

УДК 541.64:539.199

## ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

© 2000 г. Н. В. Ломоносова

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”. Обнинский филиал  
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 14.12.1999 г.

Принята в печать 14.02.2000 г.

Проведено сравнительное изучение динамических механических свойств изотропных и ориентированных полимерных сеток, полученных путем радиационного сшивания полимер-олигомерных систем на основе низко- и высокомолекулярного ПС и триоксиэтилендиметакрилата. С повышением ММ полимера возрастают значения модуля упругости изотропных и ориентированных сеток и увеличивается температура, при которой происходит резкое уменьшение модуля упругости. Температура в точке максимума тангенса угла механических потерь в ориентированных сетках по сравнению с изотропными смещается в сторону более низких температур на 7 К независимо от ММ и ММР полимера. Ориентация приводит к уменьшению интенсивности и сужению максимума механических потерь, обусловленного стеклованием. Результаты динамических механических испытаний свидетельствуют об образовании ориентированной сетки с большей плотностью межмолекулярного сшивания и низкой степенью структурной микрогетерогенности в композициях на основе высокомолекулярного ПС с узким ММР.

Хорошо известно, что динамические механические свойства, особенно механические потери, очень чувствительны к температурным переходам всех типов и к структурной гетерогенности в полимерах и полимерных композициях. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о влиянии ориентации на модуль упругости и механические потери в линейных полимерах довольно противоречивы [1]. При этом практически отсутствуют сведения о динамических механических свойствах ориентированных полимерных сеток [2].

Настоящая работа посвящена изучению динамических механических свойств изотропных и ориентированных сеток, полученных путем радиационного сшивания полимер-олигомерных смесей на основе ПС и ТГМ-3.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полимер-олигомерные системы на основе ПС-1 ( $M = 14 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ ) или ПС-2 ( $M = 4 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.0$ ) и триоксиэтилендиметакрилата (ТГМ-3). Приготовление пленок, термовытяжка их до заданной

степени и облучение потоком ускоренных электронов описаны в работе [3].

Динамические механические испытания выполняли на установке [4]. Динамический модуль измеряли на частоте 660 Гц в интервале 263–393 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение исследуемых сеток в изотропном и ориентированном состояниях методом рентгеноносской дифракции в больших углах показало, что они являются аморфными. В связи с этим изменения динамических механических свойств, в частности формы и положения пика механических потерь, обусловленного стеклованием, могут быть вызваны только ориентацией цепей в аморфном состоянии.

На рис. 1 представлены зависимости динамического модуля упругости от температуры для изотропных и ориентированных сеток, полученных при радиационном сшивании ПС различных ММ и ММР 50 мас. % олигомера ТГМ-3. Как видно, во всех случаях ориентация приводит к повы-

шению модуля упругости. Температура, при которой происходит резкое уменьшение модуля упругости  $E$ , увеличивается с ростом степени предварительной вытяжки и с повышением ММ полимерной матрицы. При одинаковом значении степени вытяжки ( $\lambda = 8$ ) степень молекулярной ориентации в сетках на основе ПС-1 выше по сравнению с системой на основе ПС-2. При радиационном отверждении предварительно вытянутых систем с ПС-1 степень ориентации существенно возрастает, тогда как в системе на основе ПС-2 этого не происходит [3]. Кроме того, в сильно ориентированной матрице ПС-1 олигомер полимеризуется по механизму полимеризации в жесткой поре – межфибриллярных полимерных прослойках с модулем упругости порядка 5–10 ГПа. Это определяет условия формирования и структуру ориентированной полимерной сетки. В ориентированном состоянии эффективность межмолекулярного сшивания полимера олигомером повышается, что приводит к образованию сетки с большей плотностью сшивания и высокой степенью ориентации междузловых фрагментов цепей.

При ориентационной вытяжке необлученных смесей на основе ПС-1 и олигомера ТГМ-3 межмолекулярное взаимодействие и плотность энергии когезии возрастают [5]. При электронном облучении этой системы образуются химические связи, и жесткость всей системы при отверждении ориентированной олигомерной фазы повышается [6]. Этим объясняются представленные на рис. 1 экспериментальные результаты.

