

УДК 539

**НОВЫЙ ЭЛАСТИЧНЫЙ МАТЕРИАЛ:  
ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР –  
СИНДИОТАКТИЧЕСКИЙ 1,2 - ПОЛИБУТАДИЕН**

Саяпова Р.Г.<sup>1</sup>, Чувывров А.Н.<sup>2</sup>, Хамидуллин А.Р.<sup>2</sup>, Куватов З.Х.<sup>2</sup>, Лебедев Ю.А.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, г. Уфа

<sup>3</sup> Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа

e-mail: aidar\_kh\_r@mail.ru

***Аннотация.** Приведены результаты изучения ряда свойств исходного и деформированного нового полимера. При деформации данного полимера критически наступает состояние сильного рассеяния света. Показано, что воздействие на образцы УФ излучения приводит к уменьшению предела прочности и увеличению модуля упругости полимера. При облучении УФ светом напряженность поля пробоя у деформированного материала возрастает, а у исходного — уменьшается. Приводится качественная интерпретация свойств исследованного полимера.*

***Ключевые слова:** частично-кристаллический полимер, термоэластопласт, синдиотактический 1,2 – полибутадиев; «фаза молока» ( $trh$ ), деформационная кривая, дифференциальная сканирующая калориметрия, атомно-силовая микроскопия, УФ-облучение, электрическая прочность.*

Поиск новых материалов для нефтегазовой промышленности остается актуальным на сегодняшний день. Интерес вызван стремлением снизить стоимость нефтепродуктов путем внедрения более дешевых, но отвечающих более жестким требованиям эксплуатации материалов в технике переработки и транспортировки. Традиционно применяемые материалы теряют свою конкурентоспособность в силу развития новых технологий, техники и материалов. К ним выдвигается ряд все более жестких требований по механической прочности, электрическим характеристикам, инертности к нефтепродукту и газам, безопасности и т.д.

В последние годы интенсивно развивается производство и применение новых термоэластопластов – полимеров, способных в условиях эксплуатации, подобно вулканизированным каучукам, к большим обратимым деформациям и при повышенных температурах к проявлению свойства термопластов.

С экономической точки зрения важным преимуществом производства термоэластопластов вместо резины является отсутствие в технологической схеме

операций подготовительного производства и стадий вулканизации. Поэтому одним из основных направлений применения термопластов является использование их вместо резины для производства изделий различного назначения.

Наиболее интересными эластичными материалами для нефтегазовой промышленности, обладающими комплексом ценных свойств и отвечающими жестким требованиям эксплуатации, являются новые частично-кристаллические полимеры. Представителем данного класса полимеров является типичный термопластичный эластомер – синдиотактический 1,2 - полибутадиен (1,2 - СПБ), впервые полученный японским ученым Дж. Наттой в 1955 году [1]. Благодаря своему стереорегулярному строению 1,2-СПБ обладает ценными физико-механическими и химическими свойствами.

Объектом исследований в данной работе был вышеуказанный полимер марки RB830, производства компании JSR (Япония). Среднечисловая молекулярная масса полимера  $M_n = 1,2 \cdot 10^5$ , содержание в макромолекуле 1,2 – звеньев равнялось 93%, при степени синдиотактичности 80-90%. Данный полимер представляет собой бинарный раствор или композицию аморфной фазы и нанокристаллов. Содержание кристаллической фазы составляет не менее 30%. Заметим, что степень кристалличности данного вещества зависит от стереорегулярности (чередования) виниловых групп в макромолекуле – с увеличением стереорегулярности, степень кристалличности повышается и может достичь 40%. Стеклование материала наступает при 35°C, температура плавления равняется 105°C.

Образцы для испытаний на деформацию готовились в виде стандартных двухсторонних лопаток с рабочей частью  $25,0 \times 4,0$  мм и толщиной  $1,0 \pm 0,2$  мм (в соответствии с размерами III типа ГОСТ 270-75). Лопатки вырубались из полимерного полотна, полученного путем термического трехступенчатого каландрования при температуре 140°C и из полотен, подвергнутых деформации до 750%. Одноосное растяжение лопаток проводили на испытательной машине «ZM-40» (Германия) с постоянной скоростью  $6,7 \times 10^{-5}$  м/с при температуре  $20,0 \pm 0,2$ °C.

