

© 1991 г. А. Г. Дементьев, Ю. А. Куликов

## ВЛИЯНИЕ ЯЧЕЙСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДЕФОРМИРОВАННОГО ПЕНОПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовали восстановление остаточной деформации в пенополиэтилене при 296 К после старения в нагруженном состоянии. Материал при старении сохраняет память о структуре, заложенной на стадии получения пенопласта (через ~1 мин после выхода из головки экструдера). После кратковременного старения под нагрузкой (до ~1 сут) остаточная деформация восстанавливается полностью. После продолжительного старения под нагрузкой (до года) возникает обратимая и необратимая остаточная деформация. Наблюдаемые явления объясняны, исходя из известных представлений о молекулярной подвижности и торможении движения дислокаций на дефектах. На уровне ячеистой структуры установлено влияние газообмена в замкнутых ячейках на кинетику восстановления размеров. Показана возможность применения метода наследственной аналогии для прогнозирования восстановления размеров образцов пенополиэтилена при изменении либо его кажущейся плотности, либо предыстории старения в ненагруженном состоянии.

Ранее был сформулирован постулат наследственности в теории старения [1] и метод наследственной аналогии на его основе [1, 2] для прогнозирования изменения свойств материалов родственного строения, заключающийся в том, что материалы на основе одного и того же полимера с одинаковой структурой имеют одинаковые лимитирующие стадии старения, т. е. спектры скоростей как функции изменения свойств при старении либо совпадают, либо смещаются (в логарифмической шкале времени) однотипным образом. Применимость предложенного метода была подтверждена для пенополиуретанов при прогнозировании изменения их прочности в условиях теплового старения и атмосферостойкости [1, 2], а также для композитов на эпоксидных связующих при определении податливости (в области как линейной, так и нелинейной вязкоупругости при термостарении выполняется общая закономерность в форме временной аналогии) [3].

Задача настоящей работы – рассмотрение возможности применения метода наследственной аналогии (MHA) для материала на основе частично кристаллического полимера с использованием в качестве контролируемого показателя восстановления размеров и установление влияния структуры на этот показатель.

Исследовали пенополиэтилен (ППЭ) Вилатерм-С, получаемый экструзионным способом из насыщенного хладоном-12 расплава ПЭ. Получение Вилатерма-С и его характеристики описаны в работе [4].

Испытания образцов на старение в ненагруженном состоянии проводили в помещении при  $23 \pm 3^\circ$ . Испытания в сжатом состоянии при различной степени деформации проводили при атмосферном старении в умеренно холодном климате в течение 1 года. Стабильность размеров контролировали на цилиндрических образцах длиной ~100 мм, вырезанных из жгута длиной 10 м и диаметром 41 мм в исходном состоянии (через ~1 мин после выхода из головки экструдера). Ошибка в определении изменения размеров не превышала 0,2 мм.

ДСК-испытания выполняли с использованием системы термического анализа TA-3000 («Mettler»).

Механические испытания ППЭ проводили на универсальной разрывной машине «Instron». Цилиндрические образцы для механических испытаний имели высоту, равную их диаметру (~41 мм). Обработку кинетических кривых проводили минимизацией методом конфигураций на ЭВМ EC-1061.

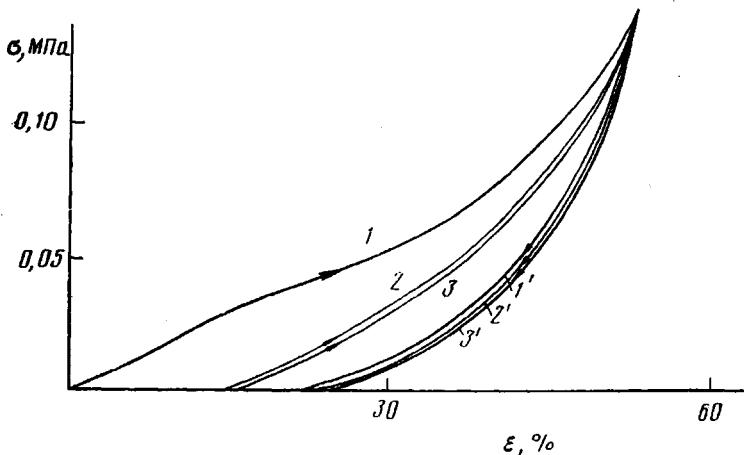


Рис. 1. Диаграммы циклического сжатия – разгрузки образцов ППЭ ( $\gamma = 28 \text{ кг/м}^3$ ). Цифры обозначают порядковый номер цикла сжатия (1–3) и разгрузки (1'–3')

