

Образование пластинчатой пространственно неоднородной фазы при деформации синдиотактического 1,2 – полибутадиена

Чувывров А.Н.[†], Хамидуллин А.Р.[‡]

[†]ChuvyrovAN@bashedu.ru; [‡]aidar_kh_r@mail.ru

Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, 450074 Уфа

Formation of lamellar spatially non-uniform phase during deformation of Syndiotactic 1,2 – Polybutadiene

A.N. Chuvyrov, A.R. Khamidullin

Bashkortostan State University, Zaki Validi St. 32, 450074 Ufa

В настоящей работе впервые сообщается о возникновении при деформации пленок частично кристаллического полимера пластинчатых спиральных пространственно упорядоченных структур, накопление которых сопровождается потерей прозрачности образца. На примере полотен синдиотактического 1,2 – полибутадиена методами полюсных фигур изучены основные параметры и физико-механические свойства новых структур.

Ключевые слова: синдиотактический 1,2 – полибутадиен, фаза молока.

In the present work, for the first time, it is reported on the occurrence of partially crystalline polymer with the lamellar spiral spatially ordered structures during deformation of films. Accumulation of the crystalline polymer is accompanied by the loss of transparency of the sample. Using the films of syndiotactic 1,2 – polybutadiene as an example, the key parameters and the physical and mechanical properties of the new structures are investigated by the methods of pole figures.

Keywords: Syndiotactic 1,2 – Polybutadiene, milk phase.

В [1,2] впервые сообщалось о получении и необычных физико-механических свойствах частично кристаллических полимеров класса полибутадиенов, подвергнутых интенсивной пластической деформации. В них напряжение деформации σ – удлинение ε связаны соотношением $\sigma \sim \varepsilon^2$. В настоящей работе проведены исследования кристалличности и кристаллографической ориентации термопластичного эластопласта – синдиотактического 1,2 – полибутадиена (СПБ) марки RB 830 (JSR Corp., Япония) методом полюсных фигур.

Среднечисловая молекулярная масса полимера $M_n = 1,2 \cdot 10^5$, содержание 1,2 звеньев до 90%, синдиотактичность 80-90% и степень кристалличности около 30%. Образцы готовились в виде стандартных двухсторонних лопаток с рабочей частью $2,5 \times 10$ мм и толщиной $1,0 \pm 0,2$ мм (в соответствии с размерами II типа ГОСТ 270-75). Лопатки вырубались из полимерного полотна, полученного трехступенчатым каландрованием при температуре 140°C , или из полотен, подвергнутого деформации до $\sim 750\%$ (до полного побеления). Одноосное растяжение лопаток проводили на испытательной машине «ZM-40» (Германия) с постоянной скоростью $6,7 \times 10^{-3}$ м/с

при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Рентгеновский анализ образцов осуществлялся на многоцелевом дифрактометре ДРОН-3 с автоматизированной текстурной приставкой «Буревестник» (Россия), позволяющей регистрировать полюсные фигуры в автоматическом режиме и измерять при деформации σ_{xx} вдоль оси Ox изменение ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} . Для изучения полюсных фигур полотна в деформированном состоянии были разработаны специальные держатели, фиксирующие образец при необходимом значении степени деформации. Размеры кристаллитов определялись по формуле Шеррера [3]. Строение и морфология полотен полимера изучались с использованием поляризационно-оптического микроскопа «AxioLabPol» (Карл Цейсс, Германия).

Деформационная кривая исходного образца СПБ в виде зависимости напряжения от удлинения (σ – ε) является типичной для этого класса полимеров [4]: предел текучести ~ 8 МПа, предел прочности 21 МПа. Выше предела текучести ($\varepsilon > 100\%$) клубки макромолекул начинают разворачиваться и вытягиваться, образуя анизотропную текстуру. В зоне точки D , соответствующей деформации 500-650%, образец теряет прозрачность и окрашивается

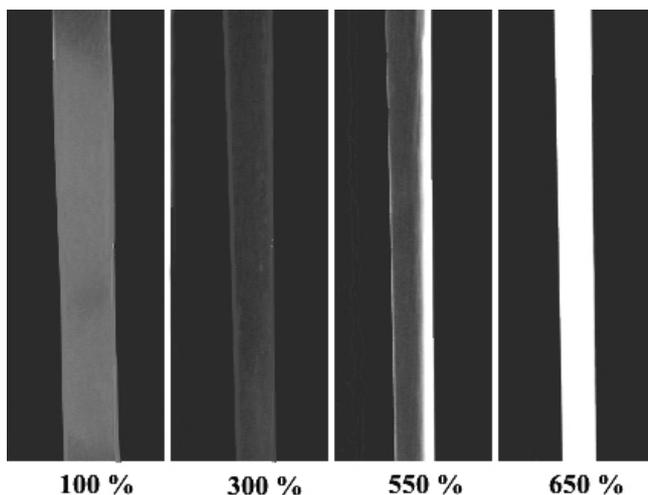


Рис. 1. Образование «milk phase» – микрофотографии лопаток на различных этапах деформации – 100%, 300%, 550% и 650%.