В изотропных и ориентированных сетках на основе ПС-2 наблюдается расширение области релаксационного перехода, что может быть связано с расширением ММР между узлами сетки, низкой степенью ориентации и межмолекулярного порядка в низкомолекулярной матрице ПС-2 или появлением каких-либо иных неоднородностей структуры сетки.

На рис. 2 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  для исследуемых систем. В изотропных сетках наблюдается небольшой максимум потерь при 295 К. Положение этого максимума на температурной шкале не зависит от ММ и ММР полимера. В образцах на основе ПС-1 величина  $\tan \delta$  в максимуме уменьшается. О низкотемпературном  $\beta$ -переходе в линейном ПС сообщали многие исследователи, хотя природа данного перехода четко не установлена [7, 8]. Можно предполагать, что различия в интенсивности низкотемпературного пика потерь в исследуемых изотропных сетках связаны с разной

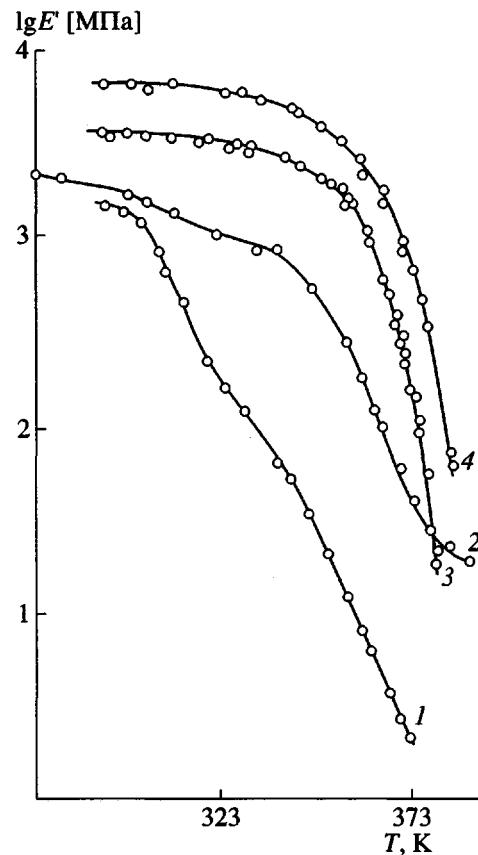


Рис. 1. Температурная зависимость действительной части  $E$  комплексного модуля упругости для систем на основе ТГМ-3 (50 мас. %) и ПС-2 (1, 2), ПС-1 (3, 4) в изотропном (1, 3) и ориентированном (2, 4) состояниях. Доза 96 кГр.

степенью регулярности химического строения полимера, зависящей от метода полимеризации. Используемый в качестве матрицы ПС-1 узкого ММР был получен методом радиационно-инициированной эмульсионной постполимеризации [9].

Радиационное сшивание ПС олигомером ТГМ-3 в ориентированном состоянии приводит к исчезновению низкотемпературного  $\beta$ -перехода. Очевидно, молекулярная подвижность, обусловливающая этот вторичный переход, не может проявиться при отсутствии в более упорядоченных ориентированных системах достаточного свободного объема.

Максимум  $\tan \delta$  в изотропных и ориентированных сетках в области 363–383 К вызван размораживанием сегментальной подвижности молекулярных цепей матрицы, заключенных между узлами химической сетки. Для образцов на основе ПС-1 температура перехода лежит на 15–20 К выше, чем в композициях на основе ПС-2. Это объясняется более высокими значениями модуля упругости и плотности межмолекулярного сшивания в высокомолеку-