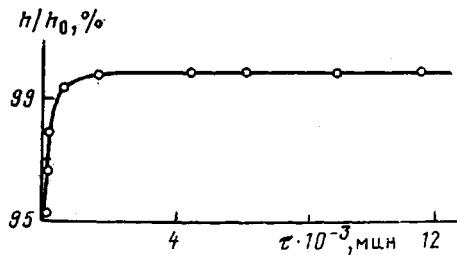


Рис. 2. Восстановление размеров образцов ППЭ после 150 сут отдыха в ненагруженном состоянии и последующего сжатия в течение 1 ч при деформации 20 %

Решение поставленной задачи сводится к рассмотрению трех вопросов: влияния режима нагружения и отдыха образцов на восстановление размеров; установления связи структуры материала с параметрами кинетики восстановления размеров; определения возможности применения метода МНА при изучении восстановления размеров ППЭ.

Для оценки структурно-механических свойств ППЭ остановимся прежде всего на определении его деформативности при кратковременном механическом воздействии. На рис. 1 даны диаграммы циклического нагружения – разгрузки ППЭ в условиях сжатия при  $23^\circ$  и скорости деформации  $0,033 \text{ с}^{-1}$ . Испытания проводили на кондиционированных образцах, выдержанных в течение 1 года в ненагруженном состоянии при  $23 \pm 3^\circ$ . Видно, что представленные диаграммы существенно нелинейны, и релаксационные свойства ППЭ оказывают сильное влияние на вид диаграмм сжатия. Так, после первого цикла нагружения жесткость материала резко снижается, причем появляется остаточная деформация. При повторении циклов сжатия гистерезисные петли начиная со второго цикла практически совпадают. Нелинейность диаграммы вызвана особенностями деформирования элементов макроструктуры в докритической и закритической областях при продольно-поперечном изгибе, упругим действием газа внутри замкнутых ячеек, нелинейностью упруговязкого поведения полимера-основы [5–7].

Для определения параметров релаксационных свойств ППЭ в условиях кратковременного нагружения была рассмотрена кинетика восстановления размеров образцов (рис. 2). Восстановление размеров определяли при

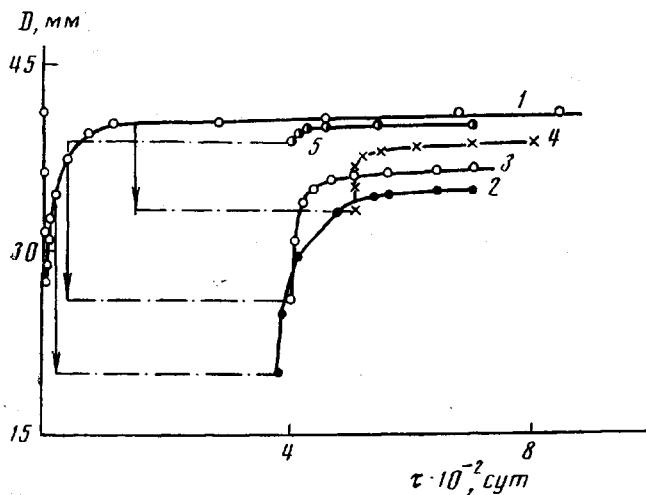


Рис. 3. Влияние условий старения под нагрузкой на восстановление размеров ППЭ. На рисунке обозначены стадии старения под нагрузкой (пунктир) и отдыха в ненагруженном состоянии (сплошная линия) при измерении размеров образцов в направлении сжатия (2–4) и в направлении, перпендикулярном сжатию (5). Значения  $\epsilon_c$ : 0 (1), 51 (2), 36 (3) и 20% (4)

