

хода $T_{\text{пп}}$ смектик — изотропный расплав имеет место аномальное изменение характера температурной зависимости λ , сопровождающееся усадкой образца с последующим сохранением его размеров при дополнительном повышении температуры. Подробный анализ термоэластического поведения гребнеобразных ЖК-эластомеров составляет предмет дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бовей Ф.* Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М., 1959. С. 153.
2. *Shultz A. R., Bovey F. A.* // *J. Polymer Sci.* 1956. V. 22. P. 485.
3. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 303.
4. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987. С. 166.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18.V.1988

УДК 541.64:547.241

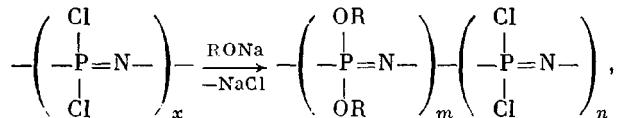
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА НА СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Тур Д. Р., Филатов И. С., Ахраменко А. И.,
Виноградова С. В., Провоторова Н. П., Слонимский Г. Л.,
Дубович И. И.

Полимерные материалы, предназначенные для эксплуатации в условиях холодного климата, должны сохранять свойства в заданных пределах в интервале температур -70 — $+60^\circ$, выдерживать резкие перепады температур (30 — 40°) с переходом через нуль и быть устойчивыми к УФ-облучению [1]. Полифтораллоксифосфазены (ПФ) удовлетворяют этим требованиям [2]. Однако влияние таких особенностей холодного климата, как высокая солнечная радиация, большие перепады температур и т. п., на их свойства не изучены.

В настоящей работе исследовано влияние жестких условий холодного климата на физико-механические свойства пленочных образцов и ММ характеристики двух ПФ-структур.

Синтез ПФ осуществляли конденсацией линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена (ПХФ) с фторалкоголятами Na по ранее описанной методике [3]

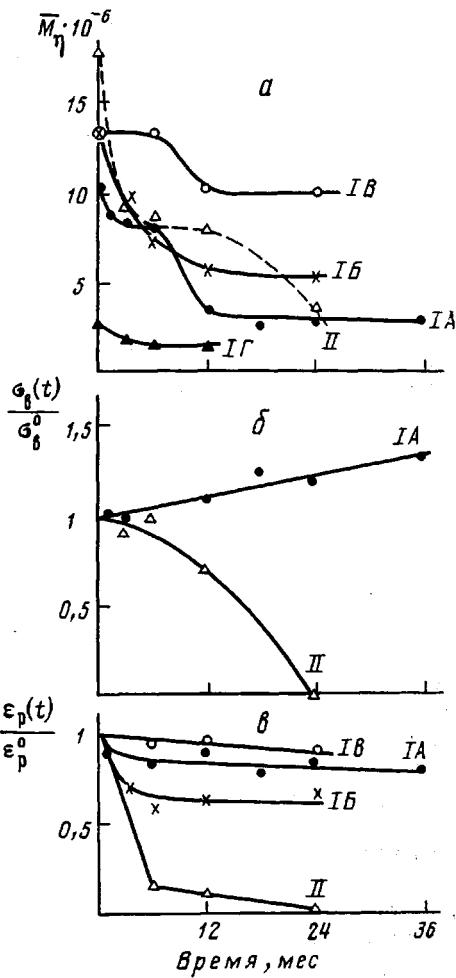


где $\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$ (ПФ-IА-Г) и $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (ПФ-II).

Пленки ПФ готовили поливом 2%-ного раствора в этилацетате на стеклянную поверхность.

Измерения деформационно-прочностных характеристик неориентированных пленочных образцов (длина 50, ширина 10 мм) проводили на разрывной машине ГР-10 (ГДР), скорость растяжения 0,167 мм/с. Степень кристалличности рассчитывали из теплот плавления кристаллической фазы $\Delta H_{\text{пп}}$, определенных методом ДСК на приборе ДСМ-2 со скоростью нагревания 12,5 град/мин относительно $\Delta H_{\text{пп}^0}$ полностью закристаллизованного ПФ, равной $\sim 8,5$ кал/г [5].

