

щих мономеров, а на рис. 3 – ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения стеклообразного  $\text{SiO}_2$  до и после аналогичной прививки.

Для продуктов привитой полимеризации характерно появление полос поглощения при 670, 930, 1125 и 1340  $\text{см}^{-1}$ , указывающих на образование борсилоксановых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{B}$  [8, 12].

На рис. 4 приведены рентгенограммы с образцов стеклообразного  $\text{SiO}_2$  до и после привитой полимеризации борсодержащих мономеров, указывающие на рентгеноаморфность полученных продуктов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность осуществления газофазного синтеза стеклообразных полиборатов с применением гидротермального генерирования борсодержащих мономеров в парогазовой фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хитров М. Ю., Сироткин О. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 883.
2. Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 194.
3. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 174.
4. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. 2-е изд. испр. и доп. М.: Стройиздат, 1979, с. 142.
5. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974, с. 57.
6. Белов А. В., Гурьянов А. Н., Гусовский Д. Д., Десятых Г. Г., Дианов Е. М., Лужанин В. Г., Николайчик А. В., Прохоров А. М., Юшин А. С. Квант. электроника, 1976, т. 3, № 3, с. 667.
7. Gliemeroth G., Krause D., Neuroth N. Gläserne Telefondrähte. Schot-Inform., 1976, № 2, S. 1.
8. Wong J. In: Borate Glasses. Structure, properties, applications. N. Y.–L.: Alfred, 1978, p. 297.
9. Von Stackelberg M., Dressel J., Quatram F. Z. Elektrochem., 1937, B, 43, № 1, S. 14.
10. Немодрук А. А., Карапова З. К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964, с. 48.
11. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976, с. 53.
12. Гридинина В. Ф., Клебанский А. Л., Дорофеенко Л. П., Крупнова Л. Е. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1946.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
6.V.1981

УДК 541.64:539.3:532.5

#### РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ СВЯЗУЮЩЕГО НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Перепелицына Л. Н.*

Экспериментальные исследования температурных зависимостей вязкоупругих характеристик наполненных полимеров показали, что в области температур переходного состояния связующего кривые зависимости действительной составляющей комплексного модуля сдвига  $G'$  от концентрации кварцевого наполнителя  $\varphi_{\text{к}}$  имеют больший наклон, чем аналогичные кривые при температурах стеклообразного и высокоэластического состояния связующего [1], а кривые спектров времен механической релаксации этих объектов при увеличении  $\varphi_{\text{к}}$  несколько расширяются и сдвигаются в сторону больших времен [2]. Качественная интерпретация

упомянутых явлений была основана на многочисленных данных, свидетельствующих об изменении свойств полимера в тонком слое связующего, располагающегося параллельно поверхности наполнителя (в граничном слое) [3]. Количество исследований в широком температурном, частотном и концентрационном интервалах, посвященных изучению влияния граничных слоев на вязкоупругие характеристики наполненных полимеров, не производилось, хотя такие исследования могут быть полезны не только при интерпретации результатов эксперимента, но и при решении проблемы регулирования вязкоупругих свойств композиционных полимерных материалов.

Наибольшую убедительность и ценность могли бы представить экспериментальные исследования вязкоупругих свойств наполненных полимеров, в которых поверхность наполнителя покрыта слоем полимера задан-

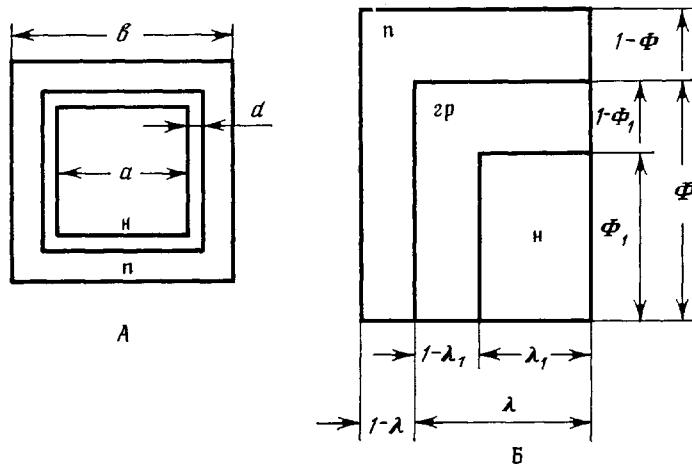


Рис. 1. Модель элементарной ячейки наполненного полимера (A) и ее плоский эквивалент (Б). Пояснения в тексте