в молочный цвет, что соответствует формированию при деформации новой структуры, названной «milk phase» (*mph*) [1]. Процесс образования новой структуры показан на рис. 1. Важным является то, что данный структурный переход не оказывает какого-либо влияния на режим дальнейшей деформации, а образующая структура и цвет образца сохраняются при сбросе напряжения. Если же образец, находящийся в состоянии *mph*, отжечь при температуре 60-80°C или приложить поперек образца одноосное давление (12-15 МПа), то он возвращается в исходное состояние и становится прозрачным.

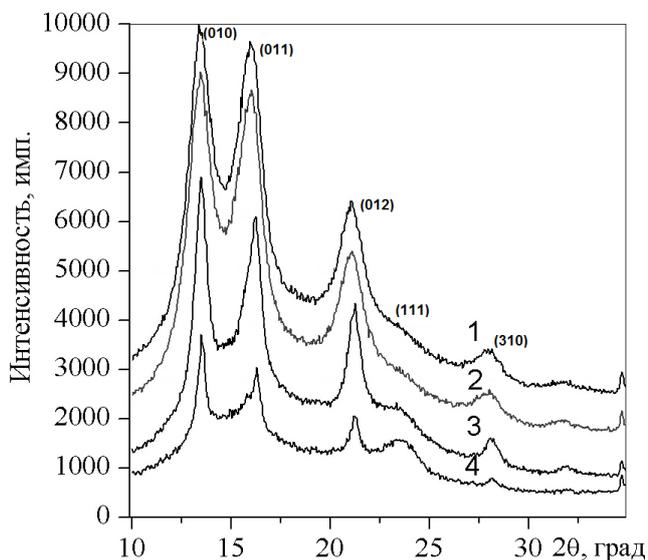


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы RB830: 1 – исходная лопатка, 2 – лопатка после деформации ~600 %, 3 – образец 2 после дополнительного приложения гидростатического давления в 12-13 МПа, 4 – образец 2 после отжига при $T=81^\circ\text{C}$.

Деформационная кривая образца в состоянии *mph* не является типичной для упорядоченных полимеров. В координатах $\sigma^{1/2} \sim \epsilon$ она описывается прямой линией. Таким образом, σ растет незначительно при относительно малых деформациях. При снятии напряжения наблюдается небольшой гистерезис, но возникшие деформации

сбрасываются без отсутствия крепа и образец полностью восстанавливает свою форму, что указывает на отсутствие запаздывающего течения макромолекул, фазовых переходов типа клубок-глобул и характеризует *mph* как достаточно механически устойчивую к действию нагрузки.

Рассмотрим превращение структуры СПБ при деформации на основе анализа рентгенодифракционных данных. Типичная рентгенограмма исходного СПБ с указанием индексов основных рефлексов и ее трансформация при деформации образцов приведена на рис. 2. Из нее следует, что степень кристалличности исследуемого полимера в исходных полотнах составляет около 22 %. Нанокристаллы образованы сегментами плоской зигзагообразной формы с периодом идентичности по оси $c = 0,51$ нм. Цепи молекул упакованы в орторомбическую ячейку с параметрами: $a = 1,1$ нм и $b = 0,622$ нм, что хорошо согласуется с известными данными [5-6]. Средние размеры кристаллитов в плоскости ab определены из ширины дифракционных рефлексов (010) и (210) и составляют 28×28 нм. Размеры нанокристаллов вдоль направления c оценены из ширины четвертого интенсивного рефлекса (111)/(201) и имеют величину 15-20 нм. При деформации в момент формирования *mph* происходит заметное уменьшение размеров кристаллитов в плоскости ab до $\sim 17 \times 17$ нм, размер же нанокристаллов (сегмента) вдоль оси c уменьшается до величин, сравнимых с параметрами элементарной ячейки в этом направлении, и поэтому рефлексы, отвечающие периодичности вдоль направления c , прежде всего (111)/(201), размываются и не регистрируются на рентгенограммах.

Полюсные фигуры для исходного образца и после его отжига, а также в деформированном состоянии (~ 500 % и ~600 %, *mph*) полотна приведены на рис. 3. Интенсивность на этих картинках (в шкале серости) для различных отражений характеризует распределение плотности нормалей H_{hkl} данных кристаллографических плоскостей hkl на сфере в обратном пространстве.

