

## ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОСНОВАННЫХ НА 4-АМИНОСТИРОЛЕ, В ПОЛЕ ВЫСОКИХ ЛОКАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

*Раиса ЖИТАРУ\**, *Наталья ПАЛИСТРАНТ\**, *Штефан РОБУ\*\**, *Михай ЕНАКИ\*\*\**, *Никанор БАРБЭ\*\**

*\*Институт прикладной физики АН Молдовы*

*\*\*Молдавский государственный университет*

*\*\*\*Национальный Центр исследования и тестирования материалов  
Технического университета Молдовы*

Изучены изменения механических свойств полимерных композитов на основе аминостерола в процессе длительного хранения при комнатной температуре, а также при введении в матрицу полимера 1-6 масс% перекиси бензоила. Установлено, что в обоих случаях наблюдается повышение прочности исследуемого материала. Предложено объяснение выявленным эффектам.

Обнаружено, что поле напряжений предварительного деформирования полимерного композита сосредоточенной нагрузкой вызывает торможение релаксации пластической деформации: форма и размеры отпечатков индентора длительное время сохраняются без изменения, хотя эти же параметры отпечатков, нанесенных в недеформированной предварительно зоне образца, уменьшаются со временем.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, старение, упрочнение, микротвердость, перекись бензоила.

### PARTICULARITĂȚILE PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR POLIMERICE PE BAZĂ DE 4-AMINOSTIREN ÎN CÂMP DE TENSIUNI LOCALE ÎNALTE

A fost studiată variația proprietăților fizico-mecanice ale compozitelor din polimeri de aminostiren cu un conținut de 1-6 mas% peroxid de benzoil la păstrare îndelungată și la temperatură. S-a constatat că în ambele cazuri se observă o majorare vădită a rezistenței mecanice a materialului polimeric.

S-a observat că în rezultatul acțiunii tensiunilor mecanice se produce frânarea relaxării deformațiilor plastice: forma și dimensiunile indenturii pe suprafața eșantionului se menține timp îndelungat fără schimbări.

**Cuvinte-cheie:** materiale polimerice, 4-aminostiren, câmp de tensiuni înalte, microscop atomic de forță.

### SOME PECULIARITIES OF PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS BASED ON 4-AMINOSTYRENE IN THE FIELD OF HIGH LOCAL STRESSES

The change of mechanical properties of the polymer compositions based on aminostyrene in process of long-term keeping (storage) at room temperature as well as in the case of introduction of the 1-6 wt% of benzoyl peroxide elements as addition into matrix of the polymer compositions was investigated. The essential strengthening of polymer compositions was found.

It was revealed that the field of the stresses of preliminarily deformation formed by concentration load made for the decrease of relaxation rate of residual plastic deformation. While these parameters of indents in non-deformed preliminarily zones of sample are decreased in time.

**Keywords:** polymer compositions, storage, strengthening, microhardness, proxide benzoil.

### Введение

В настоящее время существует большое разнообразие полимерных материалов, различающихся по виду и структуре, способам получения, внешним формам и областям применения. Основным достоинством полимерных материалов являются низкая плотность, возможность их получения с заданным комплексом механических и физических свойств, высокая стойкость к воздействию различных активных сред и др. Однако они имеют и ряд недостатков: значительное термическое расширение и склонность к ползучести под нагрузкой, ограниченная стабильность размеров и формы во времени [1, 2].

Для более эффективного использования полимерных соединений необходимо добиваться улучшения не только оптических и электрических, но и механических их свойств. Для этого следует изучать воздействие различных факторов на эти свойства с целью подбора оптимальных режимов влияния на прочность и пластичность полимеров [3-5]. Улучшение этих характеристик, как правило, способствует повышению стабильности и надежности работы приборов, основанных на полимерах.

Выбором рационального полимерного состава или введением регулирующих добавок некоторые из вышеуказанных свойств можно в определенной мере изменить и улучшить.

Большое значение при этом играют межмолекулярные связи. От внешнего воздействия дополнительно возникают динамические растягивающие напряжения на эти связи, что приближает их к разрывным, а прочность – к разрывной прочности молекулярных связей. Химические реакции, приводящие к изменению молекулярной структуры, сопровождаются образованием межмолекулярных сшивок, пространственно сшитых структур [6-8].