ной толщины, со свойствами, известным образом отличающимися от свойств полимера-связующего. Однако проведение таких экспериментов связано с преодолением трудностей приготовления наполнителя с однородным полимерным слоем на поверхности, а также и с трудностями регулирования толщины и свойств этого покрытия. К тому же и объем экспериментальных работ представляется весьма значительным. Поэтому предварительно проведена расчетно-теоретическая оценка возможного влияния граничных слоев на свойства композиционного материала на простейшей модели. Такая оценка не претендует на количественное совпадение с результатами эксперимента, однако может дать представление о качественной стороне закономерностей влияния граничного слоя на вязкоупругие характеристики композиционного материала с измененными свойствами граничных слоев связующего.

Наполненный полимер в грубом приближении можно представить в виде полимерного куба (рис. 1) с длиной ребра  $b$ , в центре которого находится меньший куб из материала наполнителя. Длина ребра меньшего куба  $a$ . Последний покрыт однородным слоем полимерного материала со свойствами, отличающимися от свойств материалов внешнего и внутреннего кубов (толщина покрытия  $d$ ); этот слой имитирует граничный (точнее — межфазный) слой полимера. На рис. 1, А приведен разрез куба по плоскости симметрии, перпендикулярной его ребрам. При вычислениях принято, что толщина граничного слоя  $d$  не зависит от концентрации наполнителя  $\Phi_n = a^3/b^3$ . Чтобы определить соотношение объемных долей компонентов в модели при вариации  $\Phi_n$ , рассмотрим плоский аналог модели,

представленный на рис. 1, Б, где н – наполнитель, гр – граничный слой связующего, п – часть связующего с измененными свойствами. Отдельные части плоского аналога можно сгруппировать так, чтобы их можно было анализировать как модель Такаянаги [4]. В частности, комбинация компонентов н и гр идентична этой модели. Механические характеристики модели Такаянаги как целого сравнительно просто выражаются через свойства компонентов н и гр, а параметры модели  $\lambda_1$  и  $\Phi_1$  – через  $a$  и  $d$

$$\Phi_1 = \frac{a}{a+2d} \quad \lambda_1 = \frac{a^2}{(a+2d)^2} = \Phi_1^2$$

Согласно работе [5], действительная  $G'$  и мнимая  $G''$  части модуля сдвига модели Такаянаги выражаются через параметры  $\lambda_1$ ,  $\Phi_1$  и соответствующие механические характеристики компонентов следующим образом:

$$G_1' = (1 - \lambda_1) G_{\text{рв}}' + \frac{\lambda_1 x}{x^2 + y^2} \quad (1)$$

$$G_1'' = (1 - \lambda_1) G_{\text{рв}}'' + \frac{\lambda_1 y}{x^2 + y^2}, \quad (2)$$

где

$$x = \frac{(1 - \Phi_1) G_{\text{рв}}'}{(G_{\text{рв}}')^2 + (G_{\text{рв}}'')^2} + \frac{\Phi_1 G_{\text{н}}'}{(G_{\text{н}}')^2 + (G_{\text{н}}'')^2} \quad (3)$$

$$y = \frac{(1 - \Phi_1) G_{\text{рв}}''}{(G_{\text{рв}}')^2 + (G_{\text{рв}}'')^2} + \frac{\Phi_1 G_{\text{н}}''}{(G_{\text{н}}')^2 + (G_{\text{н}}'')^2} \quad (4)$$

Аналогично  $G'$  и  $G''$  трехкомпонентной модели в целом можно вычислить как для двухкомпонентной модели Такаянаги, приняв  $G_1'$  и  $G_1''$  характеристиками одной компоненты, а  $G_{\text{н}}'$ ,  $G_{\text{н}}''$  – другой.

