеров с  $n=36-136$ .

Как видно из рис. 3, предельное напряжение при растяжении сетчатых кристаллических полимеров при комнатной температуре возрастает с увеличением размера межузловых цепей и практически перестает зависеть от частоты химических спивок при величине блока, соответствующего  $M_n \geq 3700$  ( $n \geq 68$ ). Это связано с тем, что при уменьшении концентрации химических спивок, обусловленной размером олигомерного блока, общая плотность поперечных спивок возрастает за счет увеличения числа вторичных физических узлов, образованных межмолекулярными связями, и начиная с определенного размера кристаллизующихся межузловых цепей, механические свойства сетчатых полимеров будут определяться в основном не количеством химических спивок, а концентрацией физических узлов. Прочность этих полимеров коррелируется с их степенью кристалличности.

Иной характер зависимости прочности при растяжении сетчатых полимеров от размера олигомерного блока наблюдается при температуре выше температуры плавления межузловых цепей, когда физические узлы разру-

шены. Как и следовало ожидать, с уменьшением плотности химических перечных связей прочность при растяжении полимеров падает и при некотором  $n \geq 60$  (в изученном интервале значений  $\bar{M}_n$ ) практически перестает зависеть от размера олигомерного блока.

Роль физических узлов в полимерной сетке хорошо проявляется также в зависимости относительного удлинения при разрыве от величины межузловых блоков сетчатых полимеров, находящихся в кристаллическом и аморфном состоянии (выше  $T_{пл}$ ). При комнатной температуре зависимость  $\epsilon_{разр}$  от  $n$  имеет экстремальный характер с минимумом при  $n \sim 50$ . Такая зависимость может быть обусловлена следующим фактором. С увеличением размера межузловых цепей степень кристалличности сетчатых полимеров,

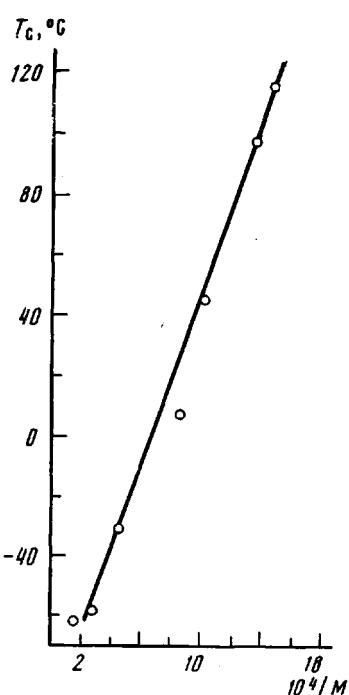


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования сетчатых полимеров от величины, обратной молекулярному весу исходного олигомера

Рис. 3. Зависимость предела прочности ( $1, 1'$ ), относительного удлинения при разрыве ( $2, 2'$ ) и степени кристалличности ( $3$ ) сетчатых кристаллических полимеров от величины  $n$  при  $20^\circ$  ( $1, 2$ ) и  $60^\circ$  ( $1', 2'$ )

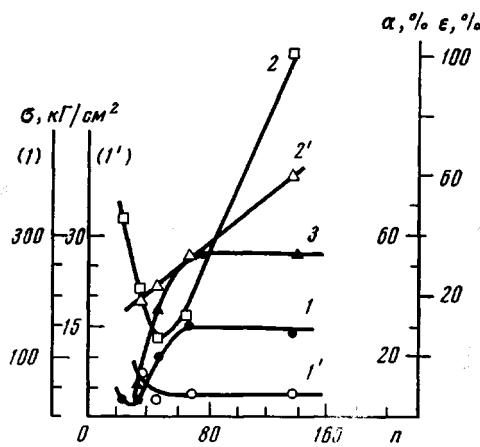


Рис. 3

а следовательно, и упорядоченность в системе возрастают (рис. 3, кривая 3). При растяжении таких полимеров деформации развиваются в основном в аморфных областях за счет распрямления и упорядочения олиготиленоксидных цепей, находящихся в высокоэластическом состоянии, и ориентации кристаллитов. При этом жесткость системы возрастает, а относительные удлинения при разрыве падают и тем больше, чем длиннее межузловые цепи. При дальнейшем увеличении олигомерных блоков до размеров, при которых возможно складывание цепей (молекулярный вес исходных ОУМ 6900) в процессе растяжения сетчатых полимеров 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 наблюдается резкое увеличение относительного удлинения при разрыве. При температуре выше  $T_{пл}$ , когда вклад физических узлов снимается, относительные удлинения при разрыве возрастают с увеличением размера межузловых цепей, т. е. с уменьшением концентрации химических сшивок.

