

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
*Краткие сообщения*

**Том (Б) 34**

**1992**

**№ 4**

УДК 541.64:536.7:539.3

© 1992 г. Р. М. Алигулиев, А. А. Шибаева, Д. М. Хитеева,  
В. Б. Юрханов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕЦИФИКИ МЕЖФАЗНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДОЛГОВРЕМЕННУЮ ПРОЧНОСТЬ  
И РАЗРУШЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА  
С БУТИЛКАУЧУКОМ**

Исследованы долговременная прочность и механизм разрушения композиций ПЭВП с бутилкаучуком. Особое влияние на характеристики процесса разрушения оказывает специфика развития межфазных структур. Образование привитых сополимеров в переходных межфазных слоях увеличивает прочность и долговечность исследованных композиций.

Композиционные материалы на основе ПЭВП и бутилкаучука (БК) обладают рядом ценных эксплуатационных свойств [1, 2]. Однако свойства композиций на основе ПЭВП зависят не только от природы вводимого эластомера, но и от условий получения, существенно влияющих на специфику межфазных слоев и глубину взаимопроникновения макромолекул на границах раздела. Работа посвящена изучению влияния этих факторов на прочностные характеристики и долговечность композиций ПЭВП с БК одинакового состава, но различающихся способом смешения.

В качестве исходных компонентов применяли ПЭВП, полученный в режиме среднего давления на хромо-оксидном катализаторе ( $\rho=0,96 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\bar{M}_w=2 \cdot 10^5$ ,  $t=5 \text{ г}/10 \text{ мин}$ ,  $\chi=74\%$ ) и БК марки БК-2045 ( $\rho=0,92 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\bar{M}_w=2,3 \cdot 10^5$ , вязкость по Муни 50 ед., непредельность 2,2 мол. %).

Исследовали композиции на основе исходных компонентов, полученные путем механического смешения в расплаве на стандартном технологическом оборудовании (вальцах) при  $180^\circ$ , при зазоре между вальцами  $\sim 0,2 \text{ мм}$ , в течение 10 мин, т. е. в условиях, обеспечивающих достаточную гомогенизацию вальцовальной смеси, а также в растворе органического растворителя (ксилол) под действием УЗ-колебаний, при воздействии которых, как показано в работе [3], инициируется образование свободных радикалов, способствующих появлению в составе композиций специфических структур.

Модификацию посредством УЗ-воздействия на растворы исходных компонентов осуществляли на УЗ-диспергаторе УЗДН-2Т при частоте 44 кГц, интенсивности 1 Вт/см<sup>2</sup>, мощности 2 Вт в следующем режиме: совместное озвучивание смеси растворов в течение 8–10 мин после смешения раствора БК с предварительно озвученным в течение 90 мин раствором ПЭВП. В качестве структурирующего агента вводили пероксид бензоила (1 мас. %), соотношение исходных компонентов во всех случаях было одинаковым (ПЭВП : БК = 2 : 1). Полученные полимерные композиции осаждали изопропиловым спиртом и высушивали под вакуумом.

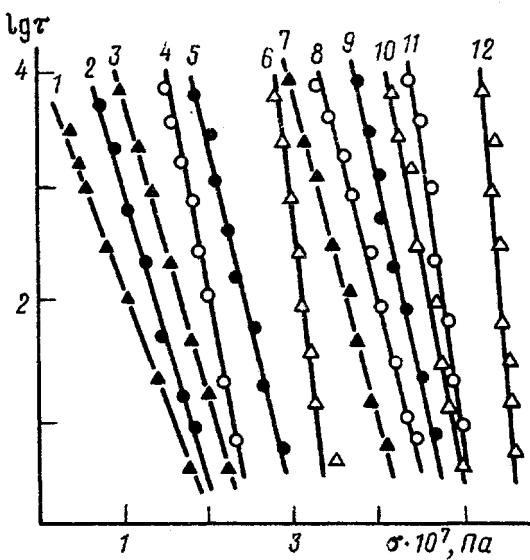


Рис. 1. Кривые долговечности композиций ПЭВП+БК, полученных под действием УЗ (1, 2, 4, 6), на вальцах (3, 5, 8, 10) и под действием УЗ с добавлением сшивющего агента (7, 9, 11, 12) при 313 (1, 3, 7), 298 (2, 5, 9), 273 (4, 8, 11) и 243 K (6, 10, 12)

