

PACS: 62.20.-x

Н.А. Палистрант<sup>1</sup>, В.В. Бивол<sup>1</sup>, С.В. Робу<sup>1</sup>, П.С. Смертенко<sup>2</sup>

## МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ 4-АМИНОСТИРОЛА ПРИ ВЫСОКИХ ЛОКАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ

<sup>1</sup>Институт прикладной физики Академии наук Молдовы  
ул. Академией, 5, г. Кишинэу, МД-2028, Молдова  
E-mail: natpal@phys.asm.md

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников НАН Украины  
проспект Науки, 115, г. Киев, 03028, Украина  
E-mail: smertenko@isp.kiev.ua

*Методом радикальной полимеризации получены новые полимерные сшивающиеся слои на основе 4-аминостирола (стирол : бутилметакрилат : аминостирол (ST : BMA : AST)). Изучены механические свойства соединений, а также форма и структура отпечатков индентора. Установлено, что влияние химического состава и добавок (СН<sub>3</sub>) на микротвердость является существенным, а отпечатки индентора остаются пластичными вплоть до больших нагрузок (200 г). Высказана гипотеза о возможном механизме деформирования новых полимерных композитов при действии высоких локальных напряжений.*

### Введение

В настоящее время большое внимание уделяется полимерным пленкам, так как они обладают уникальными физическими и химическими свойствами и находят широкое практическое применение. Новые полимерные композиты ST : BMA : AST, полученные нами методом радикальной полимеризации, успешно могут использоваться в качестве сред для тиражирования и хранения голографической информации (голографических копий) [1,2]. В зависимости от условий обработки в полимере определенного химического строения могут формироваться надмолекулярные структуры различных типов, которые обеспечивают разнообразные комплексы физических свойств. Отсюда существует много возможностей для вариации последних, и именно в этом своеобразии заключается главная особенность кристаллических полимеров.

Очень важной группой являются механические свойства полимерных материалов. Поэтому вполне естественно, что оценку состояния полимера чаще всего производят путем изучения его деформации. В работах по изучению меха-

нических свойств, выполненных на разнообразных полимерных соединениях, показано, что микротвердость – это структурно-чувствительный параметр, а индентирование – действенный инструмент для понимания физических процессов, происходящих в материале [3–5]. Однако ввиду огромного разнообразия полимерных материалов и сложности протекания физических процессов имеющихся в литературе данных, особенно для аминостирольных материалов, явно недостаточно. В связи с этим в настоящей работе поставлена цель – изучить влияние химического состава и разнообразных добавок на механические свойства аминостирольных полимерных слоев. Особое внимание уделялось пониманию физики процессов, протекающих при действии сосредоточенной нагрузки. На основании полученных данных предложен особый механизм деформации, связанный с изменением конформационного набора макромолекул.

### Приготовление образцов и методика эксперимента

Исследовали механические свойства новых полимерных композитов ST : BMA : AST, полученных методом радикальной полимеризации, а также влияние добавок (CHI<sub>3</sub>). Краткая характеристика изученных композитов дана в таблице. Радикальная полимеризация является типичной цепной реакцией. Анализ показывает, что свободные радикалы присутствуют в реакционной среде от начала до конца процесса полимеризации [6].

Таблица

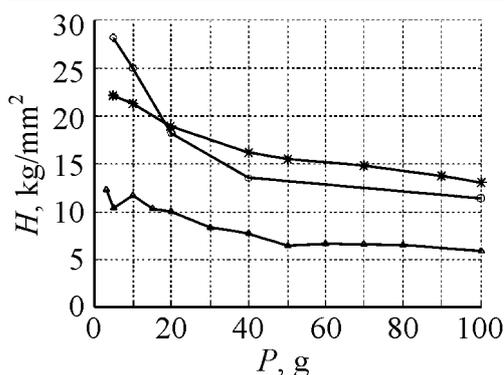
Характеристика полимерных композитов на основе аминостирола