$23^\circ$  после сжатия кондиционных образцов в течение 1 ч при  $23^\circ$  и деформации 20%. Оказалось, что зависимость высоты  $h(t)$  восстанавливаемых образцов от длительности отдыха после разгрузки (частично представлена на рис. 2) описывается формулой

$$h(t) = h_\infty - h_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^n}, \quad (1)$$

где  $h_\infty = 99,7\%$  и  $h_0 = 12,9\%$  – постоянные;  $t$  – длительность отдыха, в мин;  $\tau_p = 0,32$  мин – время релаксации;  $n = 0,19$  – безразмерная постоянная, являющаяся структурно-чувствительным параметром.

Расхождение рассчитанных по формуле (1) и опытных данных  $< 1\%$ .

Формула (1) аналогична известному уравнению Кольрауша, используемому для исследования изменения структуры полимерных материалов по измеренному времени релаксации и структурно-чувствительному параметру из кривых релаксации напряжения. С учетом рис. 2 и соответствующих значений параметров в уравнении (1) следует, что после предварительного непродолжительного поджатия происходит довольно быстрое полное восстановление размеров образцов.

Перейдем к рассмотрению влияния продолжительного старения под нагрузкой на восстановление размеров деформированного ППЭ. Кинетика изменения диаметра образцов  $D$  при экспонировании в свободном виде представлена на рис. 3 (кривая 1). Оказалось, что  $D$  достигает наибольшей величины через  $\sim 1$  мин после выхода ППЭ из головки экструдера ( $\sim 41,5$  мм). Далее  $D$  начинает резко уменьшаться из-за быстрой диффузии фреона из замкнутых ячеек и через  $\sim 1$  сут достигает минимального значения (28 мм). Затем  $D$  увеличивается более медленно и через 150 сут достигает (в пределах погрешности измерений) исходной величины ( $\sim 41$  мм). Это означает, что ППЭ при старении в свободном состоянии сохраняет память о структуре, заложенной на стадии получения материала. Поэтому для определения равновесного диаметра кондиционных образцов достаточно определить их размеры на стадии получения пенопласта.

**Параметры уравнения, описывающего восстановление размеров образцов ППЭ после 1 года старения под нагрузкой при различных  $\epsilon_c$**

$\epsilon_c, \%$	$h_\infty, \%$	$h_0, \%$	$\tau_p, \text{сут}$	$n$
0	98	32	22	0,75
51	85	34	38	0,80
36	89	27	19,5	0,71
20	95	15	9,8	0,55

На рис. 3 представлены кинетические кривые восстановления размеров образцов после 1 года старения в сжатом состоянии при различной степени сжатия  $\epsilon_c$ . Оказалось, что времененная зависимость  $D$  на стадии восстановления размеров в общем виде также описывается формулой (1). Полученные на рис. 3 значения параметров представлены в таблице. Видно, что при увеличении  $\epsilon_c$  при старении под нагрузкой степень восстановления размеров после старения  $h_\infty$  уменьшается с одновременным увеличением как обратимой  $h_0$ , так и необратимой остаточной деформации. С ростом  $\epsilon_c$  при старении под нагрузкой одновременно увеличиваются время релаксации  $\tau_p$  и структурно-чувствительный параметр  $n$ . Это указывает на изменения структуры ППЭ в зависимости от  $\epsilon_c$ .

Изложим кратко возможную гипотезу, объясняющую полученные в работе закономерности в связи с учетом влияния структурно-механических свойств полимера-основы.

При продолжительном старении ППЭ в нагруженном состоянии, по-видимому, изменяется кристалличность ПЭ и молекулярная подвижность в аморфных областях в зависимости от  $\epsilon_c$ , что подтверждается увеличением структурно-чувствительного параметра с 0,55 до 0,80 и времени релаксации с 9,8 до 38 сут при повышении  $\epsilon_c$  с 20 до 51%. Действительно, структурные изменения, происходящие в процессе вытяжки, отжига и плавления образцов ПЭ, затрагивают прежде всего аморфные области и торцевые поверхности кристаллитов [8], причем с увеличением кратности вытяжки наблюдается увеличение доли кристаллитов с размерами, превышающими большой период [9]. Большие остаточные деформации в ППЭ, соответствующие большим обратимым деформациям в процессе пластического течения ПЭ, можно объяснить в основном вовлечением аморфной части образца. Поскольку температура старения заметно выше  $T_c$  аморфной фазы, содержащей в основном петли и проходные цепи, фрагменты цепей здесь весьма подвижны [10]. Исключение могут составлять лишь натянутые проходные цепи и петли, доля которых незначительна. В результате высокая подвижность цепей в аморфной области должна приводить к относительно быстрому восстановлению после разгрузки образца.