Изменение ММ полифосфазена (*a*), относительного напряжения вынужденной эластичности (*b*) и относительного удлинения при разрыве (*c*) неориентированных пленок ПФ в условиях холодного климата. σ_b^0 и ε_p^0 – начальные, $\sigma_b(t)$ и $\varepsilon_p(t)$ – текущие значения. Цифры у кривых соответствуют образцам ПФ в таблице



Исследуемые ПФ обладают высокой химической однородностью и, за исключением ПФ-ІГ, имеют сверхвысокую ММ (таблица). ПФ-ІА-В и ПФ-ІІ характеризуются сравнительно узкими ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1,4$ при использованной в настоящей работе продолжительности синтеза ПХФ 50 ч при 250° и содержании остаточной воды в реакционной среде $\leq 1,5 \cdot 10^{-3}$ об. % [6]). Полидисперсность ПФ-ІГ несколько больше ($1,4 < \bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2$) из-за гидролитической деструкции его макромолекул в процессе синтеза (содержание остаточной воды в реакционной системе составляло $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ об. %).

Исследование влияния холодного климата на свойства ПФ проводили в условиях открытого атмосферного экспонирования пленочных образцов в г. Якутске в течение 2–3 лет. На рисунке приведена динамика изменения ММ и наиболее характерных деформационно-прочностных показателей исследованных ПФ.

Как видно из рисунка, *a*, воздействие холодного климата приводит к снижению ММ полифосфазенов. Хорошее совпадение констант седиментации S_0 , измеренных по методу Сведберга [7] ($45,5 \cdot 10^{-13}$ см/с·дин для ПФ-ІА ($t=24$ мес), $38,5 \cdot 10^{-13}$ см/с·дин для ПФ-ІІ ($t=24$ мес)) и рассчитанных для линейных макромолекул этих полимеров из \bar{M}_n по методу Флори–Манделькерна [8] (соответственно $44,3 \cdot 10^{-13}$ и $37,7 \cdot 10^{-13}$ см/с·дин), свидетельствует в пользу протекания деструктивных процессов и отсутствия ветвления макромолекул ПФ. Интенсивность и глубина деструктивных

Характеристики исходных образцов ПФ

Полимер	Содержание P—Cl- групп *, мол. %	$\bar{M}_n^{**} \cdot 10^{-6}$	Толщина пленок, мкм	σ_b , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	a , %
ПФ-IA	0,03	10,4	50	8	10	290	22
ПФ-IB	0,10	13,4	100	9	26	650	25
ПФ-IV	0,10	13,4	500	10	24	460	34
ПФ-IG	0,03	2,7	50	0	6	30	33
ПФ-II	0,03	17,7	50	6	8	510	-

* Рассчитано из содержания остаточного хлора, которое определяли методом кулонометрического титрования; точность измерений $\pm 0,005$ абс. %.

** Для ПФ-IA-Г $[\eta]_{TGF} = 1,55 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0.88}$; для ПФ-II $[\eta]_{TGF} = 6,15 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0.85}$ [4].

процессов зависит от химического строения боковых фторалкоксигрупп, содержания незамещенных P—Cl-групп, исходной ММ, толщины пленок и эффективности воздействия холодного климата. Деструкция ПФ-IA-B в основном происходит в первый год экспонирования. Молекулярная масса ПФ-IA (толщина пленки 50 мкм), например, в последующие 2 года практически не меняется. В отличие от него весьма интенсивная деструкция ПФ-II при той же толщине пленки имеет место в течение двух лет экспонирования. Сравнительно высокую чувствительность молекулярной массы ПФ-IA-B и ПФ-II к деструктивным процессам в отличие от ПФ-IG можно объяснить проявлением эффектов сверхвысокой ММ и узкого ММР этих полимеров.

Изменение прочности пленок ПФ при растяжении σ_p во время экспонирования в условиях холодного климата зависит от химического строения ПФ. σ_p ПФ-IA-B снижается незначительно. Пленки ПФ-IA, например, через 3 года сохраняют $\sim 95\%$ от исходной σ_p .

Изменение σ_p ПФ-II более заметно. Через 2 года ее значение составляет $\sim 70\%$ от исходной σ_p .

Принципиальные различия между ПФ-IA и ПФ-II проявляются в характере изменения предела вынужденной эластичности σ_b (рисунок, б). Заметное повышение σ_b ПФ-IA с ростом продолжительности экспонирования можно объяснить увеличением содержания упорядоченных областей в образцах. По данным ДСК, за первый год экспонирования их содержание возрастает от 22% ($\Delta H_{пл}=1,9$ кал/г) до 34% ($\Delta H_{пл}=2,9$ кал/г). Размеры кристаллитов при этом не меняются ($T_{пл}=74-75^\circ$). В отличие от ПФ-IA σ_b ПФ-II под действием холодного климата снижается, причем настолько интенсивно, что через 2 года высокоэластическая деформация в ПФ-II уже не развивается. Низкие значения теплот плавления кристаллитов ($\Delta H_{пл}\sim 0,6$ кал/г) не позволяют оценить изменение их содержания. Однако по снижению $T_{пл}$ кристаллической фазы от 92° для исходных образцов ПФ-II до 85° после 1 года экспонирования можно судить о том, что кристаллическая фаза ПФ-II претерпевает изменения, приводящие к уменьшению размеров упорядоченных областей или повышению их дефектности. Для выяснения причин такого поведения ПФ-II требуется специальное исследование его кристаллической структуры.