Номер группы	Химический состав композита	Обозначение образца	Процентное содержание, mol%
1.	Стирол : бутилметакрилат : аминостирол	ST : BMA : AST	40 : 50 : 10
2.	Стирол : бутилметакрилат : аминостирол	ST : BMA : AST	30 : 50 : 20
3.	Стирол : бутилметакрилат : аминостирол + йод	ST : BMA : AST + CHI <sub>3</sub>	30 : 50 : 20 + 10

Полимерные композиты деформировали сосредоточенной нагрузкой на приборе ПМТ-3, в качестве индентора использовали пирамиду Виккерса. Исследовали зависимости микротвердости  $H$  от нагрузки на индентор  $P$ . Микротвердость определяли по стандартным формулам [7]. Ошибка измерений  $H$  составляла 3%. Нагрузку изменяли в широком интервале от 0.01 до 2 Н. Для обработки полученных результатов применяли дифференциальный подход. Для этого была создана специальная программа, позволяющая определить параметр  $\alpha = dH/dP$ . Форму и структуру отпечатков изучали посредством атомной, сканирующей и оптической микроскопии.

### Результаты и обсуждение

Зависимости микротвердости от нагрузки для исследуемых полимерных композитов на основе стирола приведены на рис. 1. Видно, что ход кривых

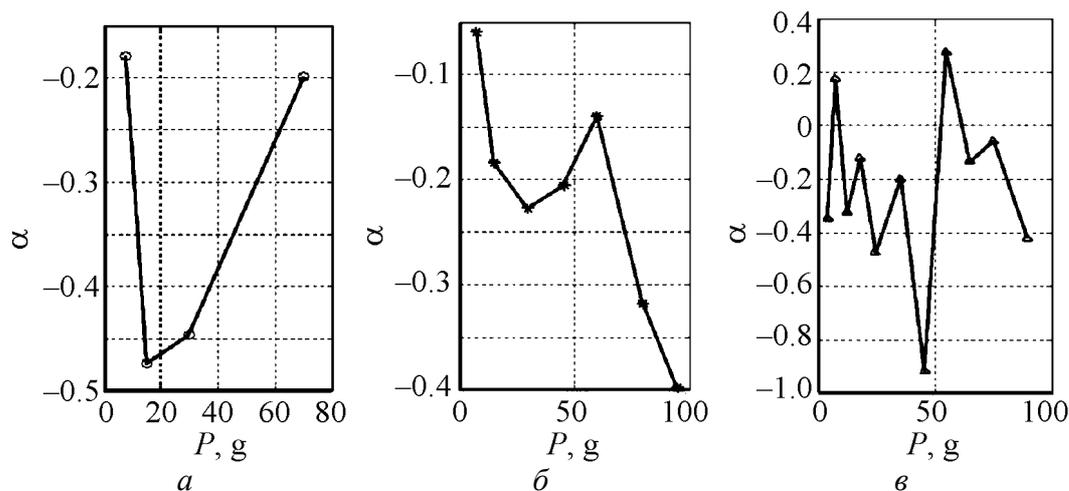


**Рис. 1.** Зависимость микротвердости  $H$  от нагрузки  $P$  для полимерных композитов: \* – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%);  $\circ$  – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%);  $\Delta$  – ST : BMA : AST +  $\text{CH}_3$  (30 : 50 : 20 + 10, mol%)

аналогичен, с ростом нагрузки на индентор микротвердость уменьшается. Зависимости такого типа характерны для гибких материалов (металлов, керамик, гибридных полимеров), а резкий спад при малых нагрузках обычно объясняют размерным эффектом [4]. Материалы композитов первой группы тверже, чем второй, при нагрузках, больших 20 г. Существенное разупрочнение полимеров наблюдается при введении  $\text{CH}_3$  – параметр  $H$  уменьшается более чем в 2 раза.

