

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 10. С. 1678.
2. Журков С. Н. // Вестн. АН СССР. 1957. № 11. С. 78.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
4. Иванов Ю. М. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 8. С. 2529.
5. Журков С. Н., Абасов С. А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1703.
6. Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 1092.
7. Журков С. Н., Абасов С. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 441.
8. Регель В. Р., Санфирова Т. П. // Проблемы прочности. 1974. № 2. С. 3.
9. Пичугина С. В., Разинская И. Н., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 171.
10. Иванов Ю. М. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 7. С. 1291.
11. Иванов Ю. М. // Механика полимеров. 1965. № 6. С. 92.
12. Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 8. С. 1339.
13. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3344.
14. Иванов Ю. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 189.
15. Козлов П. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964. Т. 9. № 6. С. 660.

Центральный научно-исследовательский
институт строительных конструкций
им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию
18.V.1987

УДК 541(15+64):539.2

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НАПОЛНЕННОГО ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

Плескачевский Ю. М., Смирнов В. В., Быковская Н. Г.,
Макаренко В. М.

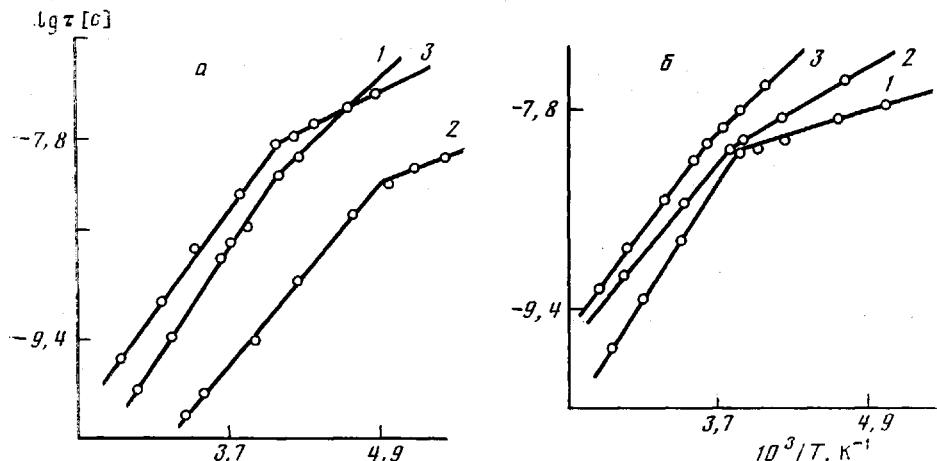
Применение дивинилстирольных термоэластопластов (ТЭП) предопределяет разработку научно обоснованных принципов создания материалов на их основе [1]. При этом важным фактором является разработка методов регулирования совместимости полимерных ингредиентов, определяющих эксплуатационные свойства композитов. Широкие возможности в регулировании структуры и свойств полимерных материалов достигаются совместным действием наполнителей и ионизирующих излучений [2], влияние которых на структурообразование одного из типов ТЭП исследовано в настоящей работе. Изменение структуры ТЭП оценивали методом парамагнитного зонда, успешно примененного для оценки свойств исходного полимера в работе [3].

Образцы ТЭП с содержанием 30 вес.% ПС и $M_n=7 \cdot 10^4$, а также его смеси с графитом марки С-1 (0,5 вес. ч. графита на 100 вес. ч. ТЭП) получали из раствора в бензине с последующим переосаждением этиловым спиртом и сушкой в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 323 К (до постоянного веса). Пленки формировали методом горячего прессования при 473 К, давлении 15 МПа в течение 100–120 с. В качестве парамагнитного зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, который вводили в образцы из газовой фазы при 343 К в течение 3 ч. Концентрация радикала в образце $\sim 10^{17}$ спин/ см^3 . Радиоспектроскопические исследования проводили на спектрометре РЭ-1306. Пленку облучали в водной среде на установке РХМ-гамма-20 с последующей термообработкой в той же среде при 363 К. Времена корреляции вращения зонда рассматривали в интервале $10^{-9} < \tau < 10^{-7}$ с, используя модель изотропного скачкообразного вращения радикала — зонда при $A_{zz}=39$ Гс, $\delta=3$ Гс (определенны экспериментально), $a=2,55 \cdot 10^{-9}$ с, $b=-0,615$.

На рисунке представлены температурные зависимости времен корреляции вращения радикала-зонда в исходном наполненном графитом и облученном ТЭП. Характерной особенностью представленных кривых яв-

ляется излом, наблюдающийся по данным работы [4] вблизи T_c полимера. Значения энергий активации E вращения зонда и предэкспоненциальных множителей τ_0 для исследуемых композиций представлены в таблице.

Экспериментальные исследования структуры ТЭП, выполненные в работе [3], показали, что это гетерофазные системы, состоящие из непрерывной СКД-фазы, в которой распределены дискретные ПС-агрегаты.



Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ для чистого ДСТ-30 (а) и для композиций с 0,5 вес. ч. графита (б). Доза облучения 0 (1), 10 (2) и 25 Мрад (3)

В работе [4] установлено, что при введении нитроксильного радикала в исследуемый образец из газовой фазы он попадает преимущественно в фазу каучука. Это подтверждается определенным нами методом парамагнитного зонда, значением $T_c=243$ К, лежащим в области, промежуточной между T_c индивидуальных гомополимеров, но относительно близкой к T_c .

Энергии активации и предэкспоненциальные множители для исследуемых композиций в областях выше T_c (τ_0 и E) и ниже T_c (τ_0' и E')

Доза облучения, Мрад	T_c , К	$\lg \tau_0$, [с]	E , кДж/моль	$\lg \tau_0'$, [с]	E' , кДж/моль
Без наполнителя					
0	243	-10,45	9,51	-9,52	$8,95 \pm 0,14$
10	203	-10,95	7,62	-9,12	$4,14 \pm 0,07$
25	250	-10,05	9,15	-8,52	$4,29 \pm 0,12$
Наполнитель графит					
0	258	-10,35	7,91	-8,48	$2,67 \pm 0,15$
10	263	-9,73	6,03	-8,83	$5,13 \pm 0,13$
25	273	-9,65	6,56	-9,28	$9,18 \pm 0,05$

СКД, равной 193 К (определенена методом термомеханической релаксации в работе [6]).

Вместе с тем следует отметить, что экспериментально полученное в настоящей работе повышенное значение T_c может являться следствием проникновения радикала-зонда в межфазные области ПС- и СКД-блоков, образующихся при взаимной диффузии макромолекул [1]. Следует также учесть имеющую место зависимость значений T_c от методов их определения [7].

При воздействии γ -излучения в СКД-блоках одновременно протекают процессы деструкции и сшивания. Микроструктура ПС-блоков при этом

практически не изменяется, так как ПС не сшивается и не деструктирует при облучении исследуемыми дозами. В работе [8] показано, что при дозах облучения до 10 Мрад протекает преимущественно процесс деструкции СКД-блоков. Структура СКД-фазы разрыхляется, молекулярное движение коротких отрезков цепей эластомера становится более интенсивным, что и подтверждается наблюдаемым понижением T_c (рисунок).

При увеличении дозы облучения (до 25 Мрад и более) процесс сшивания начинает преобладать над процессом деструкции, между СКД-блоками образуются прочные нелабильные химические связи, ограничивающие перемещение цепных молекул, что ведет к увеличению жесткости системы и повышению T_c .

Эффективные значения E вращения стабильного иминоксильного радикала в исходном и облученном ТЭП составили 7,6–9,5 кДж/моль в области выше T_c . Ниже T_c этот интервал составляет 4,1–8,95 кДж/моль. Как отмечено в работе [5], возможной причиной различий в значениях E выше и ниже T_c является изменение характера взаимодействия радикала с матрицей. При высоких температурах подвижность зонда тесно связана с общим кинетическим движением сегментов цепи полимерных молекул и величина E близка к энергии активации сегментального движения в полимерах. Значения E при $T < T_c$ определяются снижением плотности упаковки полимерных цепей. Полученные значения E в области $T > T_c$ также подтверждают существование конкурирующих процессов сшивания и деструкции (таблица). Тем не менее для застеклованного состояния экстремальная зависимость E от дозы облучения слабо выражена.

Введение графита приводит к увеличению T_c СКД-фазы (рисунок). Полученный результат согласуется с известными данными. В работах [9, 10] установлено, что появление поверхности раздела приводит к образованию разрыхленных напряженных областей с пониженной плотностью [9], а адсорбция макромолекул СКД на минеральном наполнителе формирует граничный слой с пониженной подвижностью макромолекул. Поэтому зарегистрированное изменение T_c показывает возможность введения стабильного иминоксильного радикала в межфазные слои и оценки подвижности их макромолекул методом парамагнитного зонда. Воздействие ионизирующего излучения проявляется в монотонном увеличении T_c , что несомненно является результатом увеличения межмолекулярного взаимодействия. Подобное различие в действии облучения на исходный и наполненный ТЭП вызвано, по-видимому, наличием межфазных областей в СКД-фазе и особенностями их структуры (низкой подвижностью и плотностью), где наряду с процессами межмолекулярного сшивания возможно также образование химических связей каучук — наполнитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термоэластопласты/Под ред. Моисеева В. В. М., 1985.
2. Гордиенко В. П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1986.
3. Коварский А. Л., Буркова С. Г., Вассерман А. М., Морозов Ю. Л. // Докл. АН ССР. 1971. Т. 196. № 2. С. 383.
4. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986.
5. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. // Успехи химии и физики полимеров/Под ред. Роговина З. А. М. 1973. С. 31.
6. Соголова Т. И., Акутин М. С., Цванкин Д. Я., Кербер М. Л., Муджири Б. Г., Чердабаев А. Ш. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2505.
7. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М., 1974.
8. Туторский И. А., Кондратьев А. Н., Шаталов В. П., Бойкачева Э. Г. // Тр. МИТХТ, 1973. Т. 3. № 21. С. 134.
9. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977.
10. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979.

Институт механики
металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
2.VI.1987