

**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ
И СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Л. А. Сухарева, Г. Н. Ященко, П. И. Зубов

При исследовании процесса формирования полимерных покрытий из олигомеров обнаружено [1], что образование сетки в пространственно-сплитых полимерах осуществляется в результате возникновения химических связей на начальной стадии полимеризации в пределах небольшого числа молекул, входящих в надмолекулярные структуры, с последующим образованием химических связей между этими структурами.

Механизм формирования сетчатых структур в олигомерных системах до настоящего времени недостаточно изучен. Применение для исследования структурообразования в олигомерах прямого электронно-микроскопического метода связано со значительными трудностями в связи с отсутствием надежных методов препарирования. Поэтому для исследования структурообразования в олигомерах и пленках на их основе в данной работе применен метод изучения температурной зависимости теплофизических параметров (коэффициентов теплопроводности λ , температуропроводности a и теплоемкости C_p) в широком интервале температур. Применение этого метода связано с тем, что теплофизические свойства полимерных покрытий, как и физико-механические, определяются характером структурных превращений и зависят от степени незавершенности релаксационных процессов [2].

В соответствии с этим можно было ожидать, что с изменением характера структурообразования в олигомерах и пространственно-сплитых полимерах на кривых температурной зависимости будут наблюдаться экстремальные значения теплофизических параметров при времени действия теплового импульса, соизмеримом или меньшим периода структурной релаксации.

Объектом исследования являлся полиэфирный олигомер на основе диэтиленгликольфталатмалеината, спиваемый стиролом.

Температурную зависимость теплофизических характеристик исследовали методом адиабатической оболочки в условиях квазистационарного режима [3]. Особенность этого метода состоит в том, что время действия теплового импульса может изменяться в широких пределах в зависимости от времени структурной релаксации олигомеров. Данные о температурной зависимости теплофизических параметров сопоставляли с молекулярной структурой олигомеров, характером изменения внутренних напряжений σ и реологическими свойствами.

Из рис. 1 видно, что при -45° на температурных кривых изменения теплофизических характеристик обнаруживается экстремум. Величина его зависит от скорости действия теплового импульса и имеет релаксационную природу.

Из рис. 2 видно, что зависимость высоты и площади экстремума от скорости действия теплового импульса является немонотонной. При времени действия теплового импульса, большем периода структурной релаксации, экстремум не обнаруживается.

С уменьшением времени действия теплового импульса до определенного значения незавершенность релаксационных процессов успевает проявиться наиболее полно и высота экстремума увеличивается. При очень малом времени действия теплового импульса структура олигомера не успевает перестроиться и организоваться до степени упорядочения, характерной для данной температуры. Это сопровождается уменьшением температурного экстремума.

Иные закономерности наблюдаются в изменении теплофизических параметров отверженных полиэфирных пленок в зависимости от теплового воздействия.

Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры λ и a понижается, а C_p возрастает. На кривых температурной зависимости теплофизических параметров наблюдаются точки излома, соответствующие температуре стеклования. В пленках, сформированных при 20° , отличающихся от пле-

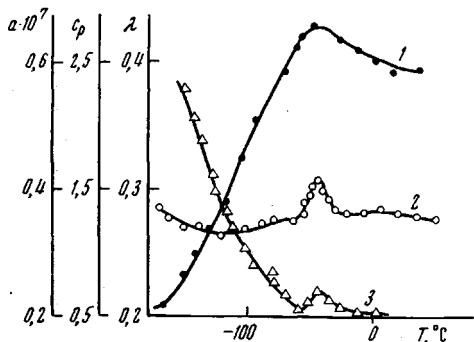


Рис. 1. Температурная зависимость C_p (кодж/кг·град) (1); λ [(вт/м·град) (2) и a ($\text{м}^2/\text{сек}$) (3) для исходного полиэфирного олигомера

