

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ, СКОРОСТИ  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ  
НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Сивергин Ю. М., Нерозник В. Г., Грачев А. В.,  
Задонцев Б. Г.

Один из наиболее важных видов реакционноспособных олигомеров — ненасыщенные олигоэфиры, получаемые на основе ненасыщенных кислот (малеиновой, метакриловой и др.) или спиртов (аллилового, пропаргилового и др.). В настоящей работе приведены результаты исследования деформационно-прочностных свойств полимеров виниловых олигоэфиров (ВОЭ) — нового типа полимеризационноспособных олигомеров, полученных на основе винилового спирта.

Синтез олигомеров осуществляли ацилированием бисфенолов (дифенилолпропана или резорцина) двукратным мольным избытком дивинилового эфира дикарбоновой кислоты (янтарной, адипиновой или себациновой) в присутствии карбоната калия в качестве катализатора по методике, описанной в предыдущем сообщении [1]. Там же обсуждены строение и физико-химические свойства олигомеров *бис*-(винилоксисиациллокси-1,4-фенилен)пропана-2,2 (I), *бис*-(винилоксисебациноиллокси-1,4-фенилен)пропана-2,2 (II), *бис*-(винилоксисиациллокси)бензола-1,3 (III) и *бис*-(винилоксисебациноиллокси)бензола-1,3 (IV), полимеры которых исследованы в данной работе. Олигоэфир *бис*-(винилоксисукциниллокси-1,4-фенилен)-пропан-2,2 (V), полученный на основе дифенилолпропана и дивинилового эфира янтарной кислоты, имеет аналогичное строение и представляет собой кристаллизующийся продукт с  $T_{\text{пл}}=338-353$  К. Бромное число 59,3 г Br/100 г (вычислено 66,6 г Br/100 г), эфирное число 485,7 мг KOH/g (вычислено 467,1 мг KOH/g),  $M=505$  (вычислено 480).

Полимеризацию ВОЭ осуществляли в металлических разъемных формах, внутренняя формующая часть которых выполнена из фторопластика. В качестве инициатора полимеризации использовали перекись бензоила в количестве 1 вес.%. Реакцию проводили в атмосфере азота при ступенчатом подъеме температуры от 343 до 373 К в течение 8 ч. Полученные образцы извлекали из формы и термообрабатывали при 413 К в течение 7 ч.

Поведение полимеров ВОЭ при одноосном растяжении изучали на универсальной машине типа ТТ-ДМ-Л.

Известно [2, 3], что деформационно-прочностные свойства полимеров существенно зависят от условий их определения, поэтому такие, например, показатели, как прочность и относительная деформация при разрушении, определенные при стандартных условиях испытания, не являются однозначными характеристиками материала. Оптимум прочностных свойств всегда соответствует определенным условиям деформирования материала, среди которых наиболее важны скорость нагружения и температура испытания. В связи с этим представлялось целесообразным изучить поведение трехмерных полимеров ВОЭ при одноосном растяжении в широком интервале скоростей деформирования и температур. Использование для таких исследований ряда полимеров ВОЭ, отличающихся строением олигомерного блока, дает возможность выявить закономерности взаимосвязи их строения и деформационно-прочностных свойств.

Влияние строения олигомерного блока на характер диаграмм растяжения полимеров ВОЭ показано на рис. 1. Полученные зависимости типичны для жестких трехмерных полимеров, находящихся в условиях испытания ниже температуры стеклования. Диаграммы растяжения имеют участки упругой гуковской  $\epsilon_y$  и вынужденно-эластической  $\epsilon_{\text{в.э.}}$  деформации, при этом разрушение полимеров происходит в той или другой области в зависимости от строения олигомерного блока.

Сравнение диаграмм растяжения полимеров V, I и II позволяет сделать некоторые выводы о влиянии длины и гибкости олигомерного блока на

характер зависимости  $\sigma(\varepsilon)$ . В указанном ряду полимеров длина алифатической цепочки дикарбоновой кислоты, на основе которой они получены, увеличивается при переходе к каждому последующему члену ряда в 2 раза:  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_8-$ . Это приводит к падению модуля упругости полимеров, который соответственно равен 3,8; 2,0 и 1,3 ГПа, т. е. с увеличением длины олигомерного блока растет гибкость полимеров, при этом вклад  $\varepsilon_{\text{в.э}}$  в общую деформацию возрастает. Это особенно четко проявляется при переходе от полимера I, для которого характерна в основном упругая деформация при хрупком разрушении, к полимеру II, для которого в процессе деформации достигается предел вынужденной эластичности и вклад  $\varepsilon_{\text{в.э}}$  в общую деформацию составляет более половины.