На рис. 1 приведены деформационные кривые для исследованных и ряда других полимеров, в виде зависимости напряжения  $\sigma$  от относительного удлинения  $\varepsilon$ .

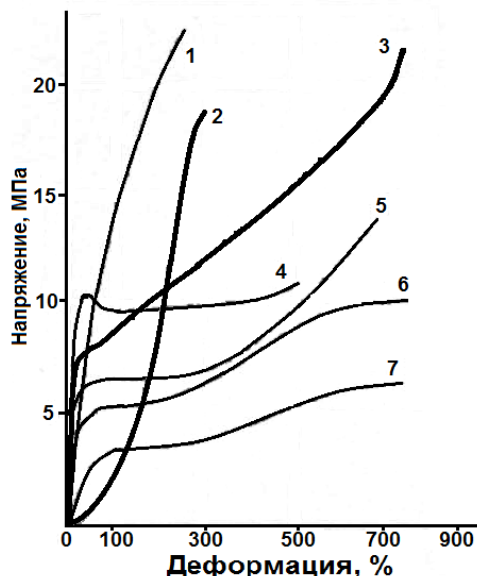


Рис. 1. Деформационные кривые для различных полимеров:  
 1) мягкий поливинилхлорид (пластификатор 50 массовых частей);  
 2) JSR RB830 (1,2-СПБ) в состоянии *mph*;  
 3) JSR RB830 (1,2-СПБ);  
 4) полиэтилен низкой плотности (ПТР=4г/10 мин);  
 5) этиленвинилацетатный сополимер (винилацетат 12%);  
 6) JSR RB 800;  
 7) JSR RB 810

Как видно, график зависимости  $\sigma(\epsilon)$  для исходного (недеформированного) образца синдиотактического 1,2 – полибутадиена является типичным для класса термоэластопластов. Предел текучести 1,2 – СПБ составляет примерно 8 МПа. Выше предела текучести ( $\epsilon > 100\%$ ), по-видимому, клубки макромолекул начинают разворачиваться и вытягиваться, образуя анизотропную сетку.

Наряду с этим 1,2 – СПБ проявляет и уникальное свойство. При деформации до 600-650%, образец резко переходит в новую термодинамически равновесную фазу. Переход сопровождается изменением оптических свойств полимера. Он приобретает сильное светорассеивающее свойство, в результате, теряет прозрачность. Измерения с помощью фотоэлектрического фотометра постоянного излучения ФПЧ УХЛ.4 показали, что коэффициент светопропускания образца понижается от 61 до 25%. В этом состоянии полимер выглядит молочно-белым, отсюда, данная фаза называется «milk phase» (*mph*) [2]. Примечательно, что указанный структурный переход не проявляется заметным образом на деформационных кривых. Деформационная кривая образца в состоянии «milk phase» приведена на рис.1 (кривая 2). Результаты деформации в координатах  $\sigma = \epsilon^2$  достаточно хорошо укладываются на прямой линии, что означает значительный рост  $\sigma$  при относительно малых деформациях. При снятии напряжения наблюдается небольшой гистерезис, но возникшие деформации быстро исчезают и образец полностью восстанавливает свою форму.

Результат указывает на отсутствие течения макромолекул и характеризует (*mph*), как достаточно устойчивую среду к действию нагрузки. Вторичная деформация проходит по той же кривой, что и первая. Установлено, что при снятии деформации, образовавшаяся фаза с сильным рассеянием света сохраняется в неизменном виде, если нет внешних воздействий. Однако, если образец, находящийся в состоянии (*mph*), нагреть до температуры 80-120°C или без нагревания подвергнуть действию давления в 12-15 МПа, то он возвращается в исходное состояние и снова становится прозрачным.