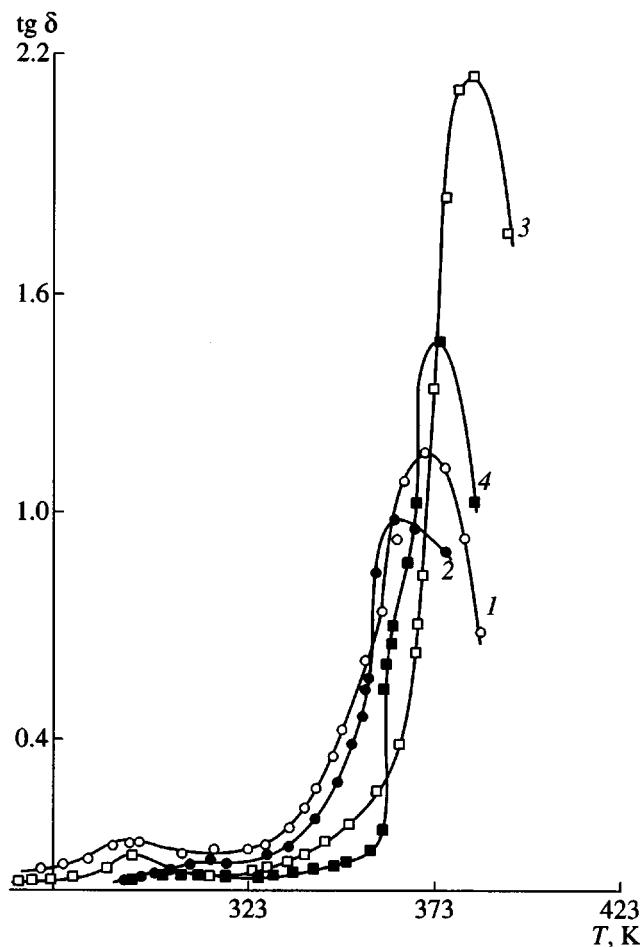


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для систем ПС–ТГМ-3. Обозначения те же, что и на рис. 1.

лярных изотропных и ориентированных образцах ниже  $T_c$ . Кроме смещения положения максимума  $\text{tg } \delta$  в область более высоких температур, изотропные сетки на основе ПС-1 отличаются от сеток на основе ПС-2 увеличением интенсивности механических потерь в максимуме. Это может быть связано с особенностями полимеризации олигомера в матрицах полимера с разной ММ. Согласно кинетическим данным, предельная степень превращения олигомера при полимеризации его в низкомолекулярной матрице составляет 93%, а в высокомолекулярной – только 78%.

Таким образом, радиационно-сшитая изотропная композиция на основе ПС-2 состоит из плотно сшитых микрообъемов ПТГМ-3, соединенных не значительным количеством межмолекулярных сшивок с полимерной матрицей. В композициях на основе ПС-1 плотность сшивания в ПТГМ-3 уменьшается, но при этом возрастает плотность межмолекулярного сшивания в результате взаимодействия

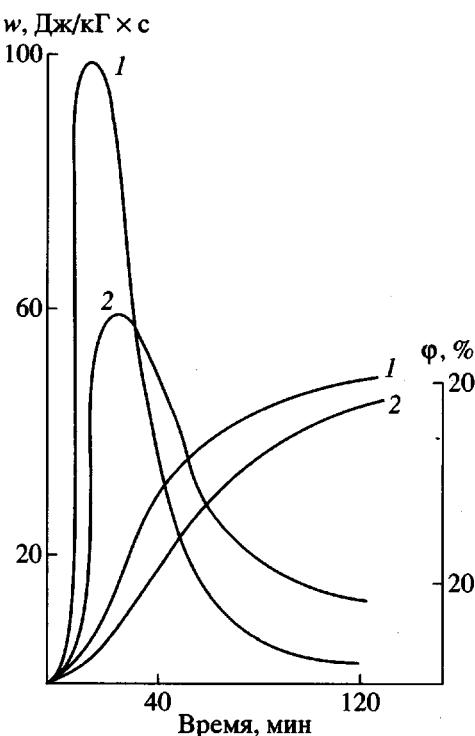


Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения  $w$  и степени превращения двойных связей  $\phi$  от времени в изотропной (1) и ориентированной (2) системах на основе ТГМ-3 (50 мас. %) и ПС-1.

вия полимерных макрорадикалов с двойными связями олигомера. Сравнивая значения  $\text{tg } \delta$  в области  $\alpha$ -перехода в исследуемых изотропных композициях, можно предположить, что механические потери обусловлены главным образом дисипацией энергии в олигомерном компоненте. Это предположение подтверждается тем, что с ростом частоты узлов химической сетки ПТГМ-3 пик  $\text{tg } \delta$  при 363–383 К становится ниже и шире (кривые 1 и 3 на рис. 2). Величина  $\text{tg } \delta$  в максимуме для изотропной композиции на основе ПС-1 превышает значение  $\text{tg } \delta$  в ПС-2 в той же степени, в какой уменьшается содержание гель-фракций в олигомерном компоненте.

