

E_p линейно уменьшается с повышением температуры во всем исследованном диапазоне. Полученный результат необходимо учитывать при разработке конструкционных материалов, работающих при повышенных температурах в различных режимах нагружения, так как температуру стекловидности и теплостойкость обычно определяют при сжатии и изгибе [6, 8].

Иная зависимость от температуры и типа нагружения наблюдается для максимального значения прочности, которое соответствует условиям разрыва при хрупком разрушении, а в других случаях — пределу вынужденной эластичности (рис. 2, б).

При комнатной температуре при сжатии образцы деформируются с образованием «бочки», предел вынужденной эластичности $\sigma_c = 103$ МПа. При растяжении и изгибе образцы разрушаются квазихрупко, однако величины разрывной прочности различны: при растяжении $\sigma_b = 76$ МПа и при сжатии $\sigma_a = 115$ МПа. Эта разница между σ_b и σ_a , по всей вероятности, обусловлена дефектностью образцов. Дефекты могут быть объемными или поверхностными. Однако доля объемных дефектов в образцах на растяжение и изгиб должна быть одной и той же, поскольку образцы отверждали и охлаждали в одинаковых условиях. Следовательно разница между величинами прочности при растяжении и изгибе в значительной степени обусловлена поверхностными дефектами. Такое же различие между σ_b и σ_a наблюдается и при повышенных температурах, хотя в данных случаях на диаграмме $\sigma - \epsilon$ проявляется плато вынужденной эластичности (рис. 1).

В отличие от изменения модуля с температурой относительная величина прочности уменьшается практически одинаково независимо от режима нагружения (рис. 2, б). При этом прочность при изгибе больше, чем при других режимах нагружения. Однако разница между прочностью при изгибе и сжатии незначительна и составляет 10–15 МПа, т. е. наименьшая величина прочности наблюдается при растяжении, что обусловлено, как уже подчеркивалось, поверхностными дефектами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарнопольский Ю. М., Кинцис Т. Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. М.: Химия, 1981.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
3. Солодышева Е. С., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Андреевская Г. Д., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1645.
4. Бабич В. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1966.
5. Компаниец Л. В., Бернацкий А. Д., Брайнес М. Я., Белостоцкая Н. Л., Прут Э. В. Механика полимеров, 1975, № 6, с. 1130.
6. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коэрига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 227.
7. Земляков И. П. Механика полимеров, 1965, № 4, с. 47.
8. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VII.1982

УДК 541.64:66.022.32

СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛИ

Ушанов С. М., Плавник Г. М., Нанушьян С. Р.,
Дашкевич Л. Л.

Кремнийорганические композиции ускоренной вулканизации находят широкое применение, однако общий их недостаток — сравнительно низкая прочность (от десятых долей до нескольких мПа). Нами исследована бинарная композиция, представляющая собой смесь винилсодержащего

полиорганосилоксанового каучука (ПОС) и олигогидридсилоксана (ОГС). Методом малоуглового рассеяния было показано [1], что молекулы ОГС помимо выполнения роли спивающего молекулы ПОС агента в результате реакции дегидроконденсации формируют образования гомополимера размером ~ 10 нм, выпадающие в виде дисперсной фазы. Эти образования, прочно связанные с молекулами каучука, играют роль активного наполнителя [2]. Эффект усиления наблюдается только при избытке молекул олигомера по сравнению со стехиометрическим соотношением между винильными группами каучука ПОС и гидридными группами ОГС. Так, предел прочности и относительное удлинение при разрыве образцов, приготовленных из композиции С, в которой наблюдается стехиометрическое соотношение между активными группами, равны соответственно 0,5 мПа и 160%, а у композиции оптимального состава А, содержащей 30% ОГС и 70% ПОС, равны соответственно 4,2 мПа и 90%.

Возникло предположение, что физико-механические характеристики композиции ОГС с ПОС можно повысить, если дополнительно применить известный метод усиления, вводя мелкодисперсные минеральные наполнители. Для проверки этого предположения выбрали в качестве наполнителя двуокись титана рутильной модификации, широко применяемую в различных кремнийорганических композициях [3]. Средний размер частиц наполнителя составлял 12 мкм.

Композиции готовили и отверждали по методике, описанной ранее [1]. Прочность и относительное удлинение определяли при растяжении образцов с рабочей частью размером $0,6 \times 5 \times 25$ мм на малогабаритной разрывной машине. Скорость движения захвата составляла 0,8 мм/с.