Как и в предыдущем случае, параметры  $\lambda$  и  $\Phi$  можно выразить через геометрические характеристики модели и концентрацию наполнителя:  $\varphi_{\text{н}} = a^3/b^3$

$$\Phi = \frac{a+2d}{b} = \frac{a+2d}{a} \sqrt{\varphi_{\text{н}}} \quad \lambda = \frac{(a+2d)^2}{b^2} = \Phi^2$$

Уравнения для вычисления  $G'$  и  $G''$  имеют такой же вид, как уравнения (1)–(4) и отличаются лишь тем, что вместо  $\Phi_1$  и  $\lambda_1$  в них подставлены  $\Phi$  и  $\lambda$ , а вместо  $G_{\text{рв}}$  и  $G_{\text{н}}$  – соответственно  $G_{\text{н}}$  и  $G_1$ .

При вычислениях температурных зависимостей  $G'$  и  $G''$  использованы зависимости  $G_{\text{н}}'$  и  $G_{\text{н}}''$  от  $T$  для эпоксидного связующего на основе ЭД-20, отверженного ПЭПА [6]. Свойства граничного слоя варьировались в предположении, что кривые температурной зависимости  $G_{\text{рв}}'$  и  $G_{\text{рв}}''$  имеют тот же вид, что  $G_{\text{н}}'$  и  $G_{\text{н}}''$ , но сдвинуты по шкале температур либо в сторону низких («мягкий» граничный слой), либо в сторону высоких температур («жесткий» граничный слой). Толщина граничного слоя  $d=0,1a$ .

На рис. 2 приведены типичные расчетные зависимости  $G'=f(T)$  в полулогарифмических координатах при разных  $\varphi_{\text{н}}$ . В отсутствие межфазного слоя повышение концентрации наполнителя сдвигает кривые  $G'=f(T)$  по оси ординат в сторону повышения  $G'$  таким образом, что кривые располагаются почти эквидистантно (рис. 2, а) (некоторое нарушение эквидистантности наблюдается лишь в области высокоэластического состояния связующего). Наличие межфазного слоя, температура стеклования которого ниже, чем остальной части связующего, приводит к сближению

кривых  $G' = f(T)$  в области температур переходного состояния связующего, в то время как в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях кривые располагаются эквидистантно (рис. 2, б).

В случае же, когда температура стеклования межфазного слоя выше, чем остальной части связующего, эквидистантность кривых  $G' = f(T)$  сохраняется со стороны низких температур и существенно нарушается при высоких температурах, если достаточно высока концентрация межфазных слоев и свойства их достаточно сильно отличаются от свойств осталь-

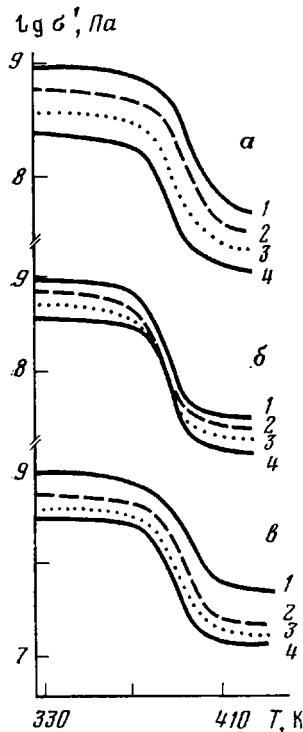


Рис. 2

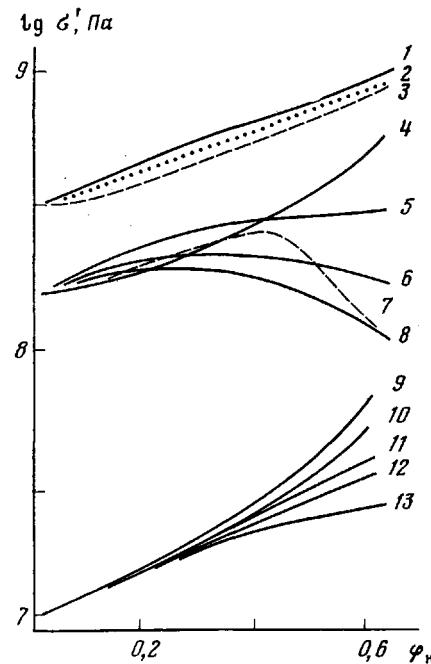


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость  $G'$  модели наполненного полимера.  $\varphi_{\text{п}}=0,6$  (1); 0,4 (2); 0,2 (3) и 0 (4). а – граничный слой отсутствует; б – граничный слой имеет  $T_{\text{м,гр}}$  на 15 К меньше, чем  $T_{\text{м,п}}$  остальной части связующего; в –  $T_{\text{м,гр}}$  на 25 К выше, чем  $T_{\text{м,п}}$