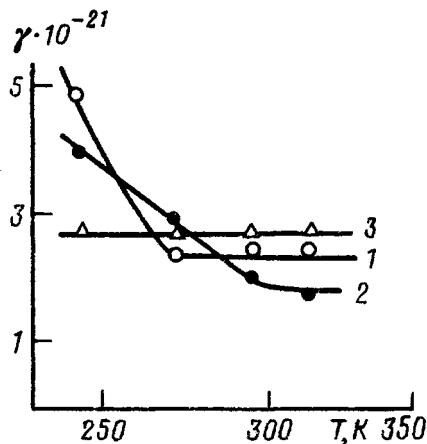


Рис. 2. Влияние температуры на изменение величины структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  при разрушении композиций ПЭВП+БК, полученных под действием УЗ (1), на вальцах (3), а также под действием УЗ с добавлением пероксида бензоила (2)

куумом. Прессование композиций проводили при 170–190° в течение 30 мин под давлением 7 МПа. Скорость охлаждения композиций под давлением составляла 20 K/мин.

ММ полимерных образцов определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3М в интервале углов 30–150° в естественном свете ( $\lambda = 436$  нм). В качестве растворителя использовали декalin. Интервал концентраций, в котором проводили измерения 1–3 мкг/см<sup>3</sup>. Показатели преломления, необходимые для вычисления инкрементов, были измерены на рефрактометре ИРФ-23.

Исследование долговременной прочности проводили при одноосном растяжении на модифицированной установке, описанной в работе [4], в интервале температур 243–313 К.

Полученные экспериментальные зависимости долговременной прочности приведены на рис. 1. Как видно, в интервале исследованных напряжений и температур экспериментальные данные могут быть описаны линейной зависимостью, которая, согласно работе [5], имеет вид

$$\tau = A e \frac{U_0 - 0,79\omega V l_0 / \lambda \sigma}{kT} \quad (1)$$

и известна как уравнение Салганика с сотрудниками, или Бартенева и Тулинова для хрупкого разрушения полимеров. Следует отметить, что предэкспонента в уравнении долговечности  $A = C e^{-q/k}$ , где  $C =$

$$= \frac{2,66 k T V l_0 / \lambda}{v_0 \omega \sigma}; \quad v_0 \text{ — частота тепловых колебаний атомов в цепи}$$

( $10^{-13}$  с);  $q$  — температурный коэффициент энергии активации процесса разрушения;  $U_0$  — энергия активации процесса разрушения;  $\omega$  — термофлуктуационный объем;  $l_0$  — начальная длина наиболее опасной микротрещины;  $\lambda$  — величина, на которую прорастает микротрещина при очередном разрыве связи С—С растянутой полимерной цепи;  $\sigma$  — напряжение;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Известно [6], что основная ошибка в определении  $U_0$  вызвана неизвестностью определения предэкспоненты  $A$ , которая для полимеров лежит в интервале  $10^{-11}$ – $10^{-14}$  с. Согласно данным работ [7, 8], параметр  $A$  для всех полимеров один и тот же и равен  $\sim 10^{-12}$ – $10^{-13}$  с. В наших расчетах использовали величину  $A = 10^{-13}$  с.

Из приведенных зависимостей (рис. 1) видно, что с ростом температуры эксперимента долговечность материала, т. е.  $\lg \tau$ , падает; резкое же изменение тангенса угла наклона может свидетельствовать об изменениях во вкладах в механизм реакции разрушения с повышением температуры. Как показала первоначальная оценка, весьма очевидным является факт, что кратковременная механическая прочность (в качестве которой принято механическое разрывное напряжение при  $\lg \tau = 0$ , т. е. для  $\tau = 1$  с) существенно различается для композиций, полученных разными способами. Наибольшей прочностью обладает полимерная композиция, полученная в результате УЗ-воздействия и содержащая в своем составе в качестве сшивающего агента пероксид бензоила. Исследуемые композиции ведут себя по-разному в области положительных и отрицательных температур в зависимости от способа получения. При этом рассчитанные по формулам, согласно работе [5], характеристики долговечности, такие как структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$ , значения безопасного  $\sigma_0$  и критического  $\sigma_c$  напряжений (таблица, рис. 2) также различны при разных температурах.