Влияние различных факторов дисперсного наполнителя на прочность полимерных композитов изучено сравнительно мало. Главными размерными факторами наполнителя являются степень наполнения и дисперсность частиц наполнителя [5-8]. Однако четкой зависимости прочности от этих характеристик практически не установлено. Необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Возможность структурных перестроек наблюдается также и с течением времени (структурное или физическое старение) и определяется уровнем молекулярной подвижности, зависящей, в свою очередь, от гибкости и химической активности макромолекул [9]. Тем не менее этот вопрос также слабоизучен.

В связи с отмеченными выше направлениями дефицита исследований, главная цель работы – исследовать влияние длительного хранения (старения) сополимеров на основе 4-аминостирола (АСТ), а также влияние добавок перекиси бензоила (ПБ) на механические свойства полимерного композита.

#### Полимерные материалы

Методом радикальной полимеризации синтезированы и изучены полимерные материалы на основе сополимеров из 4-аминостирола (АСТ), бутилметакрилата (БМА) и стирола (СТ). Состав и характеристики исследованных полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1

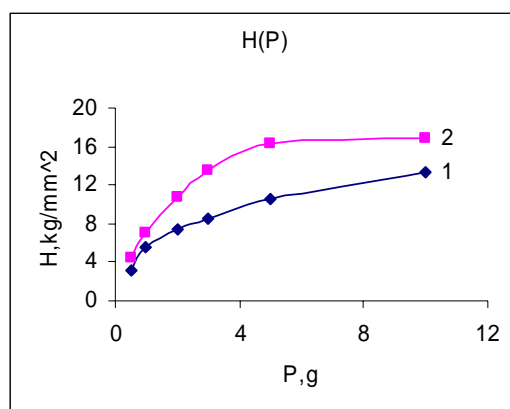
#### Характеристики исследованных полимеров

Номер образца	Состав сополимеров, АСТ: БМА: СТ, мол.%	Температура стеклования, °С	Температура текучести, °С
1	50 : 40 : 10	65-66	97-98
2	30 : 50 : 20	62-63	96-97
3	10 : 50 : 40 + ПБ	56-57	93-95

Количество перекиси бензоила (Peroxide benzoyl, PB), вводимой в качестве добавки в матрицу полимера, варьировалось в пределах 1-6 масс.%. Исследовались, в основном, тонкие пленки полимерных композитов, представленных в таблице 1, толщиной порядка 10-15 мкм. Новые полимерные композиты АСТ:БМА:СТ, содержащие от 0 до 5 масс.% перекиси бензоила, могут успешно использоваться в качестве сред для тиражирования и хранения голографической информации. В зависимости от химического состава и условий обработки, в полимере могут формироваться надмолекулярные структуры различных типов, которые обеспечивают разнообразие физических, в том числе механических свойств [1]. Оценку качества состояния полимера определяют его механические свойства: прочность, эластичность, пластичность и стабильность. В данной работе в качестве параметра, характеризующего механические свойства полимера, использовалась величина микротвердости (Н). Измерения проводились на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. Нагрузка на индентор Виккерса варьировалась в пределах 0,5- 20 граммов [2, 6]. Ошибка при измерении микротвердости не превышала 3% [10].

#### Результаты исследований и их обсуждение

Нами изучена величина микротвердости полимерных материалов как функция внешней силы индентирования (Р), зависимость Н(Р), её стабильность во времени. Для этого исследовалось изменение микротвердости в процессе длительного хранения полимеров при комнатных условиях, т.е. в процессе старения. Для обоих составов (состав 1 и 2 из табл.) зависимость Н(Р) в интервале нагрузок (0,5-10 г) демонстрирует повышение величины микротвердости с ростом внешнего усилия при микроиндентировании (рис.1, кривая 1).



**Рис.1.** Зависимость величины микротвердости от силы внешнего воздействия при микроиндентировании пленок сополимера 1 (табл.1): кривая 1 – до старения, 2 – после 2-х лет хранения.