Однако из-за возникновения необратимой остаточной деформации в образцах, по-видимому, следует допустить возможность пластической деформации и внутри кристаллических ламелей. Действительно, на начальных стадиях деформирования реализуется сдвиговая деформация кристаллитов с различными процессами внутриламельного скольжения: двойникования, фазовым переходом орторомбической в моноклинную структуру, наклоном и скольжением цепей по дислокационным механизмам [10]. За остаточную деформацию, которая восстанавливается ниже  $T_{pl}$  (при измерении ДСК-методом  $T_{pl}$  составила  $113^\circ$ ), ответственны дислокации, движение которых затормозилось на структурных дефектах или примесях внутри кристалла, т. е. они не смогли выйти на поверхность кристаллитов. Движение таких дислокаций в обратном направлении (при смене знака нагружения вследствие изменения перепада давления газа внутри и снаружи замкнутых ячеек) облегчено и поэтому можно

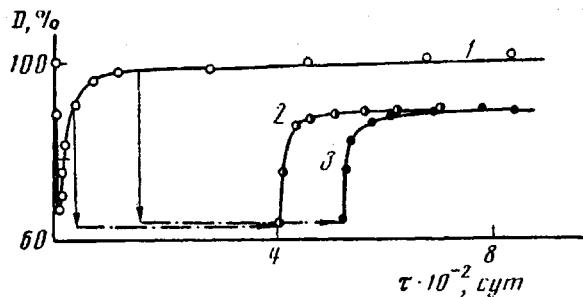


Рис. 4. Восстановление размеров образцов ППЭ с различной предысторией отдыха и последующим старением в нагруженном состоянии в одинаковых условиях. На рисунке обозначены стадии старения под нагрузкой (пунктир) и отдыха в ненагруженном состоянии (сплошная линия).  
Пояснения в тексте

предположить, что именно эти, закрепленные на дефектах дислокации определяют часть  $D$ , восстанавливющуюся при низких температурах. Все дислокации, вышедшие на поверхность кристаллов, при  $T < T_{\text{пл}}$  необратимы [10], что приводит к возникновению необратимой остаточной деформации образцов ППЭ.

Значительное различие параметров исходного образца в таблице и величин, входящих в формулу (1), по времени релаксации ( $\tau_p = 22$  сут и 0,32 мин) и структурно-чувствительному параметру ( $n = 0,75$  и 0,19 соответственно) указывает, что параметры ячеистой структуры — давление газа и газообмен в замкнутых ячейках — сильно влияют на оба параметра. Увеличение поджатия с 20 до 51% при старении под нагрузкой приводит к росту как времени релаксации  $\tau_p$  с 9,8 до 38 сут, так и структурно-чувствительного параметра  $n$  с 0,55 до 0,80.

Для проверки применимости метода МНА к старению ППЭ с различной кажущейся плотностью были проведены испытания образца с  $\gamma = 35 \text{ кг}/\text{м}^3$  в режиме, использованном для исходного образца с  $\gamma = 28 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Сопоставление показывает, что и в первом случае восстановление размеров описывается уравнением (1) со значениями параметров  $\tau_p = 16$  сут;  $n = 0,75$ . Следовательно, в указанных пределах изменения  $\gamma$  подтверждается справедливость метода МНА, поскольку восстановление размеров описывается одним и тем же кинетическим уравнением с изменяющейся скоростью процесса (временем релаксации).