Наблюдаемое с ростом температуры снижение значения структурно-чувствительного коэффициента (рис. 2) указывает на влияние медленных релаксационных процессов. Зависимость  $\gamma$  от температуры для УЗ-образца (кривая 1) явно отражает резкий переход от квазихрупкого механизма разрушения к псевдопластическому при 273 К, а для образца, полученного в присутствии пероксида бензоила (кривая 2), этот эффект сдвигается в область более высоких температур (313 К) и не столь резко выражен. Для вальцованного образца (кривая 3) наблюдается практическая неизменность  $\gamma$  во всем исследованном интервале температур. Поскольку основные различия в представленных образцах

**Изменение основных параметров процесса разрушения с ростом температуры испытаний композиций ПЭВИ : БК = 2 : 1, различающихся методом смешения**

Температура <i>T</i> , К	<i>U<sub>0</sub></i> , кДж/моль	$\sigma_0 \cdot 10^{-7}$ , Па	$\sigma_k^{(0)} \cdot 10^{-7}$ , Па	$\sigma_k \cdot 10^{-7}$ , Па
Смешение под действием УЗ-колебаний				
243	143,8	0,73	5,30	4,8
273	88,7	1,52	7,35	6,2
298	86,7	1,54	7,43	6,1
313	85,9	1,55	7,40	6,2
Смешение под действием УЗ-колебаний *				
243	130,2	0,98	6,50	5,9
273	95,4	1,27	6,55	5,5
298	89,3	1,17	10,7	9,0
313	89,0	1,20	11,4	9,6
Смешение на вальцах *				
243	132,3	1,31	8,94	8,1
273	118,0	1,32	6,55	7,2
298	98,1	1,33	7,10	6,1
313	96,0	1,33	7,0	5,8

\* При добавлении 1 мас.% пероксида бензоила.

заключаются, по всей видимости, в степени развития и формирования межфазных структур, наблюдающуюся неравнозначность в изменении  $\gamma$  следует отнести именно на этот счет.

По температурной зависимости изменения энергии активации процесса разрушения (таблица) можно судить о том, что при практически одинаковом соотношении исходных компонентов механизм разрушения композиций различается. Так, в условиях хрупкого разрушения, т. е. при низких температурах, энергия активации достаточно высока, что свидетельствует о превалирующем разрыве связи С—С в результате тепловых флуктуаций. Резкое же уменьшение энергии активации процесса разрушения композиций, полученных под действием УЗ, до 85–88 кДж/моль в области 270–280 К подтверждает усиление влияния релаксационных процессов, которое затем несколько снижается, независимо от способа получения композиций.

Релаксационные процессы, хотя и выполняют важную роль, снижая концентрацию напряжений, однако не изменяют термофлуктуационной природы разрушения, характерной для низких температур. В области высоких температур ( $>323$  К), вероятно, относительно большую роль в механизме разрушения начинает играть релаксационный процесс деформационного микрорасслоения [6].

Расчет значений граничных напряжений, каковыми являются критические напряжения  $\sigma_k$ ,  $\sigma_k^{(0)}$  и безопасное напряжение  $\sigma_0$ , имеет существенное значение как для определения критериев оценки прочности материала, так и для ограничения применимости закона долговечности (1). По величинам безопасного напряжения, т. е. по ограничению слева интервала действия уравнения долговечности (1), исследованные материалы не имеют существенных различий. В то же время сильно различаются значения критических напряжений  $\sigma_k$ , отражающих переход к преимущественному атермическому механизму разрушения. Наибольшее значение  $\sigma_k$  и  $\sigma_k^{(0)}$  в области положительных температур наблюдается для композиций, полученных в результате УЗ-воздействия при добав-

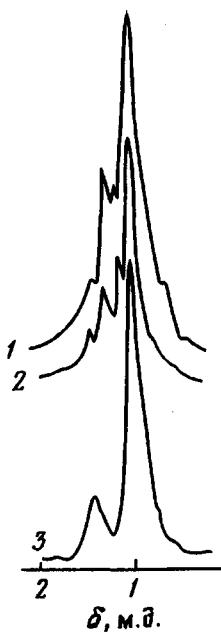


Рис. 3

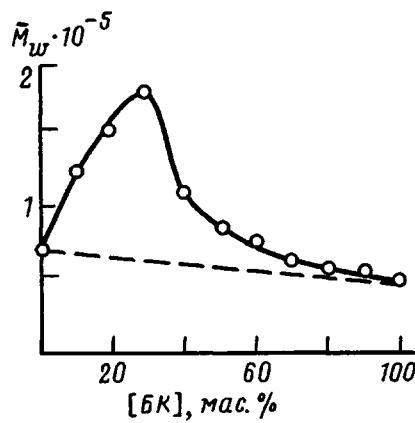


Рис. 4

Рис. 3. ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц)-спектры БК (3) и композиций ПЭВП+БК, полученных под действием УЗ (1) и на вальцах (2)