Рис. 3. Концентрационная зависимость  $G'$  при температуре эксперимента 330 (1–3), 380 (4–8) и 410 К (9–13) и  $T_{\text{м,гр}}=390, 400, 410, 420$  (1), 360 (2), 370, 380 (3), 390, 400, 410, 420 (4), 380 (5), 370 (6), 350 (7), 360 (8), 420 (9), 410 (10), 400 (11), 390 (12) и 380, 370, 360, 350 К (13)

ной части связующего (рис. 2, в). Однако при малой концентрации межфазных слоев, а также если  $T_{\text{м,гр}}$  межфазного слоя не очень отличается от  $T_{\text{м,п}}$ , влияние межфазных слоев на вид кривых  $G' = f(T)$  невелико. В более обобщенном виде влияние межфазных слоев на вязкоупругие характеристики может быть представлено на концентрационных зависимостях при различных температурах. Такие зависимости получены на основе расчетных кривых  $G' = f(T)$  и приведены на рис. 3. В случае отсутствия межфазных слоев кривые  $G' = f(\varphi_{\text{п}})$  в первом приближении могут быть аппроксимированы уравнением

$$\lg G' = \lg G_{\text{п}}' + k\varphi_{\text{п}},$$

где  $G'$  – модуль композиционного материала,  $G_{\text{п}}'$  – модуль связующего,  $k$  – наклон линейного участка кривой  $\lg G' = f(\varphi_{\text{п}})$ .

Когда связующее пребывает в стеклообразном или высокоэластическом состоянии, эта закономерность сохраняется также и для композиционного материала, содержащего межфазные слои (рис. 3, кривые 1–3). Однако в области температур переходного состояния при наличии межфазных слоев наблюдается изменение наклона кривых  $\lg G' = f(\phi_n)$ . При этом если межфазные слои обладают более высокой температурой стеклования, то угол наклона кривых увеличивается с ростом  $\phi_n$ , а при «мягких» межфазных слоях уменьшается. Более того, при достаточно большой кон-

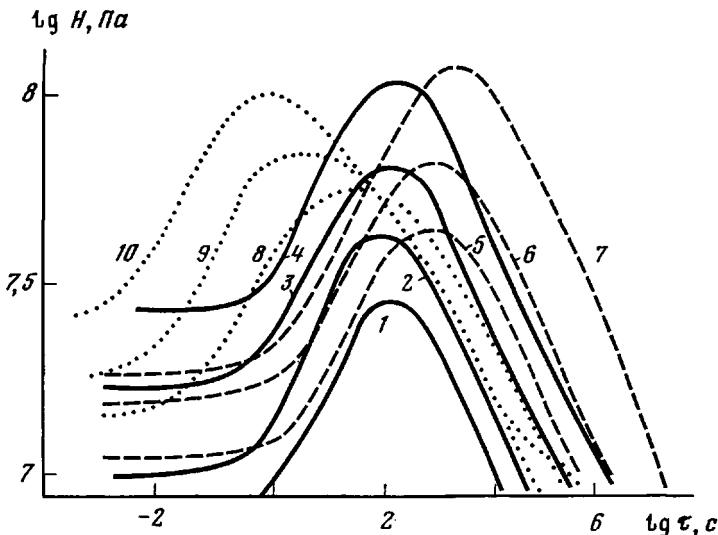


Рис. 4. Влияние повышения концентрации наполнителя на спектры времен релаксации при разных  $T_{м,гр}$ . 1–4 – граничный слой отсутствует; 5–7 –  $T_{м,гр}$  на 35 K выше  $T_{м,п}$ ; 8–10 –  $T_{м,гр}$  на 25 K меньше  $T_{м,п}$ .  $\phi_n = 0$  (1); 0,2 (2, 5, 8); 0,4 (3, 6, 9); 0,6 (4, 7, 10)

