

УДК 678.01:53+678.674

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак,  
С. В. Виноградова, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская,  
А. П. Краснов, М. К. Молдабаева*

К настоящему времени имеется обширная литература по изучению различных свойств систем полимер — наполнитель. Однако вопросы, связанные с глубокими структурными изменениями, происходящими при наполнении твердых полимеров (в особенности с учетом релаксационных явлений), изучены еще крайне недостаточно. В связи с этим нами было проведено исследование релаксации напряжений в некоторых системах стеклообразный полимер — наполнитель при переменной температуре по методике, описанной в [1]. Такого рода испытания нам представлялись интересными по нескольким причинам.

Во-первых, проведение этого исследования позволило определить числовые значения параметров  $U_{po}$  и  $\gamma_p$  в уравнении температурной зависимости времени релаксации [2—3] для исходного и наполненного полимеров и проследить изменение этих констант в широком интервале содержания наполнителя.

Во-вторых, поскольку в результате этих экспериментов определяются области работоспособности (по твердости) полимерного материала (т. е. области напряжений и температур, в которых полимерный материал сохраняет достаточную твердость и может использоваться в жестких конструкциях [1]), представляло интерес проследить, каким образом меняются эти области в зависимости от состава системы полимер — наполнитель, и сравнить их с областью работоспособности исходного полимера. Кроме того, нужно отметить, что в большинстве литературных данных температура размягчения наполненных полимеров определяется при какой-либо одной (чаще всего небольшой) нагрузке. В нашем случае такое определение проведено в широком интервале напряжений, что позволило выявить некоторые закономерности в этой мало изученной области.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований были выбраны полиарилат Ф-1 [4—5] и композиции на основе этого связующего с различным весовым содержанием порошкообразной меди. Такой выбор был сделан потому, что образцы на основе этих композиций обладают хорошими механическими свойствами, что позволяло уверенно проводить испытания на релаксацию напряжений. Результаты испытаний для исходного полиарилата Ф-1 представлены на рис. 1. Аналогичные зависимости были получены для наполненных полимеров.

Для того чтобы более наглядно представить влияние количества наполнителя на изменение областей работоспособности наполненных полимерных материалов, нами были построены на одном графике кривые, ограничивающие эти области (рис. 2). Анализируя эти кривые, можно заметить, что при 20 вес. % наполнителя область работоспособности смещается

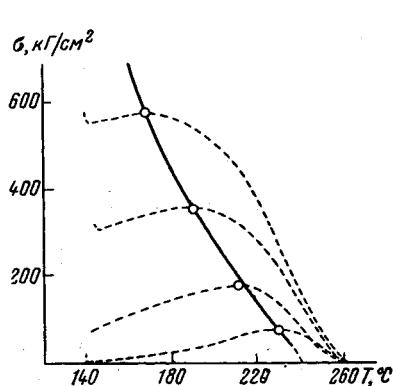


Рис. 1

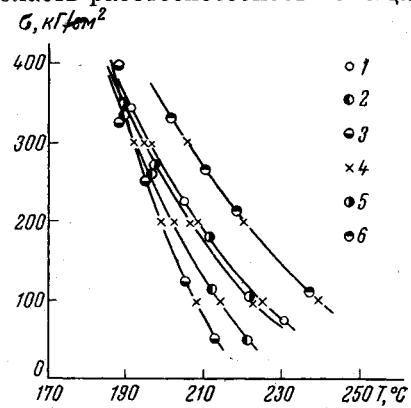


Рис. 2

Рис. 1. Область работоспособности (по твердости) полиарилата Ф-1

Рис. 2. Кривые, ограничивающие области работоспособности образцов на основе полиарилата Ф-1 с различным содержанием порошкообразной меди:

1 — Ф-1, 2 — Ф-1 + 20 вес. % Cu, 3 — Ф-1 + 40 вес. % Cu, 4 — теоретические точки, вычисленные с помощью уравнения (1), 5 — Ф-1 + 60 вес. % Cu, 6 — Ф-1 + 80 вес. % Cu