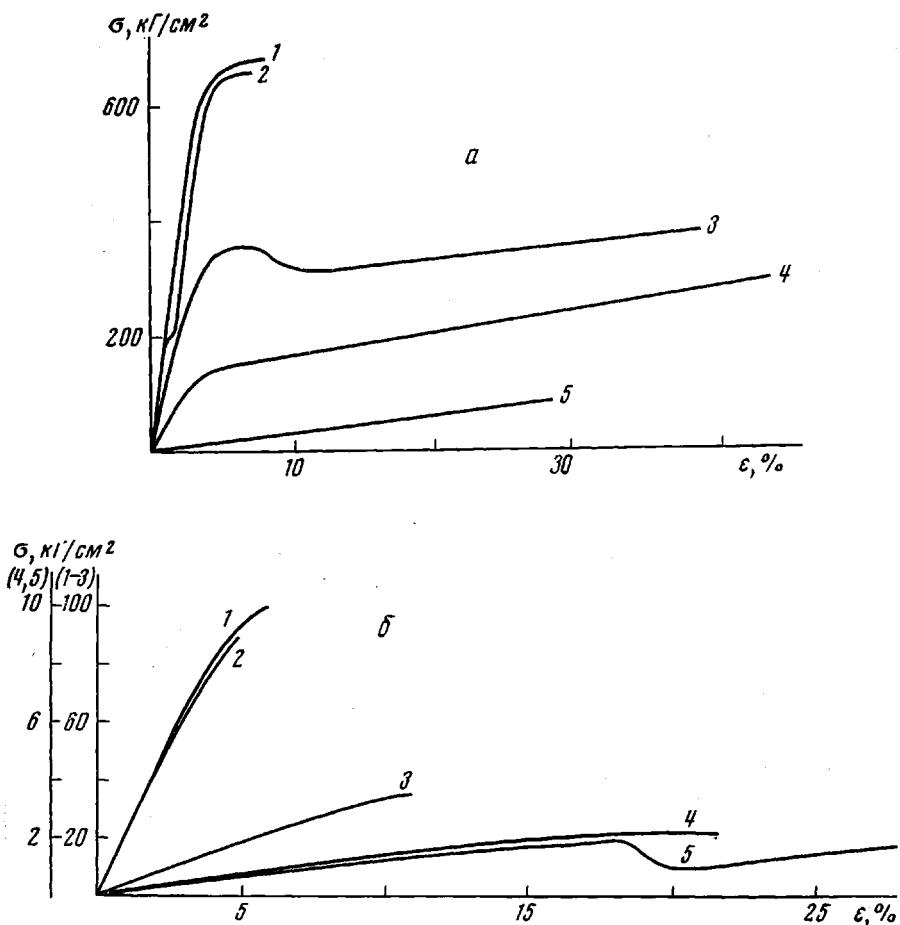


Рис. 4. Диаграммы растяжения сетчатых полимеров на основе ОУМ  $n=6$  (а) и  $n=45$  (б):

а: 1 — 20, 2 — 39, 3 — 60, 4 — 80 и 5 — 100%; б: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 47, 4 — 57 и 5 — 52%

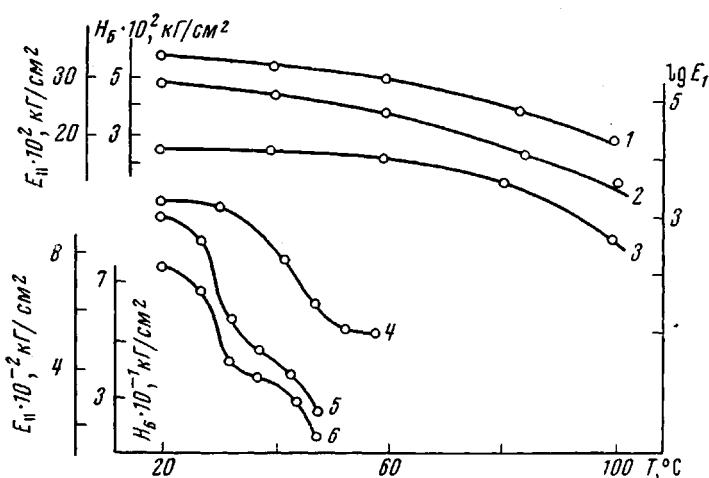


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма модуля упругости  $E_1$  (3 и 4), твердости  $H_B$  (1 и 5) и эффективного модуля  $E_{\parallel}$  (2 и 6) для сетчатых полимеров на основе ОУМ  $n=6$  (1-3) ( $E_{\parallel} \cdot 10^{-2}$  и  $H_B \cdot 10^{-2}$ ) и  $n=45$  (4-6)

Кривые растяжения некоторых полимеров, снятые при различных температурах (рис. 4), показывают, что с повышением температуры значения предельных напряжений при растяжении падают, а относительные удлинения возрастают.