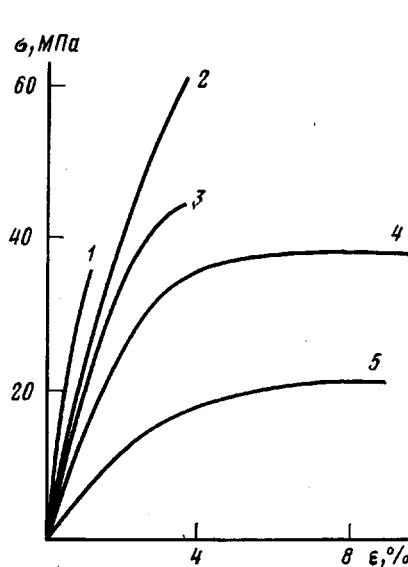


Рис. 1

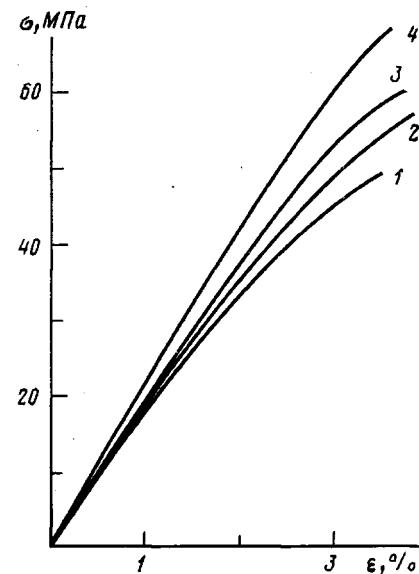


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы растяжения полимеров V (1), I (2), III (3), II (4) и IV (5) при 293 К и скорости деформирования 0,2 мин<sup>-1</sup>

Рис. 2. Диаграммы растяжения полимера I при 293 К и скоростях деформирования 0,002 (1), 0,02 (2), 0,2 (3) и 2 мин<sup>-1</sup> (4)

Зависимость прочности от длины и гибкости олигомерного блока рассматриваемых полимеров является более сложной. Так, при переходе от полимера V к полимеру I происходит существенное увеличение предельного напряжения, а при последующем переходе к полимеру II — почти такое же падение. Наблюдаемый экстремум может быть связан с лучшей ориентационной способностью главных макроцепей полимера I вдоль оси растяжения по сравнению с полимером V, для которого характерна большая плотность сшивок за счет меньшей длины олигомерного блока и, по-видимому, большая локализация напряжений на отдельных макроцепях. Кроме того, повышение прочности при переходе от полимера V, обладающего коротким и относительно «жестким» олигомерным блоком, к полимеру I с более гибким олигомерным блоком может быть также объяснено уменьшением внутренних напряжений, которые возникают в процессе полимеризации, начиная с определенной степени сшивания. Дальнейшее увеличение длины и гибкости олигомерного блока у полимера II сопровождается снижением концентрации жестких ароматических циклов в структуре полимера, что приводит к увеличению его гибкости, проявлению при более низких напряжениях предела вынужденной эластичности и, как следствие, к снижению прочностных свойств. Аналогичные экстремальные зависимости наблюдали при изучении физико-механических свойств вулканизован-

ных каучуков [4], эпоксиполимеров [5], олигоэфирмалеинатов [6] и олигоэфиракрилатов [7], различающихся длиной и гибкостью межузловых цепей.

Влияние природы бисфенола на механические свойства полимеров ВОЭ можно проследить из сопоставления диаграмм растяжения полимеров I и III, II и IV. В обоих случаях диаграммы растяжения полимеров, имеющих в своем составе радикалы дифенилолпропана, лежат выше диаграмм растяжения полимеров, полученных на основе резорцина.

**Влияние скорости деформирования.** Общей закономерностью, справедливой для всех твердых тел, является рост разрушающего напряжения

