

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В НАПОЛНЕННОМ ОЛИГООКСИПРОПИЛЕНЕ

Фабуляк Ф. Г., Сусло С. А., Липатов Ю. С.

В настоящее время детально исследованы изменения свойств полимеров, находящихся на границе раздела фаз с твердым телом, по сравнению с поведением полимера в объеме [1–4]. Показано заметное влияние границы раздела на молекулярную подвижность и на ее зависимость от толщины поверхностного слоя [5]. Установлено, что в поверхностном слое

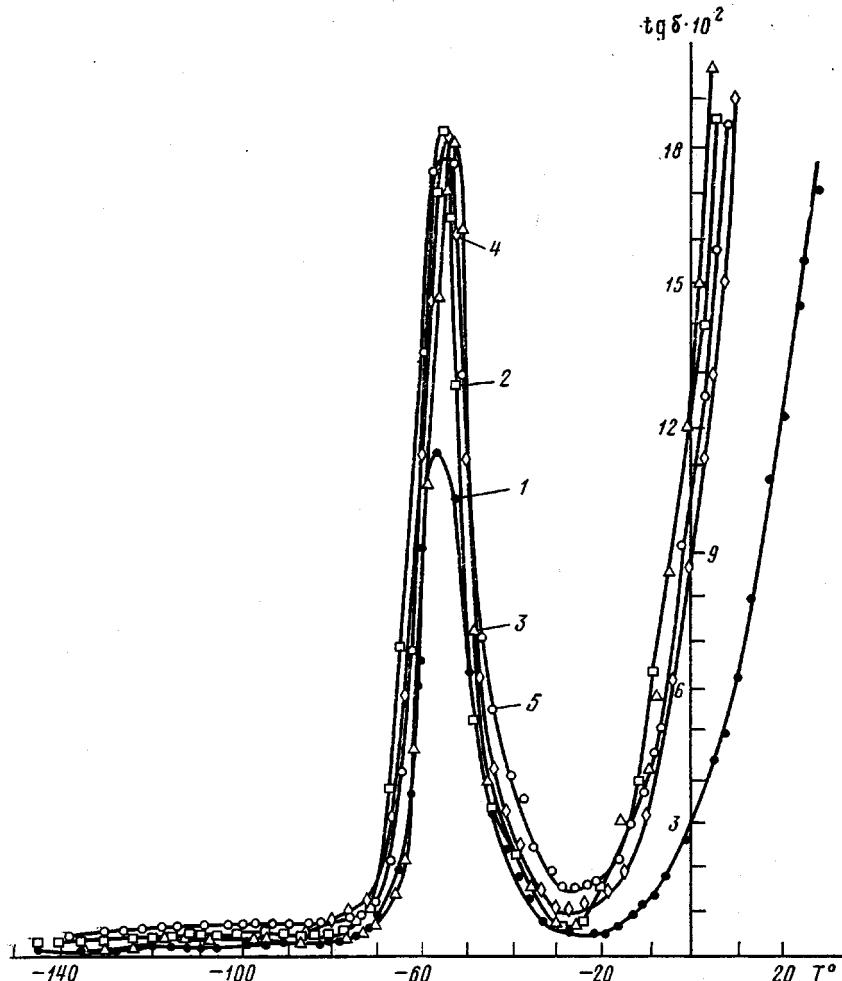


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для ненаполненного полиоксипропилена (1) и образцов полиоксипропилена, наполненных аэросилом АДЭГ в количестве 1,5 (2), 5 (3), 20 (4) и 30 вес. % (5)

конформационный набор макромолекул обедняется, что приводит к ожесточению макромолекул в граничном слое. При использовании модифицированных гликолями наполнителей ранее мы наблюдали пластифицирующее действие длинных органических молекул, химически связанных с поверхностью аэросила, на полимер в поверхностном слое [6]. В связи с этим представляло интерес проследить изменение пластифицирующего

действия привитых органических молекул в зависимости от концентрации наполнителя, что и явилось целью данного сообщения.

Методом диэлектрической релаксации были проведены исследования молекулярной подвижности в наполненном олигооксипропилене. Для исследований использовали олигооксипропилен с $M=1500$. Наполнителем служил аэросил, модифицированный диэтилengликолем (АДЭГ).

Диэлектрические потери измеряли в интервале температур 123–293К на приборе RT-9701 с использованием индикатора нуля Ф-582. Частотный импульс на измерительный прибор подавали от генератора ГЗ-33. Погрешность измерения угла потерь составляла 2%, точность терmostатирования – $\pm 0,5^\circ$, ошибка в определении температурного положения максимума $\text{tg } \delta$ не превышала $\pm 0,5^\circ$. Измерения проводили на частоте 1 кГц.

Наполнение олигооксипропиленом осуществляли тщательным механическим перемешиванием смеси в агатовой ступке. Аэросил предварительно высушивали в вакуумном шкафу при 513К в течение 6 ч. После этого наполнитель выдерживали в вакуумном шкафу до полного охлаждения во избежание поглощения им влаги из внешней среды. Высушенный таким образом наполнитель накрывали полиоксипропиленом, а затем перемешивали. Содержание наполнителя в системах изменяли от 0 до 30 вес.%.