Логарифм модуля упругости, определенного по линейному участку кривой  $\sigma-\varepsilon$ , твердость и эффективный модуль сетчатых аморфных полимеров с высокой плотностью химической сшивки с повышением температуры до  $T_c$  уменьшаются незначительно, а выше этой температуры наблюдается более заметное изменение свойств (рис. 5, кривые 1–3). Температурная зависимость механических свойств сетчатых кристаллических полимеров имеет S-образный характер. В узком температурном интервале (30–50°) модуль упругости полимера падает более чем на два порядка. Наблюдается также резкое уменьшение твердости и эффективного модуля, однако заметное изменение этих характеристик происходит при более низких температурах, чем модуля упругости. Резкое уменьшение модулей и твердости с повышением температуры связано с плавлением кристаллитов.

Из данных по равновесным эффективным модулям высокозластичности полимеров, определенных при повышенных температурах, рассчитаны значения средних межузловых молекулярных весов  $M_c$ , по уравнению  $E_{\parallel\infty}=3RT\rho/M_c$ , где  $E_{\parallel\infty}$  – равновесный модуль,  $R$  – газовая постоянная,  $\rho$  – плотность полимера,  $T$  – температура,  $M_c$  – средний межузловой молекулярный вес (таблица).

Значения  $M_c$  сетчатых полимеров

$M$ исходного ОУМ	$T, ^\circ C$	$E_{\parallel} \cdot 10^{-2}, \text{ кГ/см}^2$	$M_c$ (по равновесному модулю)	$M_c$ (вычисленный)
2250	31	0,3	1060	1125
2500	47	0,6	1650	1250
3700	50	0,4	1900	1750
6900	54	0,5	3760	3450
890	100	6,25	200	450

Определенные экспериментально и вычисленные значения  $M_c$  хорошо согласуются между собой. Значительная разница в  $M_c$  для полимера из ОУМ  $n=6$  свидетельствует о том, что для полимеров с высокой плотностью сшивки, у которых размеры межузловых цепей невелики, следует принимать функциональность, равную 4. При этом условии  $\bar{M}_{c \text{ эксп}}=200$  и  $\bar{M}_{c \text{ выч}}=225$  также находятся в хорошем согласии.

### Экспериментальная часть

Сетчатые полимеры с различной плотностью сшивки получены отверждением  $\alpha,\omega$ -бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтуилен-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолов со степенью полимеризации  $n=6-136$  под действием динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при постепенном повышении температуры от 60 до 100° в течение 2 час., выдержке при этой температуре 4 часа с последующим медленным охлаждением образцов. Глубина превращения, определенная озонированием, составляет 95–99%.

Термомеханические исследования проводили на приборе [5] в условиях одностороннего сжатия при постоянном нагружении. Удельная нагрузка составляла 4 кГ/см<sup>2</sup>. Толщина образцов 4 мм, скорость подъема температуры ~100 град/час.

Механические испытания проводили на пленках размером 50×5,0×0,5 мм. Перед испытанием образцы выдерживали при комнатной температуре не менее 7–10 суток. Испытания полимеров на прочность при растяжении проводили на машине фирмы «Instron» типа ТТДМ-Л при постоянной скорости растяжения 0,05 см/мин при комнатной и повышенных температурах. Точность поддержания температуры равна ±1°. 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 ±5%.

Измерение твердости производили на приборе ТП-1, разработанном в ИХФ АН СССР [6]. Точность поддержания температуры  $\pm 1^\circ$ . Толщина образцов 5 м.м. Равновесный эффективный модуль определяли по ползучести на участке кривой, где скорость изменения параметра близка к нулю, на образцах полимеров, предварительно выдержаных при заданной температуре в течение 2,5 час. Эффективный модуль  $E_{\parallel}$  определяли согласно [7].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З. Г. Земская, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 724, 1973.
2. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., A10, 2642, 1968.
3. Н. Г. Матвеева, З. Г. Земская, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, ВИНТИ, Деп. 5106-72, 1972.
4. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 31.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. Ю. М. Сивергин, Е. К. Руссиян, П. В. Фролов, Заводск. лаб., 30, 1021, 1964.
7. Ю. М. Сивергин, Е. К. Руссиян, П. В. Фролов, Стандартизация, 1965. № 11, 51.