Данные рис.1 свидетельствуют также о том, что в этом же интервале нагрузок повышение микротвердости полимерных пленок по сравнению с величиной  $H$  исходных образцов наблюдается и в процессе длительного старения: кривая 2 располагается выше кривой 1. Следует отметить, что твердость в обоих случаях в некоторой степени определяется и процентным содержанием элементов, формирующих пленки. Микротвердость выше для состаренных полимерных пленок первого состава (табл.1).

Эффект, выявляемый в процессе длительного хранения, свидетельствует об упрочнении решетки материала и, возможно, связан со степенью ориентации элементов структуры сополимера в процессе старения. Из литературы известно, что в результате уменьшения ориентации и усадки деформированность полимерных материалов возрастает, а прочность снижается [1,2]. В случае самопроизвольного ориентирования и удлинения – деформированность снижается, а прочность возрастает. Очевидно, в нашем случае в процессе длительного хранения имеет место самопроизвольное ориентирование, в результате чего повышается прочность полимерных пленок [11,12]. Можно предположить, что наличие эффекта в процессе длительного хранения определяется модификацией и ориентацией элементов надмолекулярной структуры макромолекул и гибкостью молекулярных цепей, приводящих к повышению сшивания атомов межмолекулярной прослойки.

Повышение микротвердости с ростом внешней нагрузки при индентировании исследуемых полимерных композитов вызвано, скорее всего, более интенсивным возбуждением атомов макромолекул полимера. При этом зарождаются сильные напряжения, которые особенно существенны в прослойках между доменами макромолекул (благодаря их меньшей плотности). Процесс вызывает конформацию макромолекул этих прослоек, усиливающую связь между пачками и доменами, и стимулирует упрочнение сополимера, что согласуется с литературными данными [13,14].

В процессе исследования механических свойств композитов из сополимеров (сополимер 1, табл.1) нами выявлен интересный эффект. На тонких пленках (~12 мкм) исследуемых полимеров наблюдается следующее явление: отпечатки, нанесенные в интервале нагрузок (~0,5-20 г), существенно изменяются в размерах, длина диагоналей отпечатков сокращается либо удлиняется (табл.2). При малых нагрузках имеет место укорачивание длины диагоналей, при больших ( $P > 5$  г), наоборот, – удлинение, при этом возникают и развиваются диагональные трещины (табл.2).

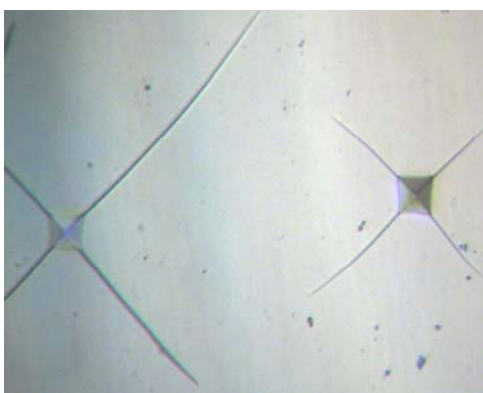
**Таблица 2**

**Эволюция длины диагонали отпечатков при хранении образцов в течение одного часа**

P, г	$d_0$ , $\mu\text{m}$	$d_1$ , $\mu\text{m}$	$\Delta d$ , $\mu\text{m}$	$\Delta d / d$ , %
0,5	17	13,8	-3,2	19-укорачивание диагоналей
2,0	22,4	18,4	-4,0	20-укорачивание
5,0	27,5	24	-3,5	13-укорачивание
10,0	37	49,3	+12,3	30 -удлинение
20,0	52	62,7	+10,7	20 - удлинение

$d_0$  и  $d_1$  – длина диагоналей отпечатков до и после хранения при комнатной температуре соответственно;  $\Delta d = d_1 - d_0$ .