Рис. 4. Изменение  $\bar{M}_w$  привитых сополимеров ПЭВП+БК, полученных под действием УЗ, в зависимости от содержания БК

лении сшивающего агента. Поскольку, как нами показано, вклад релаксационных переходов в механизм разрушения для вальцовых композиций не столь существен в отличие от композиций, полученных под действием УЗ и в присутствии структурирующего агента, различия между исследуемыми композициями следует в первую очередь оценить для области надмолекулярных образований, как следствие специфики межфазных взаимодействий.

На рис. 3 представлены ЯМР-спектры исследуемых композиций, позволяющие произвести качественную оценку состояния компонентов в смесях. Как известно, сигнал от  $\text{CH}_2$ -групп в БК проявляется на  $\delta = -1,40$  м.д., а от  $\text{CH}_2$ -групп в ПЭ на  $\delta = 1,25$  м.д. [9]. На приведенных спектрах видны оба эти сигнала, указывающие на присутствие в композициях гомополимеров. Интересно также отметить наличие довольно большого пика на  $\delta = 1,32$  м.д., относящегося, по-видимому, к  $\text{CH}_2$ -группам сополимера.

На рис. 4 показана зависимость ММ привитых сополимеров ПЭВП+БК, полученных под действием ультразвука, от соотношения компонентов. Штриховой линией показан ход зависимости, теоретически вычисленный для механических смесей гомополимеров. Отклонение экспериментальных данных от теоретически рассчитанных косвенно свидетельствует о наличии привитой сополимерной фазы в исследованных образцах [10].

Привитые сополимеры ПЭВП+БК, полученные под действием УЗ, морфологически существенно отличаются от композиций аналогичного состава, полученных на вальцах, что подтверждено данными электронно-микроскопических исследований. Между двумя несовместимыми фаза-

ми исходных компонентов в композициях, полученных под действием УЗ, отсутствует резкая граница перехода, подтверждающая высокую степень и глубину развития межфазных структур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., 1972. С. 224.
2. Вострякова Н. В., Галил-оглы Ф. А. Свойства и применение термопластопластов. М., 1981. С. 36.
3. Казадзе А., Портгер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983. С. 440.
4. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 8. С. 994.
5. Бартенев Г. М., Тулинов В. М. // Механика полимеров. 1977. № 1. С. 3.
6. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. С. 280.
7. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 312.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.
9. Бови Фрэнк А. ЯМР высокого разрешения молекул / Под ред. Слонима И. Я. М., 1977. С. 456.
10. Цветков В. Н., Эскин В. К., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 720.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке низкомолекулярных  
олефинов с опытным заводом,  
Баку

Поступила в редакцию  
18.04.91

УДК 541(14+64):539.2

© 1992 г. Р. В. Визгерт, А. П. Коростылев, И. Н. Крутъко,  
И. Г. Якушева

#### СТРУКТУРА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ В ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ УФ- И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Методами ДСК, ИК- и УФ-фурье-спектроскопии исследованы превращения диацетиленового мономера  $R_i-CH_2-(C\equiv C)_2-CH_2-R_j$  ( $R_i \neq R_j$ ) в полидиацетилен при УФ- и термическом инициировании полимеризации. В обоих случаях идет интенсивный рост полимерных цепей, сопровождающийся изменением цвета полимера от бесцветного к голубому и красному. Показано, что изменение окраски при полимеризации связано с внутримолекулярным переходом из неплоскостной в плоскостную конформацию.

Ранее [1, 2] нами изучена кинетика УФ- и теплового инициирования твердофазной полимеризации мономеров диацетиленового ряда  $R_i-C\equiv C-C\equiv C-R_j$  с  $R_i \neq R_j$ . Полимеризация таких несимметричных мономеров при УФ-облучении как в твердом состоянии, так и в пленках Лэнгмюра — Блодже, сопровождается большей скоростью по сравнению с термической и приводит к окрашенным полидиацетиленам (ПДА).

В настоящей работе на примере замещенного диацетиленового мономера