На рис. 1, а представлена зависимость прочности и относительного удлинения композиции оптимального состава А от объемной концентрации наполнителя θ . Исследования показали, что введение всего лишь 0,5% TiO_2 приводит к уменьшению предела прочности σ_p композиции более чем в 2 раза. Весьма резко падает и относительное удлинение при разрыве ε_p . Затем с ростом концентрации TiO_2 прочность монотонно растет, а ε_p медленно уменьшается. При максимально допустимой, с точки зрения вязкости композиции, концентрации TiO_2 , равной 25%, прочность превышает исходное значение σ_p в 1,8 раза, а ε_p составляет 45% от исходной величины. Таким образом, исследования показали, что при введении в композицию А TiO_2 наблюдается двоякий эффект как разупрочнения, так и упрочнения, причем первое превалирует в области малых, а второе в области больших концентраций наполнителя.

Совершенно иное влияние оказывает TiO_2 на композицию стехиометрического состава С (рис. 1, б). В этом случае наблюдается незначительное (на 10%) падение прочности при $\theta=2\%$, а затем прочность композиции начинает резко расти. Когда концентрация TiO_2 достигает 25%, прочность композиции возрастает в 4,5 раз по сравнению с исходным значением. Таким образом, в композиции С TiO_2 ведет себя как активный усиливающий наполнитель.

Для выяснения механизма действия TiO_2 на наши композиции мы обратились к их деформационным характеристикам. По исходным деформационным кривым, полученным при растяжении образцов, были построены кривые в координатах уравнения Муни – Ривлина (рис. 2). Как видно, кривые для ненаполненных композиций А и С сильно различаются. Это связано с наличием в композиции А дисперсной фазы олигомера, играющей роль «внутреннего» активного наполнителя. Кривая Муни – Ривлина для композиции С имеет вид, характерный для обычных наполненных каучуков.

Введение 0,5% TiO_2 в композицию А приводит к резкому изменению ее деформационных свойств. График на рис. 2 для этой композиции приближается к кривой, соответствующей ненаполненной композиции С, что

свидетельствует о разрушении в ней структуры, характерной для композиции А. Введение в композицию А 18% TiO_2 приводит к эффекту, характерному для усиливающих наполнителей: кривая резко поднимается вверх и ее наклон увеличивается.

Таким образом, механизм влияния частиц TiO_2 на нашу композицию предположительно заключается в следующем. Частицы TiO_2 интенсивно сорбируют молекулы олигомера, покрываясь олигомерной оболочкой. При этом, если олигомер взять в избытке (композиция А), происходит блоки-

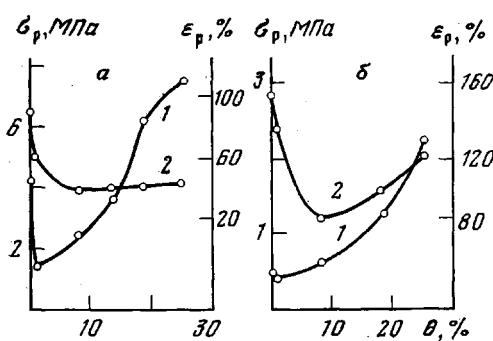


Рис. 1

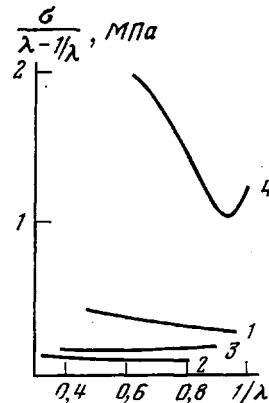


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости предела прочности (1) и относительного удлинения (2) при разрыве при растяжении композиций оптимального А (а) и стехиометрического состава С (б) от объемной концентрации наполнителя

Рис. 2. Деформационные кривые, перестроенные в координатах уравнения Муни – Ривлина, для ненаполненной композиции А (1), ненаполненной композиции С (2), композиции А, содержащей 0,5 об.% TiO_2 (3), и композиции С, содержащей 18 об.% TiO_2 (4)

рование выпадения отдельной мелкодисперсной среды олигомера, и «внутреннее наполнение» не осуществляется. Прочностные и деформационные характеристики композиции приближаются к значениям, которые обеспечивают использование стехиометрического состава С. Кроме того, TiO_2 , как активный наполнитель, обладает обычным усиливающим действием, которое проявляется при высоких его концентрациях.

Двойная роль активного наполнителя в полимерных композициях, обладающих дисперсной структурой, заставляет усомниться вообще в целесообразности усиления таких композиций путем введения минеральных наполнителей. Но, с другой стороны, при введении в композицию наполнителей с целью улучшения иных, например электрофизических, свойств следует учитывать возможность резкого ухудшения ее физико-механических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушанов С. М., Плавник Г. М., Нанушьян С. Р., Епифанов Г. И. Высокомолек. соед., Б, 1979, т. 21, № 10, с. 735.
2. Аксенов А. П., Епифанов Г. И., Ушанов С. М., Нанушьян С. Р. Пласт. массы, 1980, № 10, с. 20.
3. Северный В. В., Кулешов А. П. Каучук и резина, 1980, № 9, с 14.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
26.VII.1982