

РЕЛАКСАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ

Г. А. Лущейкин, В. К. Шаталов, Г. А. Цой

Известно, что релаксационные свойства полимеров существенно зависят от их структуры. Направленное изменение релаксационных свойств полимеров путем изменений структуры, которое достигают термическими и механическими обработками (ориентацией, кристаллизацией), приводит к существенному улучшению механических свойств полимеров, определяющих их практическую ценность. В то же время релаксационные свойства полимеров и их изменение являются важными характеристиками, позволяющими исследовать как химическую, так и надмолекулярную структуру полимеров и ее изменение в процессе обработки или переработки полимеров.

В процессе получения электретов (термоэлектретов) — тел, обладающих постоянной длительно сохраняющейся поляризацией, полимеры помещают в постоянное электрическое поле при повышенной температуре.

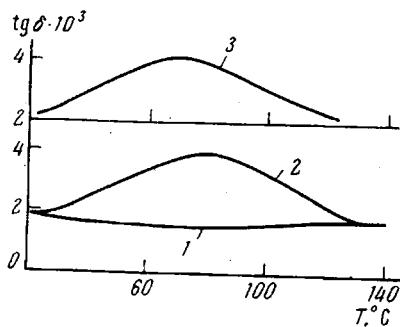


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь исходной (1), поляризованной (2) и ориентированной одноосной вытяжкой поликарбонатных пленок (3)

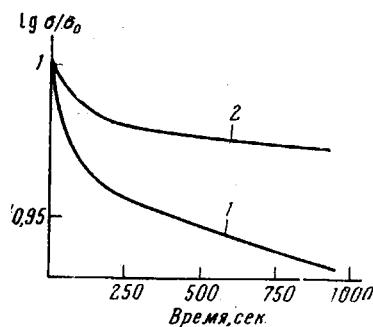


Рис. 2. Релаксация механических напряжений в неполяризованной поликарбонатной пленке (1) и электрете на основе поликарбонатной пленки (2) при деформации растяжения 4%

При этом ориентированные в поле диполи — полярные группы или отрезки макромолекул (сегменты) — сохраняются в таком положении и после охлаждения полимера в поле [1, 2].

Механическая деформация приводит в некоторых случаях также к возникновению поляризации [3].

Представляло интерес выяснить, как влияет обработка в постоянном электрическом поле на механические релаксационные характеристики полимеров. Исследования диэлектрических свойств электретов из поликарбоната показывают, что у электретов появляется область диэлектрических потерь около 80° (при частоте поля 1 кГц), которой нет у неполяризованной пленки (рис. 1). Подобная область диэлектрических потерь появляется у поликарбоната после ориентационной вытяжки [4]. На рис. 1 показаны результаты измерений диэлектрических потерь вытянутой поликарбонатной пленки и невытянутой — поляризованной и неполяризованной в одном и том же температурном диапазоне. Видно, что вид кривых примерно одинаков. В настоящее время молекулярный механизм этих диэлектрических потерь точно не выяснен, но известно, что он связан с ориентацией макромолекул.

Таким образом, при воздействии внешнего электрического поля происходят изменения структуры, аналогичные происходящим при механической ориентационной вытяжке. Известно, что в последнем случае полимер имеет более упорядоченную структуру, межмолекулярное взаимодействие возрастает, растет жесткость макромолекул [5].

Результаты измерения релаксации механических напряжений в поляризованной и неполяризованной поликарбонатных пленках приведены на рис. 2. Время релаксации в поляризованной пленке выше, чем в неполяризованной. Например, время падения напряжения на 5% в поляризованной пленке составляет 405 сек., а в неполяризованной 46 сек. В данном эксперименте использовали аморфную поликарбонатную пленку толщиной 15 мкм, полученную поливом из раствора в метиленхлориде. Рентгеноструктурный анализ не показал появления кристалличности после поляризации — пленка осталась аморфной, поэтому указанное изменение релаксационных свойств нельзя отнести за счет частичной кристаллизации при термоэлектрической обработке.

Таким образом, механические и диэлектрические измерения полимерных электретов на основе поликарбоната показывают, что обработка полимера в постоянном электрическом поле сопровождается упорядочением его структуры.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Филиппова, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 343, 1958.
2. Г. А. Лущейкин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A16, 1364, 1974.
3. В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
4. F. Krum, Kolloid-Z., 165, 77, 1959.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 123.

УДК 546.766'33-384:541.64

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЖИДКИХ ТИОКОЛОВ БИХРОМАТОМ НАТРИЯ

*В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович,
П. А. Кирпичников*

В различных областях техники получили распространение герметики и компаунды на основе полисульфидных олигомеров (тиоколов). Уникальная способность этих материалов вулканизоваться без нагревания обусловлена легкостью протекания реакции окисления концевых меркаптанных групп тиокола окислителем, вводимым в состав герметика. В последние годы в качестве окислителя широко используют, особенно для строительных герметиков, бихромат натрия [1], который проявляет более высокую активность по сравнению с другими известными вулканизирующими агентами [2] и позволяет получать материалы с высоким комплексом свойств. Относительно механизма вулканизации тиоколов бихроматом натрия сведения в литературе отсутствуют, однако известно [3], что вулканизаты, полученные с использованием бихромата натрия, характеризуются высокой эффективной плотностью структурирования, а плотность химических связей в них невысока и далека от теоретически достижимой. Высказанное в [3] предположение о возникновении координационных связей атомов Cr^{3+} или Cr^{5+} с электронодонорными атомами кислорода или серы полимерной цепи экспериментально проверено в настоящей работе.