На рис. 2 приведены  $\alpha$ - $P$ -зависимости. На данных кривых обнаружены ярко выраженные экстремумы при определенных нагрузках для каждой группы композитов. Для выяснения причины появления этих экстремумов были тщательно проанализированы форма и структура отпечатков, а также возникающие вокруг них картины. Обнаружено, что для всех материалов отпечатки пластичны вплоть до очень больших (200 г) нагрузок, однако структура отпечатков существенным образом определяется химическим составом композитов. Для всех материалов установлена следующая закономерность: отпечатки имеют гладкую поверхность до появления первого экстремума. Чем больше экстремумов на кривой, тем более сложную структуру имеют отпечатки. На кривых третьей группы композитов (рис. 3) четко выраженные полосы, параллельные сторонам отпечатка, имеют место даже при малых ( $\sim 3$  г) нагрузках. Гладкая форма отпечатка в этом случае обнаружена с помощью атомно-силового микроскопа только при  $P \sim 1$  г.

На рис. 2 приведены  $\alpha$ - $P$ -зависимости. На данных кривых обнаружены ярко выраженные экстремумы при определенных нагрузках для каждой группы композитов.



**Рис. 2.** Зависимость параметра  $\alpha$  от нагрузки  $P$  для полимерных композитов: *a* – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%); *b* – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%); *c* – ST : BMA : AST +  $\text{CH}_3$  (30:50:20 + 10, mol%)

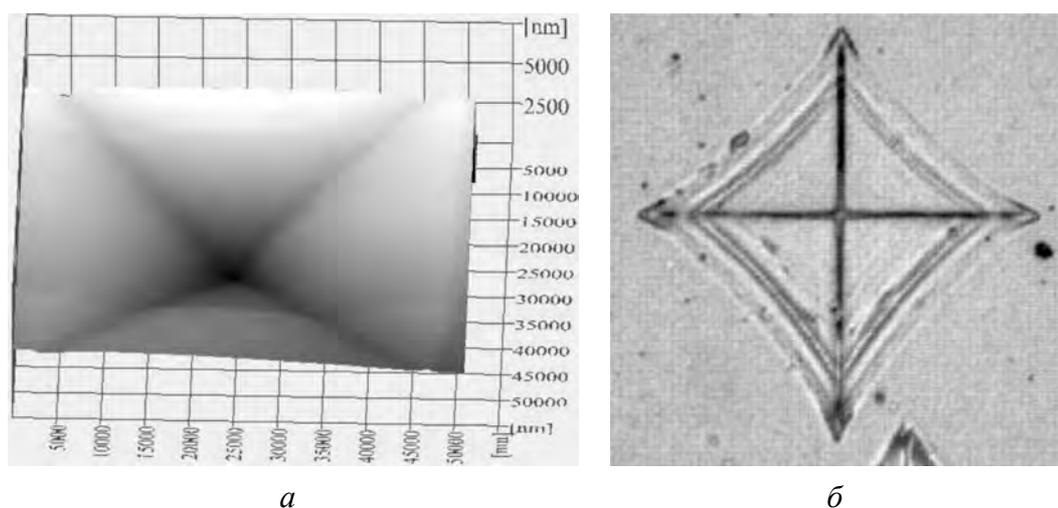


Рис. 3. Вид отпечатков индентора для композитов ST : BMA : AST + CHI<sub>3</sub>: а –  $P \sim 1$  g, б –  $P \sim 10$  g

Из полученных данных можно предположить, что механизм деформации при высоких локальных напряжениях обусловлен следующими факторами. Основной особенностью полимеров, отличающей их от низкомолекулярных соединений, являются большие значения молекулярных масс. Полимер состоит из квазиодномерных подсистем – длинных цепных молекул. Длина цепи полимеров намного превышает их поперечные размеры. Эти цепи соединяются между собой силами, значительно более слабыми, чем связи между атомами в самой молекуле. В этой ситуации в теле возникает новый масштабный уровень, который характеризует поперечные размеры молекул и может существенно превышать минимальный масштаб в системе – межатомное расстояние. Наличие такого масштабного уровня обеспечивает возможность образования особых дисклинационных дефектов, присущих только макромолекулярным системам [8,9]. Эти дефекты представляют собой петли микроскопических размеров, охватывающие одну или несколько молекулярных цепей.