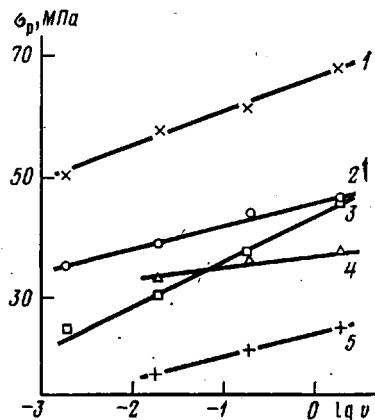


Рис. 3

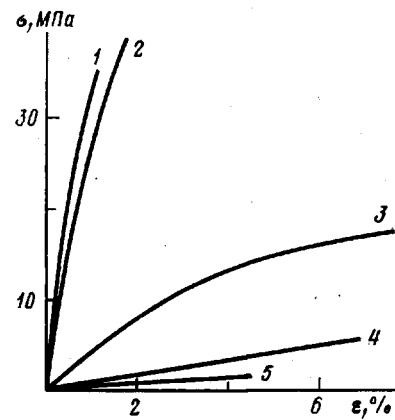


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от логарифма скорости деформирования для полимеров I (1), III (2), II (3), V (4) и IV (5)

Рис. 4. Диаграммы растяжения полимера V при скорости деформирования  $0,02 \text{ мин}^{-1}$  и температурах 293 (1), 323 (2), 353 (3), 373 (4) и 393 К (5)

с увеличением скорости нагружения [2]. Вместе с тем известны факты, например, для полимеров олигоэфиракрилатов [7], свидетельствующие о том, что указанная зависимость наблюдается только в определенном диапазоне скоростей деформирования  $v$ , за пределами которого зависимость разрушающего напряжения  $\sigma_p$  от скорости деформирования  $v$  носит экстремальный характер, обусловленный релаксационным характером процесса разрушения полимеров.

#### Значения констант, характеризующих прочностные свойства полимеров ВОЭ

Полимер	$m^*$	$U$ , кДж/моль
I	$5,7 \pm 1,0$	$13,2 \pm 0,4$
II	$7,1 \pm 0,9$	$11,7 \pm 0,5$
III	$3,8 \pm 0,7$	$11,8 \pm 2,8$
IV	$3,5 \pm 0,7$	$9,0 \pm 0,6$
V	$2,5 \pm 0,7$	$27,7 \pm 3,8$

Влияние скорости деформирования на характер диаграмм растяжения полимеров ВОЭ показано на рис. 2 на примере полимера I. Снижение  $v$  приводит к более высоким деформациям, соответствующим данному напряжению, что означает уменьшение модуля упругости полимера. Для всех изученных полимеров наблюдалась линейная зависимость между  $\sigma_p$  и  $\lg v$  (рис. 3) в интервале скоростей деформирования  $0,002\text{--}2 \text{ мин}^{-1}$ . Из этих зависимостей по методу наименьших квадратов были рассчитаны значения

«модуля скорости»  $m^*$ , (таблица), под которым понимали тангенс угла наклона прямых на рис. 3. Изменение скорости деформирования оказывает наименьшее влияние на прочностные свойства полимера V, характеризуемого наиболее жесткой полимерной матрицей и, следовательно, наименьшей способностью к перегруппировке отдельных элементов структуры в процессе деформирования. Значение  $m^*$  этого полимера — наименьшее.

Относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  с уменьшением  $v$  изменяется немонотонно. Для полимеров I—III наблюдалась экстремальная зависимость, которую можно объяснить возрастанием вклада  $\varepsilon_{v,z}$  в общую деформацию при снижении  $v$  (до экстремума). При дальнейшем уменьшении  $v$  наблюдается падение  $\varepsilon_p$ , связанное с тем, что при малых скоростях деформирования время нахождения цепей под нагрузкой при достигнутых значениях напряжения оказывается достаточным для разрыва слабых связей. Поэтому при скоростях испытания  $\leq 0,002 \text{ мин}^{-1}$  для указанных полимеров не успевает достаточно полно реализоваться высокоэластическая составляющая деформации с большими временами релаксации, связанная, по-видимому, с перемещением глобул и их деформированием, так как межглобулярные области уже оказываются разрушенными.

**Влияние температуры.** Для полимеров I—IV значения разрушающего напряжения монотонно снижаются при повышении температуры испытания. Для полимера V, обладающего наиболее коротким и жестким олигомерным блоком, зависимость  $\sigma_p$  от температуры имеет экстремальный характер, достигая максимальных значений при 323 К (рис. 4). Повышение  $\sigma_p$  в температурном интервале 293—326 К обусловлено, по-видимому, увеличением способности макроцепей полимера ориентироваться вдоль оси растяжения, что и приводит к наблюдаемой аномалии температурной зависимости прочности. Падение  $\sigma_p$  при дальнейшем повышении температуры полимера V и для других исследованных полимеров можно легко объяснить с позиций термофлуктуационной теории прочности. В этой связи представляло интерес выяснить, подчиняется ли температурная зависимость прочности закономерности, аналогичной уравнению Аррениуса. Как видно из рис. 5, для всех полимеров, за исключением V, наблюдается зависимость, которая формально может быть выражена уравнением

