

УДК 541.64:539.3

**ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ**

Бассель О. А., Иванкина И. В., Куценко М. А., Кузнецова И. Г.,
Кедрина Н. Ф., Вольфсон С. А.

Прослежена взаимосвязь между составом, ММ, особенностями кристаллической структуры и деформационно-прочностными свойствами сополимеров формальдегида и 1,3-диоксолана. Прочность определяется совершенством кристаллической структуры, зависящей преимущественно от содержания 1,3-диоксолана. Деформационные свойства зависят в основном от ММ. Увеличение ММ сополимеров с несовершенной кристаллической структурой сопровождается расширением и смещением в низкотемпературную область интервала вынужденных эластических деформаций.

Ацетальные смолы — общее название линейных полимеров оксиметиленовой структуры, включающих ПОМ, сополимеры формальдегида с 1,3-диоксоланом (СФД), сополимеры триоксана с 1,3-диоксоланом (СТД), сополимер триоксана с окисью этилена (хостаформ) и др. Все они являются жесткими кристаллическими полимерами с температурой плавления 437–453 К. При введении в эти полимеры дисперсных или волокнистых наполнителей наблюдается значительное повышение хрупкости материала.

Одним из способов повышения деформируемости ПОМ и его сополимеров является увеличение ММ. Сведения о зависимости деформационных свойств ПОМ от его ММ ограничены. В работах [1, 2] показано, что увеличение ММ от $2,5 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ сопровождается небольшим снижением степени кристалличности α и соответственно прочностных характеристик и ростом относительного удлинения при разрыве ε_r от 10 до 60 %, причем найденная зависимость ε_r (ММ) стремится к пределу. Для сополимеров на основе ПОМ подобная зависимость не установлена в связи с тем, что возможности получения высокомолекулярных сополимеров ограничены.

В настоящей работе изучены деформационно-прочностные свойства сополимеров типа СФД с содержанием 1,3-диоксолана (Д) 6–7 мол. % в диапазоне $M = 8 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^5$ и проведено сравнение со свойствами обычно применяемых СФД с малым содержанием Д (1,2 мол. %). Более высокое содержание Д в исследуемых сополимерах обусловлено особенностями синтеза в присутствии фторированных сульфокислот [3].

Механические свойства изучали при изотермическом одноосном растяжении пленок сополимеров. Пленки СФД получали прессованием. Методы получения пленок, определения ММ, композиционного состава, температуры плавления и степени кристалличности СФД приведены в работе [4]. Для механических испытаний из

Физико-химические характеристики СФД

Образец, №	[Д], мол. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	Температура плавления, К		α , %
			T_1	T_2	
1	1,2	0,4	—	444	72
2	6,8	0,8	410	428	59
3	6,7	2,0	414	430	56
4	6,0	4,0	408	429	57
5	7,4	6,3	402	420	60

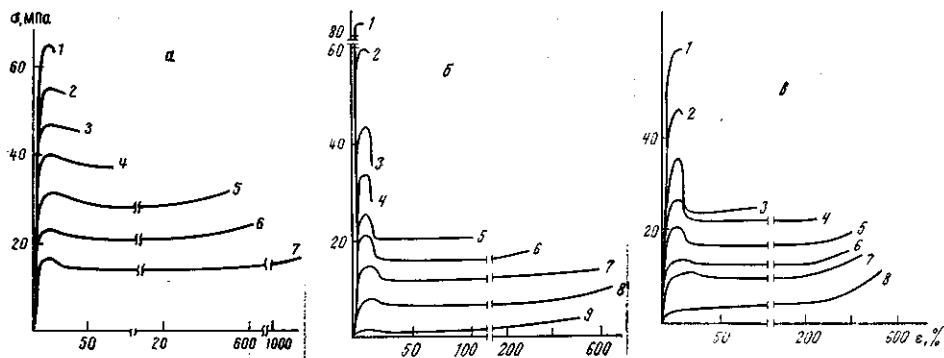


Рис. 1. Кривые растяжения пленок СФД-1 (а), СФД-2 (б), СФД-5 (в). а: $T=293$ (1), 313 (2), 333 (3), 353 (4), 373 (5), 393 (6) и 413 К (7); б: $T=253$ (1), 273 (2), 293 (3), 313 (4), 333 (5), 353 (6), 373 (7), 393 (8) и 413 К (9); в: $T=253$ (1), 273 (2), 293 (3), 313 (4), 333 (5), 353 (6), 373 (7), 393 К (8)

пленок вырубали образцы в форме лопаток размером $(0,025-0,035) \times 2 \times 25$ мм в соответствии со стандартом ASTM. Испытания проводили на универсальной разрывной машине «Zwick 13-22» при скорости деформирования 20 мм/мин в интервале температур 253–413 К. Расчет напряжения проводили на начальное сечение образца.