в сторону более низких температур, когда на образец действуют сравнительно малые напряжения. В случае действия больших напряжений кривые, ограничивающие области работоспособности исходного и наполненного полиарилата Ф-1, сливаются. При содержании в композиции 40 вес. % наполнителя наблюдается еще большее смещение в сторону низких температур. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя область работоспособности начинает расширяться в сторону более высоких температур, превосходя при наличии 80 вес. % наполнителя область работоспособности исходного полиарилата как по температуре, так и по напряжению. Отсюда можно сделать вывод, что небольшое количество наполнителя оказывает пластифицирующее действие на полимер, снижая температуру его размягчения. При большем содержании наполнителя, однако, температура размягчения повышается, превосходя температуру размягчения исходного полимера. Чтобы более наглядно продемонстрировать это, нами были построены графики зависимостей температур, ограничивающих области работоспособности, от содержания наполнителя при одинаковых напряжениях, представленные на рис. 3. Из этих графиков отчетливо видно, что температура, ограничивающая область работоспособности, вначале падает вплоть до наличия в композиции 40 вес. % наполнителя, а затем повышается при дальнейшем увеличении его содержания (особенно отчетливо это проявляется при сравнительно малых напряжениях).

Расчет параметров  $U_{po}$  и  $\gamma_p$  в уравнении температурной зависимости времени релаксации напряжений [2—3]. Как было показано ранее двумя из авторов [1], кривая, ограничивающая область работоспособности (по твердости) полимерного материала, подчиняется следующему уравнению:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = (U_{po} - \gamma_p \sigma) / RT, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — напряжение одноосного сжатия,  $T$  — абсолютная температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $U_{po}$ ,  $\gamma_p$ ,  $\sigma_\infty$  — параметры полимерного материала, определяющие его релаксационные свойства.

Исследование уравнения (1) показывает, что кривая, ограничивающая область работоспособности, имеет схематический вид, изображенный на рис. 4. Там же даны все условные обозначения. Определив экспериментально эту зависимость и используя уравнение (1), можно найти значения констант  $U_{po}$ ,  $\gamma_p$  и  $\sigma_\infty$ .

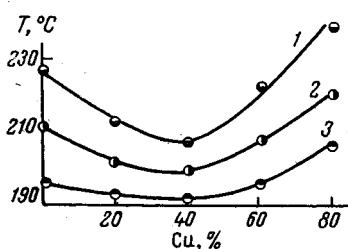


Рис. 3

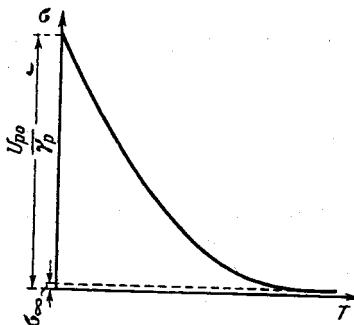


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость температуры, ограничивающей область работоспособности, от процентного содержания наполнителя при разных напряжениях

Напряжение,  $\text{kG}/\text{cm}^2$ : 1 — 100, 2 — 200, 3 — 300

Рис. 4. Схематическое изображение кривой, ограничивающей область работоспособности полимерного материала

Нами были вычислены параметры  $U_{po}$ ,  $\gamma_p$  и  $\sigma_\infty$  для исходного полиарилата Ф-1 и композиций на его основе с различным содержанием порошкообразной меди. Значения напряжений и температур были взяты в соответствии с рис. 2.

Результаты расчетов начальной энергии активации процесса релаксации напряжений  $U_{po}$  показали, что она уменьшается по сравнению с исходным полимером по мере увеличения содержания наполнителя до определенного предела, оставаясь затем практически постоянной (рис. 5, а). Такое снижение начальной энергии активации процесса релаксации напряжений объясняется, по-видимому, тем, что частицы наполнителя препятствуют естественному развитию надмолекулярных структур в полиарилате Ф-1 [5] и тем самым облегчается их перегрушировка в процессе релаксации. Эти результаты находятся в согласии с литературными данными по определению энергии активации независимым методом на других объектах [6], а также с данными о влиянии наполнителя на развитие надмолекулярных структур в полизобутилене [7].