Радиационное сшивание исследуемых систем в ориентированном состоянии приводит к исчезновению вторичного максимума потерь, смещению максимума, вызванного стеклованием, в сторону низких температур и к уменьшению интенсивности механических потерь в максимуме. Температура максимума  $\text{tg } \delta$ , обусловленного стеклованием, с увеличением степени вытяжки от 1 до 8 смещается в сторону низких температур на 7 К независимо от ММ и ММР полимерной матрицы. Следовательно, за уменьшение кажущейся  $T_c$  в

ориентированных сетках может быть ответственна радиационная деструкция олигомерного компонента, приводящая к увеличению ММ между узловыми точками в сетке ПТГМ-3 и к дополнительной пластификации системы продуктами радиационной деструкции. При радиационном отверждении ориентированной напряженной олигомерной фазы может изменяться соотношение процессов сшивания и деструкции в пользу последней, и предельная степень конверсии должна уменьшаться. Это подтверждается приведенными на рис. 3 результатами изучения кинетики радиационной полимеризации системы на основе ПС-1 с 50 мас. % ТГМ-3 в изотропном и ориентированном состояниях. Смещение пика  $\text{tg}\delta$  в сторону низких температур для растянутых ( $\lambda > 5$ ) полимерных сеток наблюдали также в работе [2].

Наиболее существенное (в 1.5 раза) уменьшение интенсивности механических потерь в области  $\alpha$ -процесса, вызванное ориентацией, наблюдается в композициях на основе ПС-1. Полученные результаты свидетельствуют об образовании более регулярной с малым количеством структурных неоднородностей ориентированной сетки в композициях на основе ПС-1 по сравнению с ПС-2.

Как считают авторы работы [10], структурную микрогетерогенность в полимерных сетках можно оценить количественно по полуширине ( $\Delta T_{1/2}$ ) пика на температурной зависимости моду-

ля потерь. Полученные экспериментальные данные дают для этой величины следующие значения. В изотропных сетках на основе ПС-2 и ПС-1 полуширина максимума составляет соответственно 30 и 23 К, а в ориентированных сетках – 17 и 10 К. Это означает, что степень микрогетерогенности сетчатой структуры уменьшается с ростом ММ полимерной матрицы и увеличением степени ориентации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen L.E. // Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
2. Diaz-Calleja R., Reandell E., Guzman J. // Polymer. 1988. V. 29. № 12. P. 2203.
3. Ломоносова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 48.
4. Miles D.O. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 4. P. 1422.
5. Ломоносова Н.В., Плотников В.Г., Файзи Н.Х. // Докл. РАН. 1993. Т. 328. № 3. С. 342.
6. Ломоносова Н.В. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 37. № 6. С. 413.
7. Adamec V. // J. Polym. Sci. B. 1968. V. 6. № 10. P. 687.
8. Yano O., Wada J. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 10. P. 669.
9. Луховицкий В.И., Поликарпов В.В., Лебедева А.М., Лагучева Р.М., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 835.
10. Ганчева Т., Маринова А., Мамеев М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2322.

## Dynamic Mechanical Properties of Oriented Polymer Networks

N. V. Lomonosova

Karpov Institute of Physical Chemistry State Research Center of the Russian Federation, (Obninsk Branch),  
Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia

**Abstract**—For the isotropic and oriented polymer networks prepared via radiation-induced crosslinking of the polymer–oligomer systems based on low-molecular-mass and high-molecular-mass polystyrene and trioxylethylene dimethacrylate, a comparative study of the dynamic mechanical properties was carried out. In the case of isotropic and oriented networks, as molecular mass of polymer is increased, one may observe an increase in both storage modulus and temperature at which storage modulus dramatically decreases. As compared with the isotropic networks, in the case of the oriented networks, the temperature corresponding to the peak of mechanical loss tangent is shifted to lower temperatures by 7 K, independently of the molecular mass and molecular mass distribution of polymer. As orientation is increased, the peak of mechanical losses related to glass transition decreases its intensity and narrows down. In the case of the compositions based on high-molecular-mass polystyrene with a narrow molecular mass distribution, the results of dynamic mechanical tests suggest the development of the oriented network with a higher density of intermolecular cross-linking and a low degree of structural microheterogeneity.