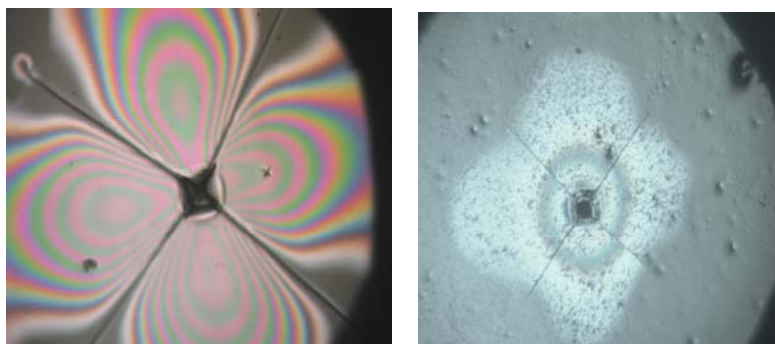
Уменьшение размеров отпечатков при малой нагрузке свидетельствует, очевидно, о релаксации пластической деформации. Известно, что наличие отпечатка – это результат пластической деформации, следовательно, уменьшение или исчезновение отпечатка – это результат релаксации пластической деформации [11-16]. Релаксация упругой деформации для полимеров к этому эффекту отношения не имеет, так как протекает в течение 1-2-х минут после разгрузки. Согласно литературным данным, релаксация пластической деформации при температурах ниже температуры стеклования полимеров возможна и является низкотемпературной релаксацией. Поэтому можно полагать, что уменьшение отпечатка, наблюдаемое в процессе его хранения при комнатной температуре, вызвано низкотемпературной релаксацией. Последнее связано с тем, что комнатная температура ниже температуры стеклования исследуемых композитов (табл.1). Диагональные трещины при индентировании большой нагрузкой вблизи отпечатка и деформированной зоны вокруг него приобретают в процессе хранения крестообразный вид (рис.2 и рис.3). Развитие и величина диагональных трещин свидетельствует о степени хрупкости полимерного материала.



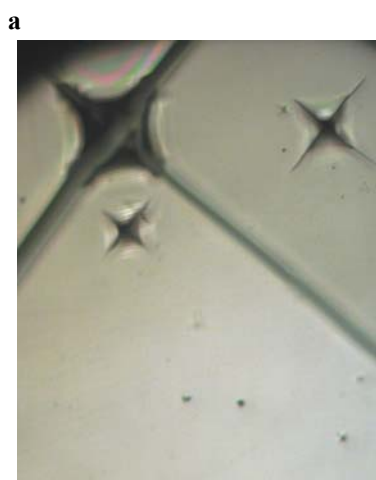
**Рис.2.** Вид диагональных трещин в деформированной области вблизи отпечатка индентора на поверхности полимерной пленки сополимера 4-аминостирола (P=5г, X=200).

Таким образом, показано, что размер и вид отпечатков индентора, нанесенных на поверхности пленок полимерного композита из 4-аминостирола, меняются при длительном хранении. Уменьшение отпечатков отражает упрочнение полимера, а развитие диагональных трещин свидетельствует о степени его хрупкости.

Проведенные исследования позволили выявить не только условия развития, но и условия торможения релаксации пластической деформации. Обнаружено, что отпечатки, соответствующие малым нагрузкам (P~0,5-5г), нанесенные в зоне деформации, сформированной большими внешними усилиями индентирования (нагрузка на индентор ~20 граммов и выше), сохраняют длительное время свой размер и вид. В то время как такого же размера отпечатки, нанесенные вне зоны предварительной деформации, уменьшаются в размерах и спустя некоторое время практически становятся трудноразличимыми. Можно предложить следующее объяснение. Известно, что при микроиндентировании вокруг отпечатков индентора формируется деформированная зона [10]. Распределение напряжений, разрушений и вообще степень деформации в зоне отпечатка определяется типом материала и величиной нагрузки на индентор. Вид деформированной области вокруг отпечатка, нанесенного на поверхность пленки сополимера при большой нагрузке на индентор (~20 г), в некоторой мере отражен на рис.3. Однако следует отметить, что представленная на рис.3 картина распределения напряжений дает приблизительное представление о зоне деформации тонких полимерных пленок при малых усилиях микроиндентирования. Отличие в том, что при больших нагрузках индентирования (20 граммов и выше) значительную роль в распределении напряжений играет влияние подложки (в нашем случае стекло). При малых нагрузках влияние подложки является меньшим либо вообще отсутствует, и картина деформации и напряжений отличается, хотя качественно аналогична. Исходя из приведенного, можно заключить, что предварительное деформирование пленок сополимера из 4-аминостирола сосредоточенной нагрузкой видоизменяет структуру и вызывает зарождение напряжений вокруг отпечатков индентора. Вызванная трансформация структуры, очевидно, способствует торможению релаксации пластической деформации: отпечатки с течением времени сохраняют свою форму и размер, рис.3 и 4. Заметны небольшие отпечатки (5 г и 10 г) в зоне деформации при большой нагрузке (P=50 г). Время отдыха – 2 года, рис.4.