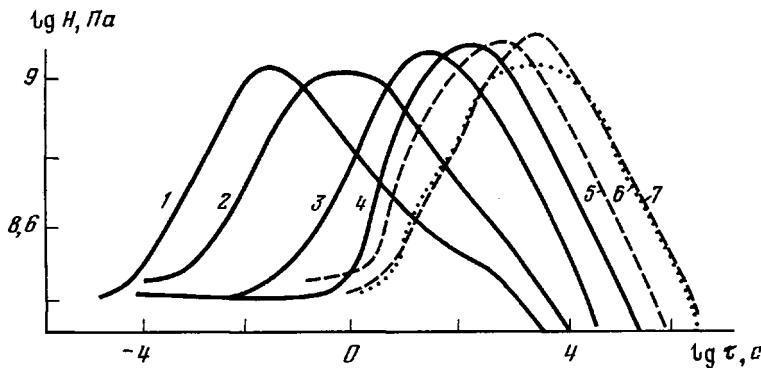


Рис. 5. Характер трансформации спектральных кривых наполненного полимера при вариации температуры стеклования граничного слоя связующего.  $T_{м,гр} = 350$  (1); 360 (2), 370 (3), 380 (4), 390 (5), 400 (6), 410, 420 K (7)

центрации межфазного слоя и достаточно большом различии в свойствах слоя и остальной части связующего наклон может стать даже отрицательным, т. е. увеличение концентрации высокомодульного наполнителя приводит к уменьшению  $G'$  (кривые 6–8).

Рассмотрим далее, как трансформируются спектры времен механической релаксации наполненного полимера по мере увеличения концентрации наполнителя при различных температурах стеклования межфазного

слоя. Из рис. 4 (кривые 1—4) видно, что повышение концентрации высокомодульного наполнителя в отсутствие межфазных слоев должно смещать спектральные кривые вверх без изменения их вида и положения максимума на оси времен. В случае же наличия межфазных слоев повышение  $\Phi_n$  приводит к заметному смещению спектральных кривых не только вверх, но и в сторону меньших времен, если межфазные слои обладают  $T_{m\text{ gr}} < T_{m\text{ n}}$  (кривые 8—10). Характерно, что «жесткие» граничные слои не вызывают столь существенного смещения спектров в сторону больших времен, однако при достаточно больших различиях  $T_{m\text{ gr}}$  и  $T_{m\text{ n}}$  и достаточно высокой концентрации межфазного слоя в спектре обычно появляется второй максимум в области больших времен релаксации.

Для иллюстрации влияния величины разности  $T_{m\text{ gr}} - T_{m\text{ n}}$  на спектр приведен рис. 5, из которого видно, что уменьшение температуры граничного слоя (при постоянной толщине и концентрации наполнителя) приводит не только к весьма заметному смещению максимума в области малых времен, но также несколько уменьшает высоту максимума и изменяет наклон нисходящего участка спектральной кривой в области больших времен релаксации. Характерно, что при «жестких» межфазных слоях повышение  $T_{m\text{ gr}}$  не оказывает столь существенного влияния на спектральные кривые композиционного материала и сравнительно мало смещает максимум в сторону больших времен.

С точки зрения приведенных расчетно-теоретических исследований интерпретация экспериментальных результатов [1, 2], упомянутых в начале сообщения, представляется обоснованной, если считать граничный слой более «жестким», чем остальная часть связующего.

Проведенные исследования, кроме того, показали, что область температур переходного состояния связующего наиболее благоприятна для выявления и изучения изменения его вязкоупругих свойств под влиянием поверхности наполнителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lipatov Yu. S., Babich V. F., Rosoviski V. F. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 4, p. 1213.
2. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 6, с. 1368.
3. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 259.
4. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 68.
5. Rosoviski V. F., Ilavsky M., Hrouz J., Dusek K., Lipatov Y. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 4, p. 1007.
6. Lipatov Yu. S., Rosoviski V. F., Rabich V. F. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 8, p. 651.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
12.V.1981

УДК 541.64:539.3

#### ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТУДНЯХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Начинкин О. И., Дудрова А. Г., Лексовская Н. П.,  
Рубан И. Г.*

Предполагается, что высокая проницаемость микрофильтрационных мембран для жидкостей обусловлена наличием трещин, соединяющих поры в твердом полимерном продукте. Трещины возникают при переходе от раствора полимера через струйноеобразное состояние к твердому полимеру вследствие такого направленного ведения технологического процес-