Роль дисклинационных петель молекулярного масштаба определяется тем, что они оказываются ответственными за пластический изгиб и скручивание макромолекул. Деформирующей силе, приводящей к выпрямлению скрученных молекул и перемещению их по направлению приложенной нагрузки, необходимо преодолеть внутри- и межмолекулярные взаимодействия, препятствующие этим процессам. В дальнейшем наступает медленное передвижение частично выпрямленных цепей без дополнительного изменения степени свернутости, и в напряженном образце наступает стационарный режим.

При освобождении образца от нагрузки частично выпрямленные отрезки через некоторое время, достаточное для преодоления меж- и внутримолекулярного взаимодействия, возвращаются к наиболее вероятной конформации под влиянием теплового движения. Чем большие напряжения приложены,

тем дальше передвигаются молекулы и тем больше деформация. Для наших полимерных композитов на базе аминостирола во всем интервале приложенных нагрузок деформирование происходило за счет распрямления и перемещения цепей без разрыва молекулярных связей.

### Выводы

1. Установлено, что процентное содержание химических компонент в полимерном композите ST : BMA : AST оказывает существенное влияние на процесс деформации при индентировании.

2. Показано, что введение добавки  $\text{CH}_3$  в матрицу полимерного композита вызывает существенное разупрочнение полимерного материала ST : BMA : AST.

3. На основании полученных данных предложен особый механизм деформации, связанный с изменением конформационного набора макромолекул.

1. *V.V. Bivol, L.A. Vlad, E.A. Akimova, S.V. Robu, G.M. Triduh, A.M. Prisacar*, *Balkan Phys. Lett.* **5**, 401 (1997).
2. *V. Bivol, S. Robu, T. Necsoiu, M. Robu*, *Rom. J. Optoelectronics* **8**, № 2, 45 (2000).
3. *F.X. Perrin, Nguyen Vannhan, J.L. Vernet*, *Polymer* **43**, 6159 (2002).
4. *V.A. Soloukhin, W. Posthumus, Jose C.M. Brokken-Zijp*, *Polymer* **43**, 6169 (2002).
5. *Abd El-Kader, A.B. Mansour, El-Lawindy*, *Polymer Testing* **21**, 847 (2002).
6. *А.М. Шур*, *Высокомолярные соединения*, Высшая школа, Москва (1971).
7. *Ю.С. Боярская*, *Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость*, Штиинца, Кишинев (1972).
8. *В.И. Владимиров, Н.А. Перцев*, в сб.: *Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций* (1984), с. 37–64.
9. *В.И. Владимиров, А.Е. Романов*, *Дисклинации в кристаллах*, Наука, Ленинград (1986).

*N.A. Palistrant, V.V. Bivol, S.V. Robu, P.S. Smertenko*

### A MECHANISM OF DEFORMATION OF NEW PROMISING POLYMER COMPOSITES BASED ON 4-AMINOSTYRENE UNDER HIGH LOCAL STRESSES

New cross-linking polymer layers on the base of aminostyrene which contained chemically active bonds of 4-aminostyrene: styrene : butyl methacrylate : aminostyrene (ST : BMA : AST) were obtained using the method of radical polymerization. The mechanical properties of the polymer composites as well as the form and structure of prints have been investigated. It is obtained that the influence of chemical composition and additives on microhardness is essential and prints remain plastic up to the big loadings (200 g). A hypothesis about the possible deformation mechanism of polymeric composition is suggested.

**Fig. 1.** Microhardness  $H$  as a function of load  $P$  for polymer composites: \* – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%);  $\circ$  – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%);  $\Delta$  – ST : BMA : AST +  $\text{CHI}_3$  (30 : 50 : 20 + 10, mol%)

**Fig. 2.** Parameter  $\alpha$  as a function of load  $P$  for polymer composites:  $a$  – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%);  $b$  – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%);  $c$  – ST : BMA : AST +  $\text{CHI}_3$  (30:50:20 + 10, mol%)

**Fig. 3.** Indenter prints for the ST : BMA : AST +  $\text{CHI}_3$ :  $a$  –  $P \sim 1$  g,  $b$  –  $P \sim 10$  g