На рис. 1 представлена зависимость изменения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для исследуемых систем. Из рисунка видно, что релаксационный процесс в области 217 К связан с сегментальной подвижностью [7]. Введение модифицированного наполнителя в исследуемый олигомер приводит к смещению максимума в сторону низких температур, что свидетельствует о пластифицирующем действии привитых к поверхности аэросила молекул гликоля. Смещение максимума $\text{tg } \delta$ в сторону низких температур наблюдали при введении наполнителя до концентрации 5 вес.%. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя до 30 вес.% смещение максимума $\text{tg } \delta$ влево уменьшается, и на кривой зависимости температуры максимума $\text{tg } \delta$ от концентрации наполнителя (рис. 2) виден минимум. Такой характер изменения смещения позволяет говорить о том, что после 5%-ного наполнения наряду с пластифицирующим действием привитых к поверхности молекул гликоля усиливается и влияние поверхности на снижение молекулярной подвижности в поверхностном слое. При этом после 5%-ного наполнения оно начинает преобладать над пластифицирующим действием привитых к поверхности наполнителя молекул. Таким образом, кривая зависимости температуры в максимуме $\text{tg } \delta$ от концентрации распадается на две ветви: первая из них представляет собой монотонно уменьшающуюся, а вторая монотонно возрастающую кривую.

Точка минимума характеризует уравновешивание двух противоположных эффектов – ограничения молекулярной подвижности вследствие влияния поверхности и пластифицирующего действия привитых к поверхности наполнителя молекул. Очевидно, однако, что на обоих участках кривых имеют место оба эффекта, хотя их вклады в общее смещение максимума существенно различаются, как видно из сопоставления наклонов кривых до и после точки минимума. При этом, как следует из приведенных данных, вклады пластифицирующего эффекта и ожесточающего эффекта поверхности существенно зависят от концентрации наполнителя, что открывает широкие возможности регулирования свойств наполненных систем путем введения наполнителя, содержащего на поверхности привитые молекулы, способные оказывать пластифицирующее влияние на наполняемый полимер.

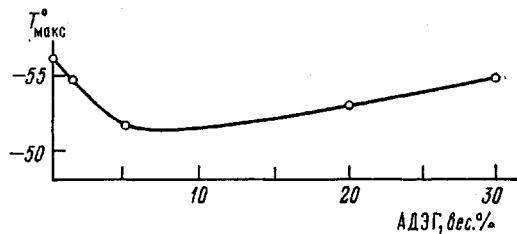


Рис. 2. Зависимость температуры максимума угла диэлектрических потерь от концентрации наполнителя для полиоксипропилена

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967. 233 с.
2. Липатов Ю. С. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 8, с. 1430.
3. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1605.
4. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 738.
5. Фабуляк Ф. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1969. 162 с.
6. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Сусло С. А. Докл. АН УССР. Серия Б, 1979, № 1, с. 40.
7. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1970, с. 15.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1.VIII.1980

УДК 541.64 : 539.3

КРИТЕРИИ ПРОЧНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ВЫШЕ ИХ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

*Курбаналиев М. К., Борисенкова Е. К., Виноградов Г. В.,
Малкин А. Я.*

Проблеме разрушения твердых полимеров и резин посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, обобщенные в монографиях [1–4]. Однако вопрос о разрушении линейных полимеров выше их температуры стеклования T_c изучен недостаточно. Этот вопрос принципиально важен как для физики полимеров, так и для решения технологических проблем, в частности, для оценки границ возможностей интенсификации традиционных процессов получения изделий из полимерных материалов и формования волокон. Специфика проблемы, как это было указано в работах [5, 6], состоит в том, что при течении полимеров происходит одновременное накопление высокоэластических деформаций, т. е. расплавы и растворы полимеров и неспищие эластомеры ведут себя, как вязкоупругие среды. Общим механизмом разрушения таких сплошных сред является переход под действием высокой скорости деформирования в вынужденное высокоэластическое состояние. Хотя качественно механизм этого явления был выяснен в работах [5, 6], его общие количественные критерии, связывающие условия перехода с реологическими свойствами материала, оставались невыясненными. Рассмотрению этой проблемы посвящена настоящая работа.

В качестве исходных экспериментальных данных были использованы результаты изучения закономерностей одноосного растяжения образцов типичного аморфного полимера: 1,2-полибутадиена (ПБ) $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,75$; содержание звеньев в 1,2-положении 84%; $T_c=18^\circ$ и $\bar{M}_v=1,35 \cdot 10^5$. Образцы цилиндрической формы изготавливали выдавливанием расплава в пресс-форму с рабочей длиной канала 30 мм и диаметром 5 мм. Измерения проводили в различных режимах нагружения: с постоянной скоростью растяжения, при постоянном напряжении и усилии, а также с использованием ступенчатого режима нагружения, прерываемого релаксацией. Это позволило проверить общность предлагаемого ниже критерия разрушения.

При низких скоростях деформации образцы могут растягиваться не разрываясь вплоть до очень больших степеней вытяжки. Однако по мере увеличения скорости деформации достигается такой режим, когда образец при некоторой деформации разрушается. Этому отвечает критическое значение упругой деформации ϵ_0^* , составляющее для исследованного ПБ $\sim 0,5$ (в шкале Генки). Отвечающая этому степень вытяжки равна