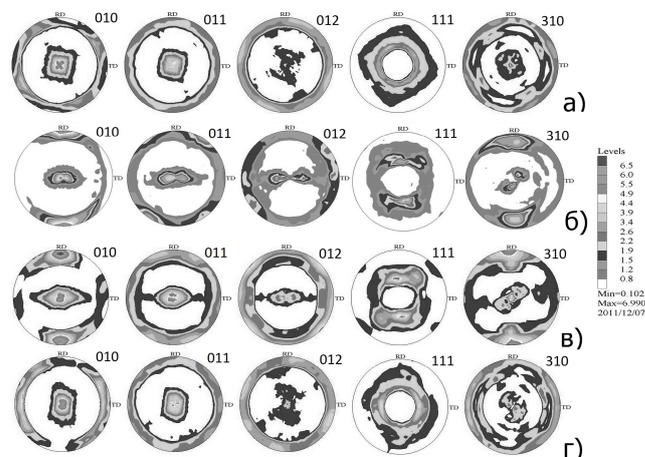


Рис. 3. Полюсные фигуры (010), (011), (012), (111), (310) кристаллографических плоскостей 1,2-СПБ, определенные для каландрированных образцов при различных степенях деформации. а) исходный образец 1,2-СПБ; б) образец после отжига при температуре 81°C; в) деформированный образец, степень деформации 500 %; г) образец деформирован до состояния *mph* (650 %).

Рассмотрим трансформы полюсных фигур. На рис. 3а приведены полюсные фигуры исходных пленок полимеров после каландрования – направление каландрования – вертикальное. Они соответствуют типичной текстуре (осадки), организованной ориентированными нанокристаллами с размерами, указанными выше и изотропной, не ориентированной, фазами полимера. Особенно важен центр картины, типичный для пластинчатых нанокристаллов с симметрией D_{2h} и представляющих двойную розетку, соответствующую дифракции для пластинчатых кристаллов. Причем, форма центрального полюса при $\rho = 0$ (ρ – полярное расстояние, отсчитываемое по любому направлению от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс)), имеющего форму розетки, определяется ориентацией нанокристаллов вдоль и перпендикулярно каландрованию полотна. Ореол вокруг розетки определяется разориентацией нанокристаллов, а интенсивность H_{hkl} – параметром порядка.

При приближении к переходу в $m\overline{1}h$ нанокристаллы ориентируются вдоль направления действия σ (рис. 3в): происходит ориентация (25%) нанокристаллов в направлении $\langle 100 \rangle$ и плоскости ZOY . В точке перехода в $m\overline{1}h$ происходит образование структур с одной зеркально-поворотной симметрией вдоль оси OZ , что следует из распределения типа «янь-инь» полюсных фигур. Из серии фрагментов полюсных фигур рис. 3в (2,3,4,5) при $\rho = +90^\circ, -90^\circ$ следует, что огранки нанокристаллов определяются преимущественно двумя простыми формами в виде параллелепипедов, с осями перпендикулярными друг другу. При температурах выше 81°C спирально винтовые структуры возвращаются в исходное состояние, приведенное на рис. 3б.

Но из этих результатов не ясно поведение системы ориентированных кристаллов. С одной стороны возможно формирование структур в виде фибрилл с диаметром одного кристалла $\sim 12,0$ нм и закруткой $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ вдоль оси фибриллы. Образующиеся фибриллы должны укладываться в плоскости XOY . Другой механизм – образование пространственных супервист структур с бесконечными пластинками толщиной $\sim 12,0$ нм в плоскости ZOY .

Авторы благодарят Ситдикова В.Д. и Лебедева Ю.А. за проведение рентгенодифракционных экспериментов. Работа выполнена при поддержке Академии наук Республики Башкортостан (грант 3.5.2–2011).

Литература

1. A.N. Chuvyrov, R.R. Kinzyabulатов, Yu.A. Lebedev. Doklady Akademii Nauk **437**(5), 659 (2011) (in Russian) [А.Н. Чувывров, Р.Р. Кинзябулатов, Ю.А. Лебедев. Доклады Академии Наук. Физическая химия. **437**(5), 659 (2011)].
2. A.N. Chuvyrov, R.R. Kinzyabulатов, Yu.A. Lebedev. New rubbers on a basis 1,2-SPB. New materials and nanotechnologies. М. – 2010. т.18, с.56.
3. A.I. Kitaigorodsky. X-ray structure the analysis small-crystalline and amorphous bodies. М. - L.: GITTL (1952) 588с.
4. K.B. Anil, L.S. Howard. Handbook of elastomers. New York: Marcel Dekker, Inc. (2000) 944p.
5. G. Natta, P. Corradini. J. Polymer Sci. **20**, 251 (1956).
6. Y. Chen, D. Yang, Y. Hu, X. Zhang. Cryst. Growth Des. **4**(1) 117 (2004).