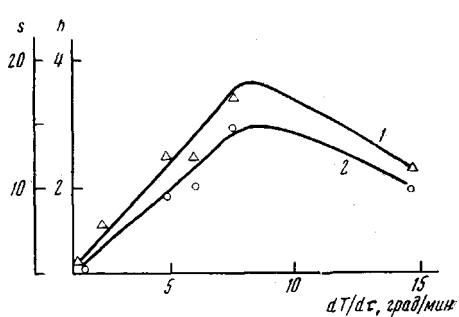


Рис. 2. Зависимость высоты h (1) и площади экстремума S (2) на кривой температурной зависимости коэффициента теплопроводности от скорости нагрева

нок, отверженных при 80° меньшим числом химических связей, участвующих в образовании пространственной сетки, точка излома на температурных кривых наблюдается также в области -45° . Из сравнения рис. 1 и 3 следует, что экстремумы на кривых температурной зависимости теплофизических параметров характерны только для олигомерных систем, способ-

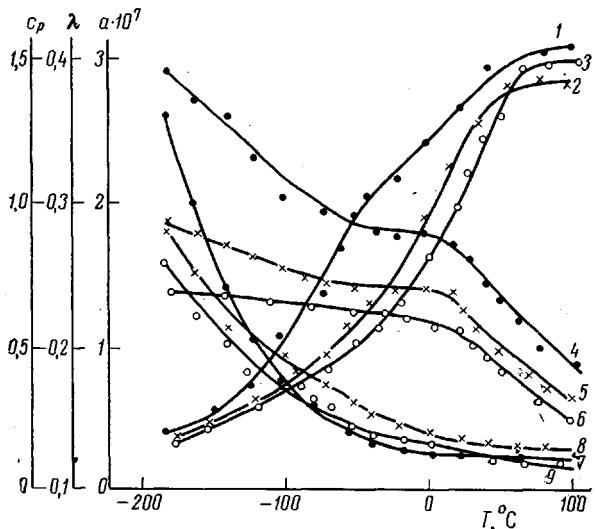


Рис. 3. Температурная зависимость C_p (1—3), λ (4—6) и a (7—9) для полиэфирных пленок, сформированных при 20° (1, 4, 7); 45° (2, 5, 8) и 80° (3, 6, 9)

ных при определенной температуре образовывать редкую пространственную сетку из подвижных ассоциированных молекул олигомера.

Охлаждение пространственно-сшитых полимеров с сеткой, образованной химическими связями, при температурах, ниже температуры стеклования, сопровождается нарастанием λ и a и уменьшением C_p , как и для исходных олигомеров.

В отличие от олигомеров для пространственно-сшитых полимеров на температурных кривых не обнаруживается экстремум, что обусловлено

малой подвижностью структурных элементов сетки, образованной химическими связями.

Из этих данных следует, что появление экстремумов на кривых температурной зависимости теплофизических параметров обусловлено незавершенностью релаксационных процессов. Об этом также свидетельствуют данные о температурной зависимости σ для олигомеров и сетчатых полимеров.