Испытания на разрыв исследуемого наноматериала показали, что предел прочности составляет ~19 МПа. Как известно, механизм разрушения принято связывать с образованием трещин и подобных неоднородностей [4]. Образование видимых неоднородностей могут быть вызваны внутренними микрон неоднородностями, но их рождение происходит при деформации  $\epsilon < 100\%$ . В случае (*mph*) поведение материала совершенно специфичное. Методами атомно-силовой микроскопии [5] выявлено отсутствие всяческих поверхностно-структурных новообразований, что показано на рис. 2.

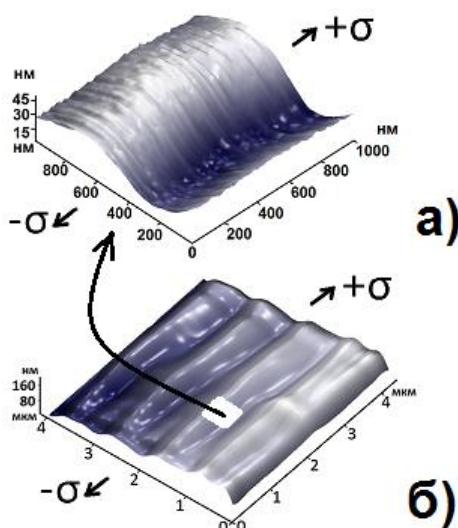


Рис. 2. Изображение поверхности полимера в состоянии (*mph*), полученное методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме сканирования: а) киральная фаза; б) вторичная текстура (+ $\sigma$ , - $\sigma$  – направление растяжения)

Поверхностно-структурные исследования велись на базе атомно-силового микроскопа Solver PRO-M. Установлено, что на разрушение полимера при деформации влияет УФ - облучение. В этом случае наблюдается появление трещин и подобных неоднородностей, которые снижают прочностные характеристики материала. Отметим, что предварительное воздействие на образцы УФ - излучения приводит к постепенному уменьшению предела их механической прочности и увеличению модулей упругости полимера. Это объясняется интенсивным сшиванием молекул, увеличением молекулярной массы. В частности, за 40 минут облучения, 1,2-СПБ становится заметно более жёстким,

при этом на поверхности образуется множество трещин и разрывов. Кроме того, при деформации образцов после предварительного УФ - облучения наблюдается значительное увеличение оптической анизотропии. Например, после облучения в течение 20 мин анизотропность пленки увеличивается почти в 10 раз.

Электрическая прочность полимерных пленок определялась прибором МВ-002. Результаты измерения электрической прочности приведены в табл. 1.

Таблица 1. Электрический пробой синдиотактического 1,2 – полибутадиена

№ пп.	Название образца	Толщина образца (мкм)	Напряженность электрического пробоя (В/м)
1.	1,2–СПБ в состоянии «milk phase»	500	$0,96 \cdot 10^7$
2.	исходный 1,2–СПБ	800	$1,14 \cdot 10^7$
3.	1,2–СПБ в состоянии «milk phase» после УФ-облучения	400	$3,30 \cdot 10^7$
4.	исходный 1,2–СПБ после УФ-облучения	500	$0,80 \cdot 10^7$

Как следует из табл.1, напряжение пробоя возрастает, если 1,2– СПБ в состоянии «milk phase» подвергнуть УФ-облучению. УФ - облучение исходного 1,2–СПБ, напротив, уменьшает напряжение пробоя. При деформации образцов после предварительного УФ облучения наблюдается значительное увеличение их оптической анизотропии. Например, после облучения в течение 20 мин, она увеличивается в 10 раз. По-видимому, превращение в полимере световой энергии в тепловую, делает более лёгким перемещение и переориентацию макромолекул вдоль направления растяжения. Именно внутренняя структура определяет формирование треков пробоя, но только в фазе (*mph*) наблюдаются треки пробоя, соответствующие внутренней структуре материала [3]. Изображения каналов пробоя двух полимеров, видимые в электронный микроскоп, приведены на рис. 3. Видно, что в случае исходного 1,2-СПБ канал пробоя имеет вид прямой линии. У полимера 1,2-СПБ в состоянии (*mph*) после УФ-облучения форма канала имеет вид расходящихся линий.