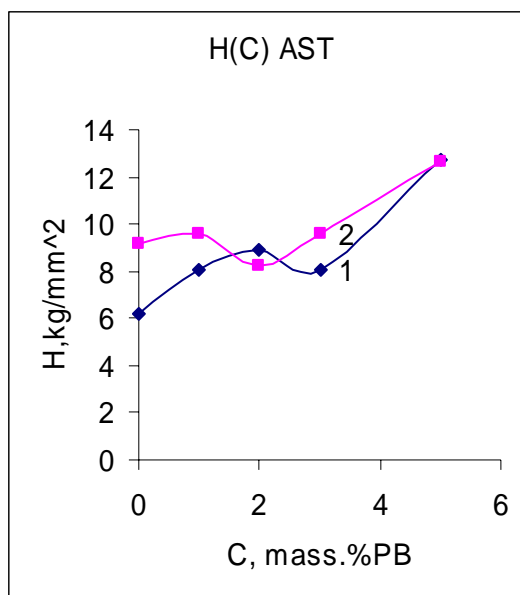


**Рис.3.** Картина распределения напряжений вокруг отпечатка индентора, нанесенного на поверхность полимерного слоя. Нагрузка на индентор (P,г): а – 50; б – 20 (X=300).



**Рис.4.** Вид отпечатков (P= 0,5; 5,0; 10 г), нанесенных в зоне деформации сосредоточенной нагрузкой P=50 г (X=380).

Существенные изменения твердости наблюдаются при введении в качестве добавки в слой сополимеров перекиси бензоила, рис.5.



**Рис.5.** Зависимость микротвердости по вдавливанию (1) и по царапанию (2) полимера аминотирила от концентрации добавки перекиси бензоила (степени наполнения).

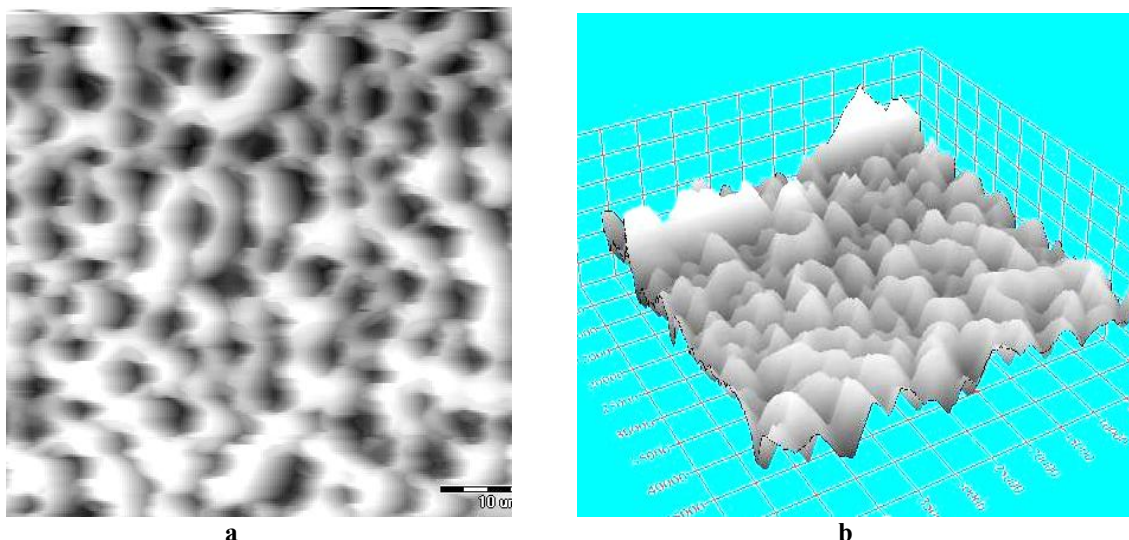
Введение перекиси бензоила повышает величину микротвердости (по царапанию и по вдавливанию), при этом с ростом концентрации частиц добавки микротвердость продолжает повышаться. Однако