Другой вариант рассмотрения применимости МНА — определение восстановления размеров образцов с различной предысторией старения перед выдержкой под нагрузкой. Результаты таких испытаний под нагрузкой «невосстановленного» и «восстановленного» образцов представлены на рис. 4, на котором кривая 1 отвечает образцу, совпадающему с кривой 1 на рис. 3. Кривая 2 построена для образца, который испытывали на старение под нагрузкой при закладке частично восстановленного материала (через 30 сут после выхода из головки экструдера), а образец, которому отвечает кривая 3, сжимали после предварительного полного восстановления его размеров (через 150 сут после выхода из головки экструдера). Из рис. 4 видно, что кривые 2 и 3 идентичны на стадии восстановления размеров образцов после старения под нагрузкой. Следовательно, в рассматриваемом случае подтверждается применимость МНА, т. е. можно прогнозировать поведение ППЭ с различной предысторией старения в ненагруженном состоянии и последующим длительным старением в одинаковых условиях под нагрузкой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дементьев А. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них». Суадаль, 1988. С. 189.
2. Дементьев А. Г. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по механике полимерных и композитных материалов. Рига, 1990. С. 183.
3. Янсон Ю. О. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по механике полимерных и композитных материалов. Рига, 1990. С. 181.
4. Кудряшов В. П., Куликов Ю. А., Павлов Ю. Н., Михеева И. П., Андреевская Л. В. // Пласт. массы. 1987. № 3. С. 58.
5. Meinecke E. A., Clark R. C. Mechanical Properties of Polymeric Foams. Westport, 1973. P. 166.
6. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. Структура и свойства пенопластов. М., 1983. С. 172.
7. Дементьев А. Г. // Механика композитных материалов. 1988. № 2. С. 264.
8. Селихова В. И., Озерина Л. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 342.
9. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1385.
10. Шейко С. С., Олейник Э. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 145.

Научно-производственное  
объединение «Полимерсинтез»

Поступила в редакцию  
04.12.90

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. И. В. Этлис, В. А. Фомин, Т. И. Радбиль,  
Л. И. Малышева, Ю. И. Овчинникова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРУЕМОЙ НОВЫМИ АЛКИЛБЕНЗИЛ(НАФТИЛМЕТИЛ)ПЕРОКСИДИКАРБОНАТАМИ

Изучена инициирующая активность симметричных пероксидикарбонатов общей формулы  $[RCH_2OC(O)O]_2$ , а также несимметричных пероксидикарбонатов  $RCH_2OC(O)OOC(O)OC_6H_{11}$ -цикло ( $R=2,5-(CH_3)_2$ ;  $C_6H_5-$ ;  $2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2-$ ;  $2,3,5,6-(CH_3)_4C_6H-$ ;  $1-C_{10}H_7-$ ;  $C_6H_5OCH_2-$ ;  $C_6H_5CH_2-$ ) в процессе полимеризации метилметакрилата при  $50-65^\circ$ . Установлено влияние положения фенильного кольца пероксида, а также степени его замещения на параметры полимеризации как на начальной стадии, так и при глубоких конверсиях. Показана зависимость эффективности инициирования метилметакрилата от строения пероксидикарбоната, найдены величины энергии активации инициирования и полимеризации, а также ММ полимера. Полимеризация, инициируемая несимметричными пероксидикарбонатами, характеризуется величинами гель-эффекта, близкими к наблюдаемым для алкилзамещенных дибензилпероксидикарбонатов.

Известно, что строение свободных радикалов, образующихся при термодисперсии пероксидов, в значительной мере определяет их реакционную способность как в процессах распада [1], так и при инициировании полимеризации акриловых мономеров [2, 3].

Цель настоящей работы — изучение особенностей инициирующей способности нового ряда алкилбензилпероксидикарбонатов на начальной стадии полимеризации метилметакрилата (ММА) и в области глубоких конверсий.

Исходные симметричные пероксидикарбонаты синтезировали взаимодействием хлорформиатов с водной суспензией пероксида натрия в среде хлороформа в присутствии водного раствора «Катамина», а несимметричные пероксидикарбонаты — путем взаимодействия хлорформиатов с циклогексилоксипероксикарбоновой кислотой в растворе хлороформа в присутствии органического основания.

Ди(2,5-диметилбензил)пероксидикарбонат (I) получали следующим