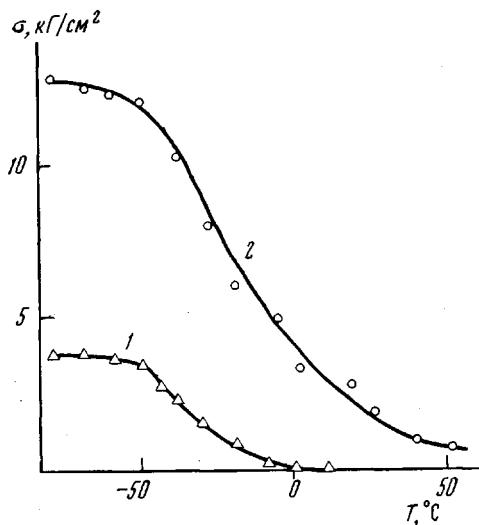


Рис. 4

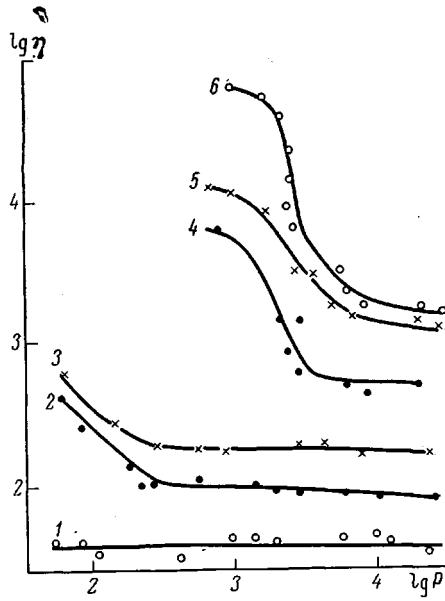


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость σ для полизифирного олигомера (1) и пленок на его основе, сформированных при 80° (2)

Рис. 5. Зависимость $lg \eta$ от логарифма P для полизифирного олигомера при 8 (1), -5 (2), -10 (3), -20 (4), -25 (5) и -30 (6)

Из рис. 4 видно, что, начиная с -10° , в олигомерной системе обнаруживаются небольшие σ , величина которых монотонно возрастает с понижением температуры до -45° . При этой температуре на кривых температурной зависимости σ обнаруживается точка излома. При дальнейшем понижении температуры σ изменяются незначительно и остаются практически постоянными.

Возникновение внутренних напряжений в олигомерной системе свидетельствует об образовании пространственной сетки между структурными элементами, густота которой увеличивается с уменьшением температуры до определенного значения. Наибольшее число связей в такой сетке возникает при -45° и соответствует резкому замедлению скорости протекания релаксационных процессов, что сопровождается нарастанием σ до предельного максимального значения и появлением экстремумов на кривых температурной зависимости теплофизических характеристик.

Иные закономерности наблюдаются в изменении внутренних напряжений в пространственно-спиральных полимерах, характеризующихся наличием готовой пространственной сетки, густота которой зависит от температуры формирования. Как видно из рис. 4, в этом случае в результате увеличения модуля упругости и дополнительной незавершенной усадки при понижении температуры наблюдается монотонное нарастание внутренних напряжений.

Для изучения структурных превращений в олигомерных системах исследовали влияние теплового воздействия на характер реологических кривых на приборе типа Шведова.

Из рис. 5 видно, что при 8° и выше полизифир представляет собой систему ньютоновского типа. С понижением температуры до -5 и -10° наблюдается слабое структурирование системы. При последующем понижении температуры до -30 и -40° наряду с повышением вязкости и предельного напряжения сдвига P наблюдается резкий перепад между верхним и нижним уровнями η при разрушении системы, что свидетельствует об образовании в этой области температур сетчатой тиксотропной структуры.

Влияние температуры на частоту и интегральную интенсивность полос поглощения гидроксильных групп

Показатель	Температура олигомера, $^\circ\text{C}$			
	100	50	-45	-100
Высокочастотная полоса	3575	3565	3540	3540
Низкочастотная полоса	3470	3468	3462	3462
Отношение относительных интегральных интенсивностей высокочастотной и низкочастотной полос	1,6 : 1	1,2 : 1	1 : 1	1 : 1

Для выяснения причины этого явления методом ИК-спектроскопии исследовали влияние теплового воздействия на структурные превращения, происходящие на молекулярном уровне, и было обнаружено, что при -45° в олигомерной системе возникает наибольшее число водородных связей. Об этом свидетельствует смещение полос поглощения $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$ в область более низких частот, отвечающих валентным колебаниям гидроксильных групп, участвующих в образовании водородной связи. Раздвоенный характер этой полосы с максимумами около 3550 и 3460 см^{-1} указывает на различный тип образующихся водородных связей. При понижении температуры образца до -45° наблюдается уменьшение частоты максимума поглощения высокочастотной полосы на 35 и низкочастотной на 8 см^{-1} (таблица). Относительная интегральная интенсивность этих полос изменяется с понижением температуры (от 100 до -45°) от $1,5 : 1$ до $1 : 1$. При дальнейшем понижении температуры образца до -100° относительная интенсивность и положение этих полос не меняется. Это указывает на увеличение энергии водородной связи в области -45° для высокочастотной полосы 3575 см^{-1} от 2 до 3 ккал/моль , а для низкочастотной 3460 см^{-1} — незначительно и составляет 5 ккал/моль [4]. Одновременно при понижении температуры до -45° соотношение интегральных интенсивностей свидетельствует об увеличении количества гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей с большей энергией.