хранение образцов при комнатной температуре в течение 2-х лет несколько понижает степень упрочнения, вызванного введением добавки: максимальное упрочнение  $H_1/H_0=2$  ;  $H_2/H_0=1,4$  (где  $H_0$  – микротвердость исходного, нелегированного композита,  $H_1$ -легированного, несостаренного,  $H_2$  – микротвердость композита, легированного и состаренного в процессе хранения).

Наличие выявленного эффекта свидетельствует о том, что структурное состояние полимера с добавкой ПБ не является стабильным: в процессе хранения происходит перераспределение частиц наполнителя в более равновесное и стабильное состояние. Для объяснения результатов влияния перекиси бензоила, как наполнителя, на прочность исследуемого полимера, обратимся к литературным сведениям. В ряде работ установлено, что главными размерными факторами наполнителя являются степень наполнения и дисперсность частиц наполнителя [5]. Оба фактора оказывают существенное влияние на прочность полимерного материала. При этом прочность полимера оказывается чувствительной и к концентрациям напряжений на поверхности границ частиц добавки. Авторы указанных работ считают, что основной причиной повышения прочности являются границы между частицами добавки-наполнителя, связующей матрицей и напряжением. Можно согласиться с предложенным заключением и считать, что основной механизм повышения прочности полимерных композитов на базе стирола АСТ: БМА: СТ с перекисью бензоила в качестве добавки обусловлен суммарной площадью границ наполнителя и величиной напряжений, окружающих эти границы

Для выяснения природы влияния добавок ПБ проведены исследования структуры композитов с помощью рентгеновской дифракции. Данные показали, что образцы представляют собой механическую двухфазную смесь. Наличие границ между фазами, очевидно, и является причиной упрочнения сополимеров, содержащих элементы перекиси бензоила [16,17].

Состояние поверхности пленок сополимеров и распределение частиц добавки в объеме пленок изучали посредством оптической (ХП-101) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Выявлены особенности распределения частиц добавки ПБ в матрице изучаемого композита и оценен их приблизительный размер (~5 мкм), рис.6.



**Рис.6.** Вид поверхности пленки аминостирола, содержащей в качестве добавки частицы перекиси бензоила.

Представленные снимки демонстрируют, что частицы введенных добавок ПБ распределяются по поверхности и объему пленки достаточно равномерно. Видно, что поверхность представляет собой полосчатую структуру, рис.6(b). Приблизительный размер частиц колеблется от 2 до 5 мкм. Увеличение микротвердости полимерного композита с добавками частиц перекиси бензоила вызвано, скорее всего, наличием и состоянием границ между связующим полимером и частицами ПБ, а также увеличением при этом сшивания макромолекул.

**Заключение**

1. Доказано, что по мере роста внешних усилий микроиндентирования сополимеров из 4-аминостирола (тип 1,2,3, табл.1) величина микротвердости повышается. Химический состав сополимеров и композитов с перекисью бензоила не оказывает определяющего влияния на степень их упрочнения при комнатной температуре.

2. Показано, что длительное хранение при комнатной температуре полимерных композитов на основе аминостирола сопровождается повышением твердости этих материалов. Величина микротвердости при этом увеличивается. Предложено объяснение выявленному эффекту, основанное на повышении степени ориентации и химического структурирования элементов композита в процессе длительного хранения.

3. Установлено, что введение добавки перекиси бензоила (1-5 масс%) в матрицу полимерного материала вызывает повышение твердости (упрочнение) композита. Старение таких композитов несколько уменьшает степень упрочнения, что свидетельствует о перераспределении частиц введенной добавки в процессе хранения в более равновесное состояние.