Результат указывает скорее на тепловую природу пробоя, так как типичным признаком тепловой формы пробоя является экспоненциальное уменьшение пробивного напряжения за счет потерь и роста температуры и независимость напряженности поля от толщины образца. Напряженность пробоя не зависит от механических свойств полимера, как при электрическом пробое и не зависит от содержания ионов  $I_3^-$ , как в электрохимическом пробое. Видно, что при облучении УФ светом напряженность поля пробоя 1,2-СПБ в состоянии (*mph*) возрастает, а у исходного 1,2-СПБ напряженность пробоя уменьшается. Предварительное воздействие на образцы УФ излучения приводит к постепенному уменьшению предела прочности и увеличению модуля упругости полимера [3].

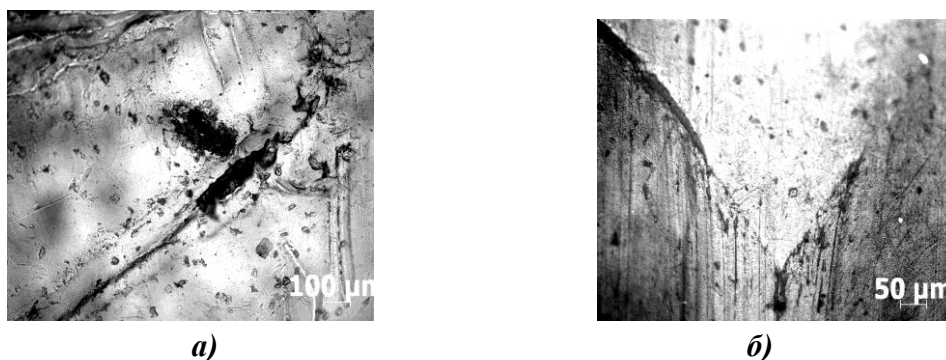


Рис. 3. Каналы электрического пробоя: а) исходный 1,2-СПБ; б) 1,2 – СПБ в состоянии (*mph*) фазы с одновременным УФ – облучением

Явление объясняется интенсивным сшиванием молекул, на это указывает то, что молекулярная масса образцов быстро увеличивается. Например, за 40 минут облучения 1,2-СПБ становится более жёстким в 1,5 раза, и разрыв происходит гораздо быстрее. Можно сказать, что при облучении УФ, из-за боковой сшивки соседних макромолекул, электрическая прочность возрастает.

Процесс электрического разрушения полимеров связан с их диэлектрическими свойствами, в частности, с величиной диэлектрических потерь (диэлектрические характеристики образцов были изучены методом Q-метрии с использованием прибора VM900). Пробой происходит по следующему механизму: плавление, разогрев, разрушение молекул за счет тепла. При этом кристалличность неважна, а важна только молекулярная масса полимера, которая и определяет скорость его разрушения. При УФ облучении полимер сшивается, что приводит к размытию точки плавления. Как результат – возрастание его электрической прочности.

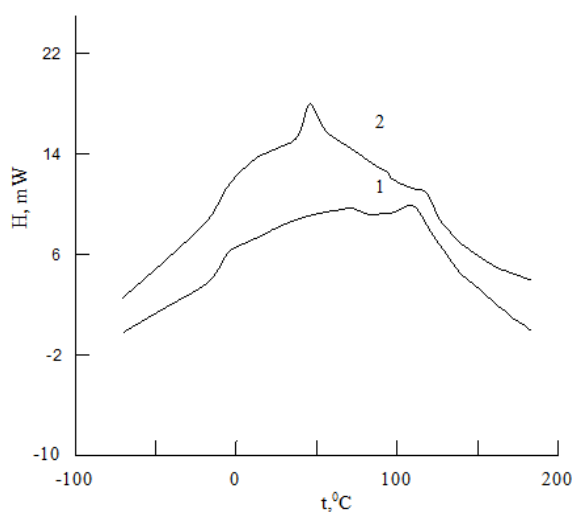


Рис. 4. Калориметрические исследования синдиотактического 1,2 – полибутадиена: 1) исходный полимер; 2) полимер в состоянии (*mph*)

Результаты исследования тепловых свойств полимера приведены на рис. 4. Видно, что выше 45 °С тепловые свойства 1,2 – СПБ в исходной и (*mph*) фазах сходные. Отсюда следует ожидать, что при тепловом пробое выше 49 °С действие поля на полимер в его различных фазах также будет однотипным.