В области валентных колебаний карбонильных групп с понижением температуры от 100 до -45° наблюдается уменьшение частоты карбонильных групп на $3 - 4 \text{ см}^{-1}$ с одновременным незначительным увеличением интенсивности этих полос.

Таким образом, возникновение внутренних напряжений в олигомерной системе и структурирование ее при сравнительно небольшом понижении температуры до -8° свидетельствует об образовании редкой пространственной сетки с небольшим числом контактов между структурными элементами. При низком молекулярном весе олигомера формированию сетчатой структуры в таких системах предшествует, по-видимому, образование ассоциатов молекул олигомера.

Густота пространственной сетки олигомера увеличивается с понижением температуры до определенного значения. Она достигает предельного значения при понижении температуры до -45° , при этом в системе возникают максимальные внутренние напряжения и наблюдаются экстремумы на температурных кривых изменения теплофизических параметров. При последующем понижении температуры система теряет подвижность и переходит в твердое состояние.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 407, 1969.
3. Л. Л. Васильев, Г. А. Сурков, Инженерно-физич. ж., 7, 6, 1964.
4. R. M. Badger, S. H. Baier, J. Chem. Phys., 5, 839, 1937; 8, 288, 1940.

УДК 539.3 : 66.088 : 541.64

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА СКОРОСТЬ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ

М. А. Багиров, С. А. Абасов, Т. Ф. Аббасов

В работе [1] исследовано совместное воздействие механической нагрузки и электрических разрядов на полимерные пленки. Установлено, что при этом происходит значительное уменьшение долговечности полимерных пленок, что объясняется наложением двух процессов разрушения химических связей в полимерах, а именно разрушения под действием тепловых флуктуаций под нагрузкой и воздействием электрических разрядов.

Существует точка зрения [2], согласно которой деформирование полимеров обусловливается не только процессом течения, но и разрушения, и при известных условиях деформирование не может развиваться без развития процессов разрушения.

В этой связи нами было исследовано влияние электрических разрядов на скорость ползучести полимеров. Насколько нам известно, влияние электрических разрядов на ползучесть полимеров не освещено в литературе. Имеется лишь ряд работ, посвященных исследованию ползучести полимеров при воздействии на них излучений ядерного реактора [3] и УФ-облучения [2,4].

Испытания проводили на пленках из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) (предварительно вытянутых в восемь раз), политетрафторэтиленовой (ПТФЭ), поливинилхлоридной (ПВХ) и полизилентерефталатной (ПЭТФ) толщиной 20—100 мкм. Образцы из указанных пленок подвергали действию постоянного растягивающего напряжения на установке, предназначенной для получения кривых ползучести и определения долговечности [5]. Чтобы образец в нагруженном состоянии подвергался действию электрических разрядов, к разрывной установке была приспособлена специальная испытательная ячейка. Высокое электрическое напряжение подавали к ячейке с помощью установки АИИ-70. При измерениях испытуемая пленка, изготовленная в форме двойной лопатки, в нагруженном состоянии находилась между двумя электродами (один электрод был металлическим, а другим являлось стекло, металлизированное с поверхности, на которую подавали высокое напряжение). На полимерную пленку воздействовал электрический разряд, возникающий в узком воздушном зазоре, толщиной 2 мкм, между пленкой и металлизированным стеклянным электродом. Образец на-