Характерным, наиболее чувствительным к климатическому старению параметром эластичных полимерных материалов, к которым, в частности, относятся исследуемые ПФ, является относительное удлинение при разрыве ε_p [1]. Как и следовало ожидать, ε_p ПФ во время экспонирования монотонно снижается (рисунок, в). При этом наблюдается существенное различие между интенсивностью снижения ε_p ПФ-IA-B и ПФ-II. Существенное изменение молекулярной массы ПФ-IA-B незначительно сказывается на относительном изменении ε_p . ПФ-IA ($t=36$ мес) и исходный ПФ-IG имеют одинаковые значения средней ММ (рисунок, а) и степени крис-

талличности, равной 33 %. ε_p этих образцов составляет соответственно 230 и 30 %. Это, вероятно, обусловлено наличием сверхвысокомолекулярной фракции в ПФ-ІА ($t=36$ мес) и, возможно, также различной морфологией упорядоченных областей: $T_{пл}$ ПФ-ІА ($t=36$ мес) составляет 75° , что на 7° выше исходного ПФ-ІГ ($T_{пл}=68^\circ$).

Для оценки и прогнозирования климатической устойчивости эластичных полимеров предложен относительный показатель климатической устойчивости $\alpha(t)$, изменяющийся в процессе старения от 1 до 0 [1]

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_k}{\varepsilon_0 - \varepsilon_k},$$

где ε_0 , $\varepsilon(t)$ и ε_k — начальное, текущее и предельное (критерий) значения ε_p .

По абсолютному значению $\alpha(t)$ для конкретного срока старения введена следующая градация полимеров по климатической устойчивости: высокая устойчивость $\alpha(t) > 0,5$, средняя $-0,5 \geq \alpha(t) \geq 0,2$ и низкая $-\alpha(t) < -0,2$ [1]. Рассчитанные при $t=12$ мес значения $\alpha(t)$ составляют для ПФ-ІА ($\varepsilon_k=17\%$) и ПФ-ІІ ($\varepsilon_k=9\%$) соответственно 0,9 и 0,1. Это дает основание относить ПФ-ІА к полимерам с высокой устойчивостью к действию холодного климата. В отличие от него ПФ-ІІ неустойчив в условиях холодного климата.

С учетом экспоненциального закона изменения $\alpha(t)$ имеется формула для расчета времени сохраняемости полимерного материала в условиях низких температур [1]

$$t_{kp} = t_2 + (t_3 - t_2) \frac{\ln \frac{\alpha(t_2)}{\alpha_k}}{\ln \frac{\alpha(t_2)}{\alpha(t_3)}},$$

где t_2 и t_3 — произвольно выбранные времена экспонирования.

Приняв значение α_k равным 0,1, получаем, что время сохраняемости неориентированных пленок ПФ-ІА в условиях холодного климата составляет ~ 18 лет, т. е. значительно больше, чем у ПЭ (2 года [1]) и ряда других материалов, находящихся при 20° в высокоэластическом состоянии. На основе полученных результатов сверхвысокомолекулярный полиглицидил (трифторметокси)фосфазен] типа ПФ-ІА можно считать перспективным полимером для применения в условиях холодного климата, как самостоятельно, так и в качестве низкотемпературного модификатора других материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- Филатов И. С. // Климатическая устойчивость полимерных материалов. М., 1983. 214 с.
- Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 87.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Ширнина Т. А., Еспенбергова Д. А., Губанов В. А., Пономарев А. И., Соколов С. В., Иванова Г. А. А. с. 1024482 СССР // Б. И. 1983. № 23. С. 83.
- Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О., Тарасов А. И., Дубровицкий В. И. // Поликонденсационные процессы 85. София, 1986. С. 152.
- Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
- Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.
- Svedberg T., Redersen K., Kai O. // The Ultracentrifuge. Oxford, 1940. 478 p.
- Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 212.