

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ С РАЗВИТЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕЖФАЗНЫМИ СЛОЯМИ

Харланов Н. А.

Исследовали релаксационные переходы вблизи температуры стеклования в отверженных смесях кремнийорганического лака КО-915 и эпокси-силиксановой смолы Т-111 в широком диапазоне концентраций. Конфигурация макромолекул лака циклическая, а смолы — звездообразная. Смешение и отверждение проводили, как описано в работе [1]. Изучение фазовой структуры предельно отверженных смесей при заданной температуре показало, что в зависимости от состава можно выделить три типа фазовых структур: смеси с содержанием смолы <40 об.% представляют собой матричные структуры, смеси с содержанием смолы 40–80 об.% имеют ячеистую структуру, а смеси с более высоким содержанием смолы имеют смешанный тип структур, т. е. в матрице, как единой фазе можно наблюдать диспергированную фазу и ячейки разных размеров [2].

Исследовали структурное стеклование (как основной кинетический релаксационный процесс в смесях полимеров) с применением дилатометрических методов, как в работах [3, 4], сквозную остаточную проводимость по методу и на образцах, описанных в работе [1], и релаксацию дипольной поляризации на образцах и установке, описанной в работе [5].

Комплекс проведенных исследований позволил установить, что независимо от состава и типа фазовой структуры смеси обнаруживают два коэффициента термического расширения (КТР) — один для стеклообразного, а другой для высокоэластического состояния, и на зависимости $\Delta l=f(T)$, линейной для обоих состояний смесей всех составов, наблюдается один излом, связанный с переходом смесей из одного релаксационного состояния в другое. На температурной зависимости сквозной проводимости γ , построенной в аррениусовских координатах (рис. 1), можно выделить два участка: для стеклообразного состояния характерна линейная зависимость, а для высокоэластического — криволинейная с ярко выраженным изломом при переходе от криволинейного участка к прямолинейному. Смеси всех составов и типов структур обнаруживают одну область релаксации дипольной поляризации вблизи температуры стеклования (α -процесс) и одну область релаксации вблизи 240 К (β -процесс).

Полученные результаты позволили установить, что независимо от состава и типа фазовой структуры смеси ведут себя в переменных электрических и температурных полях как гомогенные полимерные системы, и поэтому будем называть их квазигомогенными смесями. Наблюдаемые изменения основных параметров электрической релаксации вблизи точки стеклования указывают на непостоянство свойств фаз и переходных межфазных слоев. В этом смысле морфологически изученные смеси не эквивалентны механическим смесям, для которых основные параметры релаксации компонентов смеси не зависят от их количественного соотношения в смесях.

Используя концепцию, связывающую температуру стеклования со свободным объемом [6, 7], в работе [8] установили, что $\beta_{\text{вв}}T_c \approx 0,2$; $\beta_c T_c \approx 0,08$; $(\beta_{\text{вв}} - \beta_c)T_c \approx 0,12$, где $\beta_{\text{вв}}$ и β_c — объемные КТР смесей в высокоэластическом и стеклообразном состояниях; T_c — температура стеклования.

Значения всех трех констант по Симхи — Бойеру универсальны и не зависят от природы полимера, а по смыслу представляют собой удельные свободные объемы полимера в высокоэластическом и стеклообразном состояниях и долю свободного объема, представляющую разность свободных объемов при высокоэластическом и стеклообразном состояниях. Расчет этих констант для смесей всех исследованных составов показал, что для большинства смесей их значения существенно отличаются от универсаль-

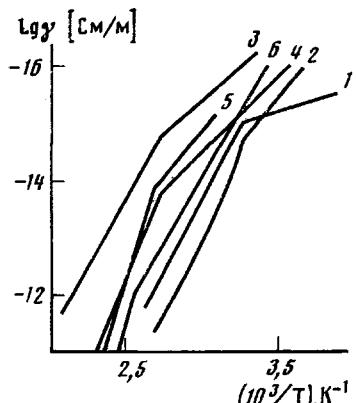


Рис. 1

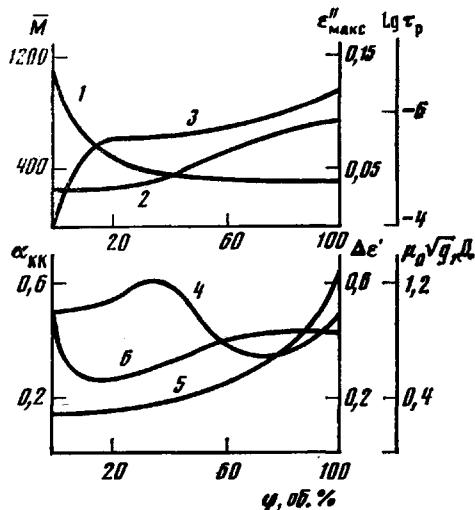


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость сквозной проводимости смесей полимеров, содержащих 0 (1), 10 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) и 100 об.% (6) смолы Т-111 в лаке КО-915

Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров α -процесса релаксации дипольной поляризации смесей лака КО-915 и смолы Т-111 средней ММ (1), потерь в максимуме ϵ''_{\max} (2), времени релаксации $\lg \tau_p$ (3), параметра Коула – Коула α_{KK} (4), инкремента $\Delta \epsilon'$ (5), динамического момента кинетической единицы $\mu_0 \sqrt{g_K D}$ (6)

ных. Такое расхождение вызвано тем, что теория [6, 7] не дает зависимости доли свободного объема от конфигурационного набора макромолекул и их жесткости.