4. Установлено, что предварительное деформирование сосредоточенной нагрузкой (свыше ~20 г) полимерных композитов АСТ:БМА:СТ вызывает торможение релаксации остаточной пластической деформации (представленной в виде отпечатков): отпечатки индентора, сформированные в зоне индентирования высокой нагрузкой, практически сохраняют длительное время форму и размер после разгрузки. При этом в недеформированной предварительно зоне сополимера такие отпечатки (Р~5 г) уменьшают свои размеры и становятся неразличимыми. Следовательно, в последнем случае зона под отпечатком и вблизи него восстанавливается до исходного состояния. В литературе подобное явление известно как "эффект памяти", вызванный релаксацией пластической деформации.

Итак, анализ особенностей свойств сополимеров на основе аминостирола может быть полезным для рекомендации использования их на практике. Учет этих особенностей позволит расширить и уточнить сферу их применения.

**Литература:**

1. Аржанов С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. Надмолекулярная структура аморфных полимеров // Высокомолекулярные соединения, 1973, т.ХУ, №5, с.1154-1166.
2. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Природа деформации неорганических стекол при микроиндентировании // ДАН СССР, 1967, т. 176, №1, с.66.
3. Родин Ю.П. Постоянные магнитные поля и физико-механические свойства полимеров. Обзор // Механика композиционных материалов, 1991, №3, с.490.
4. Шпейзман В.В., Песчанская Н.Н. Многоуровневый характер деформации полимеров // ФТТ, 2011, т.53, вып.6, с.1169.
5. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Прошин А.П. Влияние размерных факторов дисперсного наполнителя на прочность эпоксидных композитов // Механика композиционных материалов, 1982, №6, с.1008.
6. Палистрант Н.А., Бивол В.В., Робу С. В., Смертенко П.А. Механизм деформации новых перспективных полимерных композитов при высоких локальных напряжениях // Физика и техника высоких давлений, 2006, т.16, №4, с.153.
7. Palistrant N.A., Krovets L.A., Gilman A.B., Bivol V.V., Robu S.V., Barba N.A. Study of Physicochemical Properties of Aminostyrene Copolymers Modified by Plasma Treatment // Chimiya Vysokikh Energii, 2009, vol.43, №4, p.324.
8. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. Деформация твердых полимеров в постоянном магнитном поле // ФТТ, 2003, т.45, вып.6, с.1130.
9. Аржаков М.С., Луковкин Т.М., Аржаков С.А. О природе термостимулированной низкотемпературной релаксации деформации полимерных стекол // ДАН, 1999, т.169, р.692.
10. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Механика процессов микроиндентирования. - Кишинев: Штиинца, 1986, с.294.
11. Няпшаев И.А., Акундинов А.В., Возняковский А.П. Атомно-силовая микроскопия супрамолекулярной организации и прочностных свойств ультратонких пленок полисилоксановых блокполимеров // ФТТ, 2011, т.53, вып.9.
12. Веттрегрень В.И., Слуцкер А.И., Кулик В.Б. Напряжения в полимерных кристаллах, вызываемые внутренней молекулярной динамикой // ФТТ, 2009, т.5, вып.1.
13. Слуцкер А.И., Веттрегрень В.И., Поляров В.А. Поликарпов Ю.И. Характеристики элементарных актов в кинетике механических разрушений полимеров // ФТТ, 2007, т.49, №9.

14. Татар А.А. Физико-химия полимеров. - Москва, 1984.
15. Zhitaru R.P., Palistrant N.A., Robu S.V., Mitikov D., Enaki M. Peculiarities of anocomposites of organic Copolymers by the superfine Metal Particles under Ultrasonic Treatment // *Mold. Journ. of Phys. Scie.*, 2011, №2, p.5-12.
16. Perrin F.X. Yanngan Ngugen, Vernet J.J. Mechanism Properties of polyacrylic-hybrids microhardness studies // *Polymer*, 2002, No 43, p.6159-6167.
17. Робу С.В., Житару Р.П., Палистрант Н.А., Рубаник В., Рубаник В.мл., Митьков Д., Мешалкин А., Барба Н. Разработка и исследование нанокомпозитов органических полимеров, содержащих высокодисперсные частицы металлов и подвергнутых ультразвуковой соноризации // *Studia Universitatis. Revistă științifică*. 2009, nr.6, p.283-289.

*Prezentat la 03.10.2012*