Физико-химические характеристики сополимеров представлены в таблице. Детальное исследование морфологии СФД проведено в работе [4]. Как следует из данных таблицы, увеличение содержания Δ от 1,2 до 7 мол.-% сопровождается значительным снижением σ_t . Структура кристаллической фазы становится менее совершенной, причем проявляется специфическая особенность – выделение двух типов структур, характеризующихся различными температурами плавления. Увеличение ММ этих сополимеров не приводит к существенному изменению их структуры. Однако с ростом ММ происходит увеличение параметра a гексагональной кристаллической ячейки, свидетельствующее о большей дефектности кристаллической структуры высокомолекулярного СФД [4].

На рис. 1 приведены диаграммы растяжения при различных температурах СФД-1, 2 и 5 (таблица). Кривые растяжения всех СФД имеют участки упругого деформирования, ярко выраженный предел текучести σ_t , плато, связанное с образованием шейки и ее распространением, и участок ориентационного упрочнения материала в шейке, которые реализуются в зависимости от температуры испытания полностью или частично.

Форма кривых СФД-1 характеризуется отсутствием резкого спада напряжения после σ_t , что типично для высококристаллических полимеров. Характер разрушения образцов изменяется в зависимости от температуры. Если при 293 К разрушение происходит в момент формирования шейки, то в интервале 313–353 К – при распространении шейки. При ≥ 373 К шейка реализуется полностью, и разрушение наступает в процессе ориентационного упрочнения образцов.

Кривые растяжения СФД-2 с более высоким содержанием Δ имеют аналогичный характер, за исключением более резкого спада напряжения после σ_t в диапазоне 293–373 К. Такая форма диаграмм растяжения свидетельствует о большей глубине ориентационных превращений при образовании шейки и присуща частично кристаллическим полимерам. Прочностные характеристики всех участков кривых растяжения ниже, чем у СФД-1. При 293–313 К СФД-2 разрушается (как и СФД-1) в момент образования шейки, а при 333 К – в процессе развития шейки. Ориентационное упрочнение в этом случае наблюдается уже при 353 К. Таким образом, относительно небольшое увеличение доли Δ в СФД приводит к увеличению пластичности материала и одновременному резкому падению его прочности.

Форма кривых растяжения СФД-5 (наиболее высокомолекулярного сополимера) практически идентична наблюдаемой для СФД-2, что объясняется одинаковым композиционным составом этих сополимеров. Прочностные характеристики СФД-5 несколько ниже, чем СФД-2. Специфика этого сополимера проявляется в его деформационном поведении: высокие значения ε_p на стадии развития шейки реализуются уже при 293 К; ориентационное упрочнение наблюдается при 333 К.

