

О ЧАСТОТНО-КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕРНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Ю. С. Липатов, В. Ф. Родовицкий, В. Ф. Бабич

Наполненные полимеры представляют собой весьма сложные системы, механическое поведение которых трудно описать с помощью теоретических уравнений [1—3]. Поэтому при анализе экспериментальных данных о механическом поведении наполненных полимеров чаще всего применяют разного рода эмпирические методы, в том числе метод Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) [4]. Развивая методику ВЛФ применительно к наполненным полимерам с жестким наполнителем, мы пришли к выводу о существовании в наполненном полимере суперпозиции частота — концентрация наполнителя, которая может быть сформулирована так. Повышение концентрации наполнителя приводит к такому же возрастанию действительной части комплексного модуля упругости, как и увеличение логарифма частоты деформирования [5]. В связи с возросшим интересом к смесям полимеров представлялось целесообразным проверить наличие подобной закономерности в наполненных полимерах типа полимер — полимерный наполнитель. Такое исследование может дать также информацию о взаимном влиянии компонентов на механические свойства друг друга [6].

В данной работе проверено существование суперпозиции частота — концентрация наполнителя в системе полизапоксид ЭД-5 — порошкообразный полистирол, отверженной полиэтиленполиамином. Режим отверждения — 24 часа при 20° с последующим доотверждением при 150° в течение 8 час. Помимо этого в качестве наполнителя использовали порошкообразный фторопласт-4. Размеры частиц наполнителей от 40 до 60 мкм. Наполнители вводили в реакционную смесь в вакуумируемой мешалке.

Исследовали частотную зависимость комплексного модуля сдвига G и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ в интервале температур переходного состояния ЭД-5 (80—140°) в режиме деформирования по гармоническому закону. Измеряли амплитуду деформации и напряжения, а также угол сдвига фаз между ними, используя которые были вычислены температурные зависимости действительной части G' наполненных образцов.

Из рис. 1 видно, что повышение концентрации полимерного наполнителя сдвигает кривую $\lg G' = f(\lg \omega)$ в сторону высоких частот. Аналогичные кривые получены в области α -перехода полизапоксида с тефлоновым наполнителем.

По полученным данным были построены приведенные по концентрации наполнителя обобщенные кривые $\lg G' = f(\lg \omega a_\phi)$ и определен концентрационный фактор сдвига $\lg a_\phi$. Методика построения обобщенных кривых аналогична описанным в работе [4]. Обобщенные кривые $\lg G' = f(\lg \omega a_\phi)$ для температур в переходной области представлены на рис. 2. Тот факт, что обобщенные кривые имеют плавный характер и экспериментальные точки хорошо укладываются на кривые (согласование формы смежных кривых) свидетельствует о том, что критерии применимости метода ВЛФ выполняются и частотно-концентрационная суперпозиция имеет место. Еще одним подтверждением этого вывода является близкая к линейной зависимость $\lg a_\phi$ от концентрации наполнителя ϕ , приведенная на рис. 3. Из методики получения величины $\lg a_\phi$ ясно, что она характеризует величину сдвига кривых по оси частот $\lg \omega$ при различной концентрации наполнителя, т. е. разность между частотами, при которой наблюдается одинаковая величина действительной части комплексного модуля сдвига. Из отмеченного выше и из вида зависимости $\lg a_\phi = f(\phi)$ на рис. 3 (кривая 1) следует, что увеличение концентрации полистирольного наполнителя приводит к такому же уменьшению действительной части комплексного модуля сдвига, как и уменьшение логарифма частоты деформирования, в чем и заключается сущность суперпозиции частота — концентрация

наполнителя в данной системе. Однако, в отличие от системы с жестким наполнителем, здесь суперпозиция имеет противоположный знак, т. е. увеличение концентрации наполнителя эквивалентно не повышению, а понижению частоты деформирования (производная по частоте отрицательна). Очевидно, что существование суперпозиции связано как с механическим, так и с физико-химическим влиянием наполнителя на

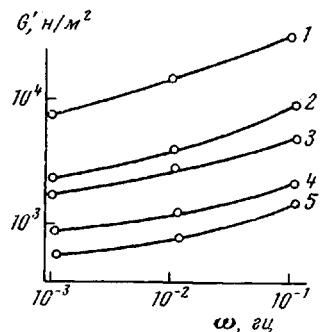


Рис. 1

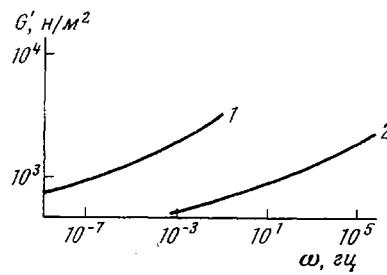


Рис. 2

Рис. 1. Частотная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига G' при различных концентрациях наполнителя:

1 — ЭД-5; 2 — ЭД-5+5% ПС; 3 — ЭД-5+10% ПС; 4 — ЭД-5+25% ПС; 5 — ЭД-5+50% ПС; 110°

Рис. 2. Обобщенные кривые $\lg G' = f(\lg \omega\phi)$ для образцов эпоксидной композиции с полистирольным (1), с тефлоновым наполнителем (2). Приведение сделано к концентрации 5% наполнителя

Рис. 3. Зависимости концентрационного фактора сдвига $\lg a_\phi$ от концентрации полистирольного (1) и тефлонового наполнителя (2)

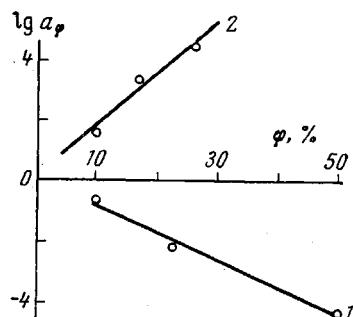


Рис. 3

свойства системы, и характер этого влияния зависит от соотношения свойств наполнителя и матрицы. Действительно, результаты экспериментов с тефлоновым наполнителем свидетельствуют о справедливости такого предположения. На том же рис. 3 кривая 2, характеризующая образцы с тефлоновым наполнителем, имеет положительный наклон, т. е. увеличение концентрации наполнителя приводит к увеличению действительной части комплексного модуля сдвига аналогично увеличению частоты деформирования.

Остановимся на основных причинах обнаруженных закономерностей. Главной причиной существования суперпозиции в наполненном полимере является отличие деформационных свойств наполнителя от деформационных свойств матрицы. В том случае, если наполнитель при температуре эксперимента обладает более высоким модулем сдвига (кварц, тефлон) [5], чем матрицы, деформация наполненного образца происходит за счет деформации материала матрицы. При этом с повышением концентрации наполнителя фактическая величина деформации матрицы [2], а следовательно, и скорость деформирования, существенно возрастают. Повышение скорости деформирования, как известно, увеличивает действительную часть модуля. Естественно, что при использовании низкомодульного наполнителя (полистирол) наблюдается обратное явление, поскольку в этом случае деформирование наполненного образца происходит за счет дефор-

мации наполнителя, поэтому скорость деформирования матрицы уменьшается и уменьшается действительная часть модуля (отрицательный знак суперпозиции).

Из физико-химических причин исследованного явления можно упомянуть увеличение дефектности полимерной сетки связующего, полимеризующегося в присутствии наполнителя [7].

Установленная эмпирически частотно-концентрационная суперпозиция в наполненном полимере может быть использована для исследования и прогнозирования влияния наполнителей на свойства наполненных полимеров при разработке полимерных материалов с заданными свойствами.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Hashin, Trans. Soc. Rheol., 9, 116, 1965.
2. В. Э. Згаевский, С. Я. Френкель, Ю. В. Зеленев, А. Л. Черняк, в сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 147.
3. Л. И. Хорошун, Механика полимеров, 1968, 78.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Н. И. Коржук, Высокомолек. соед., A16, 1629, 1974.
6. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
7. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.

УДК 541.64:547

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛПИРИДИНА ПРИ ИНИЦИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

A. A. Berlin, P. M. Aceeva, A. A. Ivanov,
A. B. Kотова

Известно, что олигомерные и высокомолекулярные соединения с развитой системой сопряжения способны эффективно тормозить радикальные процессы деструкции полимеров [1].

Однако до настоящего времени окончательно не установлена связь между строением и ингибирующей активностью полисопряженных систем (ПСС), роль парамагнитных центров (ПМЦ) ПСС в реакциях ингибирования деструктивных процессов, влияние молекулярного веса и ряда других факторов.

В настоящей работе исследована ингибирующая активность одного из представителей полимеров с ациклической системой сопряжения — поли-2-метил-5-этинилпиридин (ПЭП) при инициированном низкотемпературном (55—65°) окислении кумола. Представлялось целесообразным кинетическими методами выявить участие парамагнитных центров ПЭП в рассматриваемом процессе, а также показать влияние молекулярного веса на ингибирующую активность ПЭП.