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp(U/RT),$$

где  $\sigma_0$  и  $U$  — константы, причем величина  $U$ , имеющая размерность энергии, является мерой степени уменьшения прочности с температурой и ей придается смысл энергии активации процесса разрушения. Вычисленные из зависимости  $\lg \sigma_p - 1/T$  значения  $U$  (таблица) для исследованных полимеров составляют 9—27 кДж/моль, т. е. величины того же порядка, что и энергии межмолекулярного взаимодействия. Для полимера V приведенное в таблице значение  $U$  относится к температурному интервалу 393—353 К, так как при более низких температурах наблюдается скачкообразное изменение величины тангенса угла наклона прямой  $\lg \sigma_p - 1/T$  и его знака, что, по-видимому, связано с изменением механизма разрушения.

Температуры стеклования исследованных полимеров лежат в пределах

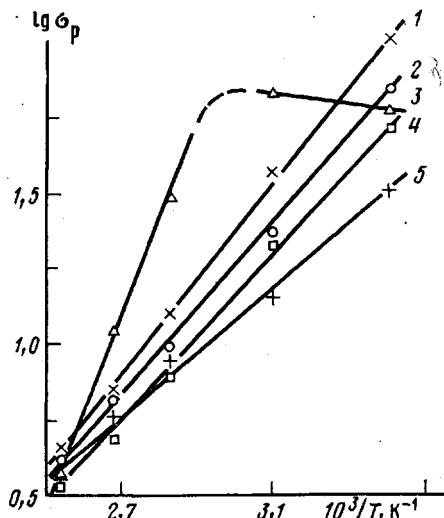


Рис. 5. Зависимость логарифма разрушающего напряжения при растяжении от обратной температуры для полимеров I (1), III (2), V (3), II (4) и IV (5)

313–353 К, поэтому диаграммы растяжения, полученные при температуре >353 К, относятся к высокоэластическому состоянию и имеют много общего: большая доля линейной зависимости  $\sigma(\varepsilon)$ , низкая прочность, близкая к значениям прочности ненаполненных резин, и сравнительно низкая деформация, которая на ~2 порядка ниже разрывной деформации резин, что связано с большей плотностью сшивок у полимеров ВОЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нерозник В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Укр. НИИПМ, 1983. 199 с.
2. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. школа, 1979, с. 240.
3. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978, с. 140.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 204.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 229.
6. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М.: Химия, 1977, с. 174.
7. Берлин А. А., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 1650-74.— Опубл. в РЖХим, 1974, 19Ф179.

Институт химической физики АН СССР  
Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
27.IX.1982

УДК 541.64:537.3

### ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ ДЛЯ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

Федоров Ю. Н.

Эффект Джоуля, заключающийся в изменении температуры тела при его нагружении или разгрузке в адиабатических условиях, обычно уже по знаку различен при объемной и высокоэластической (каучукоподобной) упругости [1]. Так же как тепловой эффект при изотермическом деформировании и другие термоупругие явления, он позволяет с позиций термодинамики охарактеризовать поведение структуры полимера при силовом воздействии, что особенно важно для аморфно-кристаллических полимеров, когда трудно получить подобную характеристику другими методами, в частности прямыми структурными наблюдениями [2]. Кроме того, в сравнении с другими явлениями эффект Джоуля предпочтительнее для изучения быстрых динамических, в том числе переходных, релаксационных, процессов, так как в адиабатических условиях отпадают ограничения, связанные с установлением теплового равновесия, а при анализе не возникает осложнений из-за необратимости процесса [3].

Обратимый эффект Джоуля при растяжении ПЭ и ПП проанализирован в работе [4] с помощью термодинамических соотношений. Наблюдавшееся охлаждение количественно описывается в начале растяжения, где оно вызвано увеличением объема, однако расчет эффекта при больших напряжениях был затруднен релаксационными явлениями. С другой стороны, для ПЭ и поли-4-метилпентена-1 (ПМП) показано [5], что релаксация растягивающего напряжения с различных уровней вплоть до максимальных, соответствующих пределу текучести (вынужденной эластичности), феноменологически описывается подобно релаксации в металлах, где ее связывают с движением дислокаций. Поэтому требовалось продолжить изучение эффекта Джоуля для частично-кристаллического полимера при больших напряжениях и их релаксации.

С этой целью в качестве объекта изучения выбран ПМП, деформационные свойства которого в целом аналогичны ПЭ, но ПМП характеризуется более высоким уровнем напряжений [6]. Для приготовления образцов использовали ПМП