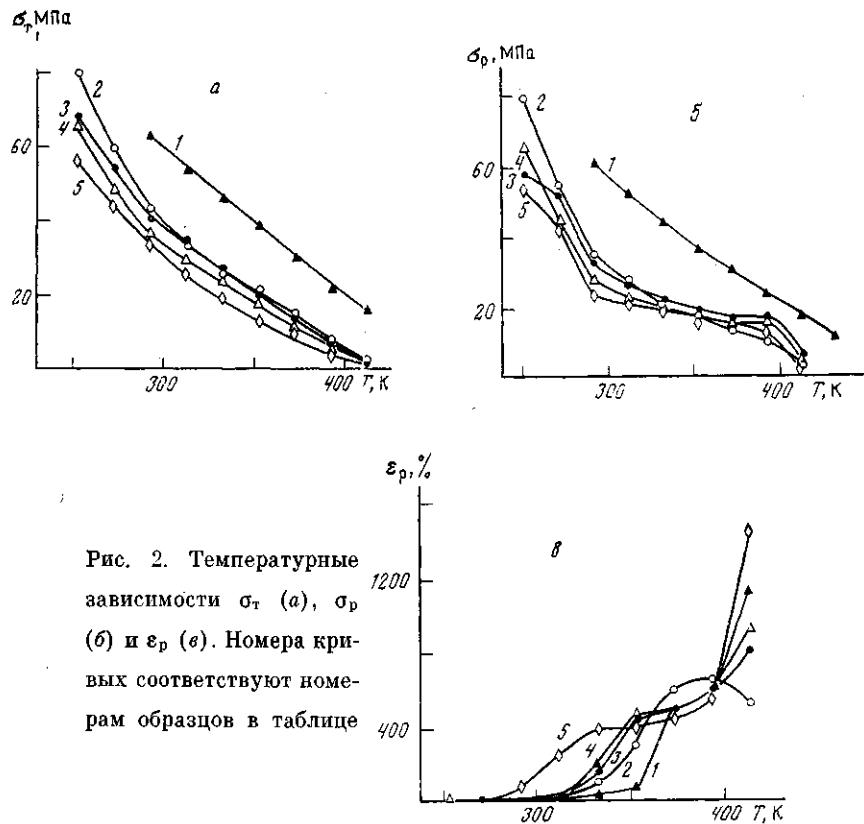


Рис. 2. Температурные зависимости σ_t (а), σ_p (б) и ε_p (в). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Таким образом, увеличение ММ сополимеров СФД, обогащенных Д, приводит к изменению температурного интервала, в котором реализуется тот или иной механизм разрушения. Особенно заметны различия в интервале температур 293–333 К.

Общую картину изменения деформационно-прочностных свойств в широком диапазоне температур дает анализ рис. 2. Видно, что σ_t пленок СФД при всех температурах падает как с увеличением содержания Д, так и с ростом ММ. Однако первый эффект выражен сильнее: σ_t для всех образцов падает с ростом температуры. Зависимость σ_t от T для СФД-1 линейна и близка к найденной для прессованных образцов гомополимера ПОМ [5].

В случае сополимеров с повышенным содержанием Д зависимость $\sigma_t - T$ имеет нелинейный характер: в области 313–333 К наблюдается изменение угла наклона кривой. Уменьшение σ_t с ростом Д в СФД закономерно, поскольку при этом происходит резкое разупорядочение кристаллической структуры сополимера. Изменение наклона зависимости $\sigma_t - T$ также может быть обусловлено спецификой морфологии СФД: наличием структур двух типов, различающихся по степени совершенства и, следовательно, по температуре плавления. Естественно предположить, что реакция этих структур на приложенное напряжение, особенно в момент образования шейки, различна.

Предел прочности при растяжении σ_p (рис. 2, б) также падает как с увеличением содержания Д, так и с ростом ММ сополимеров, обогащенных Д. Уменьшение σ_p с ростом ММ несколько больше, чем наблюдали для ПОМ в интервале ММ $2,5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$ [1]. Значения σ_p всех образцов падают с ростом температуры, однако характер зависимости для СФД-1 и СФД-2 – СФД-5 различен. При малом содержании Д в СФД наблюдается линейное падение σ_p с температурой. Найденная зависимость совпадает с описанной для хостаформа [6]. У СФД, обогащенных Д, во всем диапазоне ММ зависимость $\sigma_p - T$ имеет плато. Протяженность плато максимальна для наиболее высокомолекулярного сополимера СФД-5. Ниж-

ная температурная граница плато соответствует области перегиба на зависимости $\sigma_p - T$. Это может указывать на общую природу наблюдаемых явлений, а именно на наличие структур двух типов. Известно, что ответственны за прочность полимера присутствующие в нем аморфные участки [7]. Однако влияние кристаллической структуры, причем такой несовершенной, как в данном случае, исключить нельзя. Верхняя граница плато 393 К, по-видимому, соответствует области предплавления ПОМ [8]. Развитие пластических деформаций при растяжении образца, обусловленное началом плавления, приводит к падению σ_p выше этой температуры.