Как сообщалось ранее [2], при деформации RB 830 обнаружено исчезновение периода по кристаллографическому направлению *c* решетки, что объясняется уменьшением длины сегмента в складчатом нанокристалле. Можно предположить образование при этом двумерных кристаллов и повышение степени кристалличности до 33%. В этом случае возможно образование последовательно еще двух фаз: слоистой с периодом длины нанокристалла и складчатой.

Таким образом, синдиотактический 1,2 – полибутадиен обладает рядом перспективных для применения свойств. Некоторые из этих свойств характерны только для этого полимера. Например, фазовый переход при деформации растяжения с образованием гипер-светорассеивающей фазы и сохранение стабильности новой фазы после снятия механического напряжения.

### Литература

1. Natta G., Corradini P. The structure of crystalline 1.2-polybutadiene and of other syndiotactic polymers // J. Polymer Sci. 1956. V.20. P. 251-266.
2. Чувывров А.Н., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. Образование опалесцирующей фазы при деформации синдиотактического полибутадиена-1,2 // Докл. РАН. 2011. Т. 437, № 5. С. 659–662.
3. Технология получения новых модификаций синдиотактического 1,2-полибутадиена и их электрические свойства/ Чувывров А.Н. и др. // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. Вып.12. 2011. №39. С.35-41.
4. R.P. Kambour. Stress-Strain Behavior of the Craze. // Polymer engineering and science. 1968. V.8, №4. P.281-289.
5. C3M Solver PRO. Руководство пользователя. М.: NT-MDT, 2010. 156 с.

**NEW ELASTIC MATERIAL: PARTIALLY-CRYSTAL POLYMER –  
SYNDIOTACTIC 1,2 - POLYBUTADIENE**

Sajapova R. G.<sup>1</sup>, Chuvyrov A.N.<sup>2</sup>, Khamidullin A.R.<sup>2</sup>, Kuvatov Z.Kh.<sup>2</sup>, Lebedev Ju.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Ufa State Petroleum Technical University, Ufa*

<sup>2</sup> *Bashkir State University, Ufa*

<sup>3</sup> *Institute of Molecule and Crystal Physics,  
Ufa Research Center of Russian Academy of Sciences, Ufa  
e-mail: aidar\_kh\_r@mail.ru*

**Abstract.** *The article describes the results of the study of the properties of the source and strain of a new polymer. The polymer deformation condition comes a strong critical scattering of light. It's showed, that exposure to samples of UV radiation causes a decrease in tensile strength and elastic modulus of the polymer. When irradiated by UV light, a breakdown field strength of the deformed material increases, and of the initial — decreases. A qualitative interpretation of the considered properties of a polymer provides.*

**Keywords:** *semi-crystal polymer, thermoelastic plasticity, syndiotactic 1,2 – polybutadiene; «a milk phase» (mph), a deformation curve, differential scanning calorimeters, atom-forse microscopy, UV-irradiation, electric strength.*

**References**

1. Natta G., Corradini P. The structure of crystalline 1.2-polybutadiene and of other syndyotactic polymers // J. Polymer Sci. 1956. V.20. P. 251–266.
2. Chuvyrov AN Kinzyabulатов RR, Yu.A. Lebedev Education opalescent phase during deformation of syndiotactic polybutadiene-1, 2 // Dokl. RAS. 2011. T. 437, № 5. Pp. 659–662.
3. Technology for producing new versions of syndiotactic 1,2-polybutadiene, and their electrical properties / AN Chuvyrov etc. // Bulletin of the Chelyabinsk State University. Physics. Vyp.12. 2011. Number 39. P.35–41.
4. R.P. Kambour. Stress-Strain Behavior of the Craze. // Polymer engineering and science. 1968. V.8, № 4. P.281–289.
5. SPM Solver PRO. User Guide. M: NT-MDT, 2010. 156.