Помимо начальной энергии активации, большой интерес представляло проследить изменение структурной постоянной  $\gamma_p$  от состава композиции. Из данных, представленных на рис. 5, б, видно, что  $\gamma_p$  вначале уменьшается с увеличением содержания наполнителя примерно до 40 вес. %, а затем начинает вновь увеличиваться. Таким образом, общая энергия активации процесса релаксации ( $U_{po} - \gamma_p \sigma$ ) при небольшом содержании наполнителя, с одной стороны, уменьшается по сравнению с исходным полимером за счет уменьшения  $U_{po}$ , а с другой стороны — увеличивается за счет уменьшения  $\gamma_p$  (а следовательно, и величины  $\gamma_p \sigma$ ). Нужно заметить, однако, что при малых значениях  $\sigma$  вклад величины  $\gamma_p \sigma$  в общую энергию активации невелик, вследствие чего величина ( $U_{po} - \gamma_p \sigma$ ) несколько уменьшается при небольшом содержании наполнителя. При больших значениях  $\sigma$  величина  $\gamma_p \sigma$  начинает играть большую роль, в связи с чем суммарная энергия активации в общем увеличивается по сравнению с исходным полимером, и кривые, ограничивающие области работоспособности наполненных полимеров, сливаются с кривой для исходного полимера, что хорошо видно из рис. 2. Это говорит о том, что наклон кривых

для полимеров с небольшим содержанием наполнителя будет больше, чем для исходного полимера.

Как видно из рис. 4, кривая, ограничивающая область работоспособности полимерного материала, пересекает ось напряжений в точке, расположенной на расстоянии  $U_{po} / \gamma_p$  от начала координат. Нами была построена зависимость  $U_{po} / \gamma_p$  от содержания наполнителя, представленная на рис. 5, в. Из этого графика видно, что вначале (до содержания наполни-

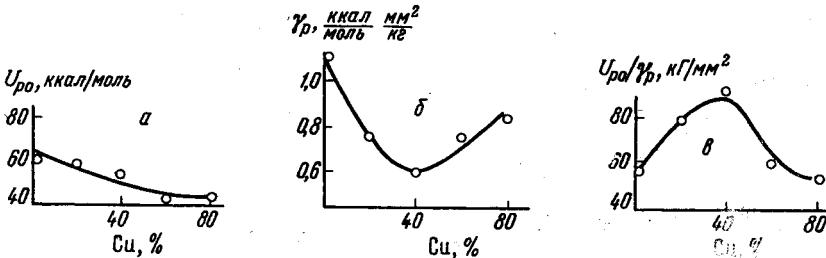


Рис. 5. Зависимость энергии активации процесса релаксации  $U_{po}$  (a), структурной постоянной  $\gamma_p$  (b), и отношения  $U_{po}/\gamma_p$  (в) от процентного содержания наполнителя

теля 40 вес. %) величина  $U_{po}/\gamma_p$ , как и следовало ожидать из рассмотрения рис. 2, возрастает, а затем начинает убывать.

Таким образом, проведенное исследование показало некоторые характерные особенности релаксационного поведения наполненных полимерных стеклообразных материалов в широком интервале напряжений и температур. Представляет интерес провести подобное исследование на других системах полимер — наполнитель, чтобы получить более полную картину релаксационных свойств наполненных твердых полимеров.

#### Выводы

- Исследованием релаксации напряжений при переменной температуре в наполненных твердых полимерах на основе полиарилата Ф-1 определены области работоспособности (по твердости) этих систем [1].
- Определены параметры  $U_{po}$  и  $\gamma_p$  в уравнении температурной зависимости времени релаксации и показана их зависимость от содержания наполнителя.
- Наблюдаемые изменения свойств при введении наполнителя указывают на влияние частиц наполнителя на формирование надмолекулярной структуры в твердом (стеклообразном) полимере.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VI 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1, 36, 1965.
- А. П. Александров, Тр. I и II конф. по высокомолекулярным соединениям Изд. АН СССР, 1945, стр. 49.
- Г. И. Гуревич, Ж. техн. физ., 17, 1491, 1947.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
- Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964.
- Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко, Высокомолек. соед., 4, 37, 1962.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 601, 1962; 5, 921, 1963.

#### STUDY OF RELAXATION PROPERTIES OF FILLED POLYARYLATES

G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova,  
I. A. Gribova, A. N. Chumaevskaya, A. P. Krasnov,  
M. K. Moldabaeva

#### Summary

It was studied stress relaxation of filled solid polymers based on polyarylate F-1 at varied temperature and at wide range of the filler content. The activation energy of relaxation somewhat decreases with filler content.