На рис. 2, в приведена зависимость ε_p от температуры. Все испытания проведены выше температуры стеклования ПОМ. Характер наблюдаемых результатов для всех СФД идентичен: наблюдаются два температурных перехода, соответствующие изменению деформируемости образца — появлению вынужденных высокоэластических и пластических деформаций соответственно. Температура перехода к большим вынужденным высокоэластическим деформациям и протяженность этой области зависят от содержания Д и в значительно большей степени от ММ. Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 2, в) показывает, что увеличение содержания Д от 1,2 до 7 мол. % смещает температуру первого перехода от 353 до 313 К. К еще большему смещению температуры этого перехода приводит увеличение ММ сополимеров, обогащенных Д (рис. 2, в, кривые 2–5). Так, для образца СФД-5 с $M=6,3 \cdot 10^5$ характерен переход при 283 К. С увеличением ММ не только смещается температура перехода, но и переходная зона приобретает погодий характер. Максимальные величины высокоэластических деформаций близки для всех полимеров и лежат в пределах 400–500 %.

Температурная граница второго перехода (в область больших пластических деформаций) у всех изученных СФД независимо от их композиционного состава и ММ одинакова и близка к 393 К. Как отмечали выше, она соответствует области предплавления полимеров оксиметиленовой структуры [8]. Поведение сополимеров выше этой температуры определяется двумя факторами: устойчивостью кристаллической структуры при данной температуре, что зависит от удаленности области плавления от температуры испытания, и ММ сополимера. Так, область плавления СФД-1 значительно выше, чем у других сополимеров (таблица). В связи с этим, несмотря на более низкую ММ, для этого сополимера при 413 К характерны высокие значения ε_p . В случае СФД-2 – СФД-5 с областью плавления при более низких температурах возможность реализации высокого удлинения при разрыве определяется необратимыми деформациями (типа вязкость течения) системы и, как и следовало ожидать, ε_p увеличивается с ростом ММ.

Таким образом, сравнение деформационного поведения СФД-1 и СФД-2 показывает, что увеличение содержания Д от 1,2 до 7 мол. % приводит к улучшению деформируемости при повышенных температурах (323–373 К). Увеличение ММ сополимеров СФД, обогащенных Д, от $8 \cdot 10^4$ до $6,3 \cdot 10^5$ приводит к существенному улучшению их деформационных свойств в области 283–343 К.

Таким образом, прочностные свойства СФД в большей степени определяются содержанием Д в сополимере, а деформационные, как и предполагалось, величиной ММ. Влияние увеличения содержания Д на свойства СФД согласуются с изменениями, происходящими в его кристаллической структуре: менее совершенной кристаллической организации соответствует меньшая прочность полимера. Улучшение деформационных свойств полимеров с ростом ММ в общем случае связано с изменением структуры аморфной фазы. У высокомолекулярных СФД, обогащенных Д, наблюдается некоторая тенденция к снижению совершенства кристаллической структуры с ростом ММ, что сопровождается небольшим падением прочности. По-видимому, это изменение кристаллической структуры сополимеров также вносит определенный вклад в изменение их деформационного поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Linton W. H., Goodman M. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 1. № 2. P. 179.
2. Ishida S. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 8. P. 2743.
3. Бассель О. А., Саламатина И. Ф., Кедрина Н. Ф. // Тез. докл. ХХIII конф. по высокомолек. соед. Черноголовка, 1985. С. 52.
4. Бассель О. А., Саламатина О. Б., Азриэль А. Е., Кедрина Н. Ф., Вольфсон С. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3.
5. Гумен Р. Г., Коэрига В. В., Кузнецова И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 12. С. 2681.
6. Шмидт Х. // Химия и технология полимеров. 1965. № 10. С. 142.
7. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. С. 261.
8. Fischer E. W. // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 26. № 34. P. 385.

Институт химической физики
АН СССР

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
27.VIII.1987

STRAIN STRENGTH PROPERTIES OF COPOLYMERS OF FORMALDEHYDE WITH 1,3-DIOXOLANE

Bassel' O. A., Ivankina I. V., Kutsenko M. A.,
Kuznetsova I. G., Kedrina N. F., Vol'fson S. A.

Summary

The correlation between composition, MM, features of the crystalline structure and strain-strength properties of copolymers of formaldehyde with 1,3-dioxolane has been studied. The strength is related with the perfection of the crystalline structure dependent presumably on the 1,3-dioxolane content, while the strain properties depend mainly on MM. Increase of MM of copolymers having the nonperfect crystalline structure is accompanied by widening and displacement into the low-temperature region of the forced rubber-like strains range.