Результаты, полученные при исследовании α -процесса релаксации дипольной поляризации в смесях исследуемого класса (рис. 2), содержат количественные данные о макроскопических свойствах и микроскопических характеристиках изучаемых смесей. Они получены на основе изучения температурно-частотных зависимостей ϵ' и $\tan \delta$ (или ϵ''). Частотные зависимости диэлектрической проницаемости обрабатывали по методу круговых диаграмм Коул – Коула.

Выяснение точных количественных связей между макроскопическими и микроскопическими свойствами смесей в настоящее время невозможно, так как процессам изменения свойств смесей вследствие образования химических, водородных и диполь-дипольных связей между макромолекулами компонентов в фазах и переходных межфазных слоях трудно придать аналитический вид в понятиях конформационной динамики. Поэтому анализ свойств смесей полимеров в настоящее время основывается на обобщении экспериментальных зависимостей.

Наблюдаемые изменения основных параметров релаксации структуры, проводимости и дипольной поляризации в диэлектриках из смесей полимеров и их зависимость от состава свидетельствует о наличии развитой поверхности контакта между фазами, отличающимися неоднородностью и несовершенством структуры. Механизм образования переходных межфазных слоев в смесях подобного класса описан в работе [2]. Действие различных факторов, ограничивающих молекулярную подвижность в переходных слоях, обеспечивает экспериментально наблюдаемые изменения параметров релаксации.

В высокоэластическом состоянии смеси представляют собой структурированные жидкости и КТР при $T > T_c$ определяется в основном увеличением свободного объема. Увеличение в смеси концентрации звездообраз-

ных молекул приводит к возрастанию объема вследствие конфигурационных влияний. Следовательно, доля объема, необходимого для перегруппировки сегментов и комплексов макромолекул, уменьшается, минимальная доля свободного объема, необходимого для перехода системы в стеклообразное состояние, уменьшается; значение константы $\beta_{\text{вв}} T_c$ оказывается отличным от универсального и зависит от состава смеси. Зависимость основных параметров электрической релаксации ($\alpha_{\text{кк}}$, $\Delta \epsilon'$, $\epsilon_{\text{макс}}$) обусловлены изменением протяженности кинетических единиц и влиянием стерических затруднений [2]. Процесс проводимости смесей в этом состоянии связан с возрастанием энергии активации от смеси к смеси вследствие тех же конфигурационных влияний, а криволинейный характер зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ обусловлен возрастанием интенсивности теплового движения, для которого характерно, что перемещение проводимости облегчается перестройкой ближнего порядка.

В стеклообразном состоянии протяженность кинетических единиц остается практически постоянной для смесей с содержанием смолы >40 об.%, но и в этом случае значение параметра $\beta_c T_c$ вследствие конфигурационных влияний оказывается отличным от универсального. Энергия активации сквозной проводимости не зависит от температуры и, как следует из рис. 1, с возрастанием концентрации смолы в лаке возрастает энергия активации, что также связано с увеличением роли кооперативных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харланов Н. А. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 7. С. 128.
2. Харланов Н. А. // Изв. вузов. Физика. 1987. № 11. С. 126.
3. Санжаровский А. Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., 1974. 114 с.
4. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М., 1978. 183 с.
5. Харланов Н. А. // Завод. лаб. 1982. № 3. С. 36.
6. Вильямс Д. Проблемы современной физики. М., 1956. С. 12.
7. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 93.
8. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 278.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила в редакцию
10.VIII.1988

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛБЕНЗИДИАЗОЛА

Соловьева Э. Д., Даниловцева Е. Н., Скушникова А. И.,
Домнина Е. С.

Полимеры на основе винилбензазолов обладают рядом ценных свойств. Сетчатые сополимеры 1-винилбензидиазола и 1-винилбензтриазола (ВБТ) с дивинилариловыми соединениями могут быть использованы в качестве высокоэффективных ионообменных смол [1–3]. Винилиндазолы и их производные, а именно эфиры винилиндазолкарбоновой кислоты образуют термостойкие комплексообразующие полимеры со свойствами среднечастотных диэлектриков [4]. Способность ВБТ к полимеризации в условиях радикального инициирования ДАК и ПБ показана впервые Хопфом [5]. Механизм полимеризации данного мономера практически не изучен.