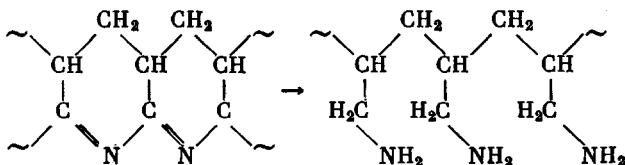


ды, также поглощающие в этой области



Стабилизация циклических последовательностей происходит при дегидрогенизации углеродной цепи в присутствии кислорода. При кратковременном лазерном воздействии реакции с кислородом не успевают произойти, и поэтому идет интенсивное разрушение полииминовых последовательностей с образованием групп NH_2 и CH_2 .

При лазерном воздействии в спектрах ПАН не наблюдается увеличение поглощения в области 1725 см^{-1} . Это связано с тем, что для превращения амидных групп в кислотные необходимы ионы гидроксила, не возникающие в этом случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быковский Ю. А., Украинцев В. А., Чистяков А. А. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 3. С. 274.
2. Грибов Л. А., Демухамедова С. Д., Зубкова О. Б. // Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т. 38. № 4. С. 605.
3. Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И., Виноградов Б. А., Арбузов В. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 982.
4. Нечитайло В. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 40. № 5. С. 1194.
5. Чмель А. Е., Колдырев А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2391.
6. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 622.
7. Мехтиев С. Д. Нитрилы. Баку, 1966. 467 с.
8. Бродский А. М., Царевский А. В. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 10. С. 1693.
9. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., 1972. 448 с.
10. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1950.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.04.89

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. А. И. Слуцкер, Ю. И. Поликарпов, Ю. Н. Федоров,
В. И. Померанцев, А. Г. Позамонтир, М. П. Мясникова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КИНЕТИЧЕСКОЙ ЕДИНИЦЫ, ОТВЕТСТВЕННОЙ ЗА СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

В области стеклования полимерной матрицы исследовано влияние концентрации поверхностью активного и неактивного наполнителя на динамические механические и теплофизические свойства композиционных материалов. Для композиций с активным наполнителем определена толщина межфазного слоя полимера, связанного с частицей наполнителя. Размеры кинетических единиц, ответственных за структурную и механическую релаксации, близки между собой и соизмеримы с размером сегмента Куна.

Существующие в литературе данные не позволяют однозначно ответить на вопрос о величине кинетической единицы, ответственной за структурные (тепловые) и механические релаксационные процессы в области стеклования полимера. Так, в работе [1] утверждается, что изменение теплосодержания в области размягчения связано с кооперативным дви-

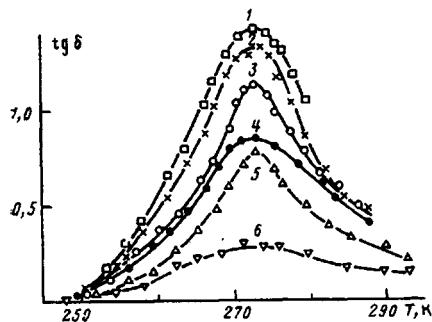


Рис. 1

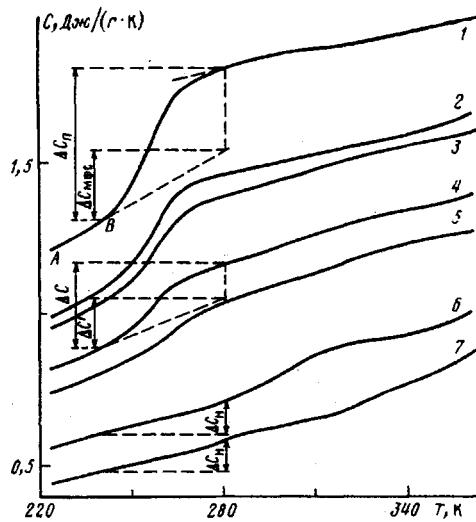


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь композиционных материалов на основе сополимера БА и ПМ-15 (2-4) или ПМ-75 (5, 6) при объемных долях наполнителя 0 (1); 0,1 (2); 0,22 (3, 5); 0,4 (4, 6). Частота механических колебаний 0,5 Гц

Рис. 2. Температурная зависимость динамической теплоемкости композиционных материалов на основе сополимера БА и ПМ-15 (2, 4, 6) или ПМ-75 (3, 5, 7) при весовом содержании наполнителя 0 (1); 0,33 (2, 3); 0,6 (4, 5); 1,0 (6, 7)

жением статистических сегментов Куна, в то время как в работе [2] полагают, что это изменение обусловлено движением более крупных, чем статистический сегмент, кинетических единиц с длиной в несколько десятков мономерных звеньев. Не проясняют поставленный вопрос и результаты, полученные при совместном изучении тепловых и механических свойств полимеров [3, 4].

В данной работе для определения размера кинетической единицы, ответственной за механическую и тепловую релаксации, были исследованы динамические механические и теплофизические свойства композиционных полимерных материалов, содержащих мелкодисперсные наполнители. В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер на основе бутилакрилата (БА), являющийся перспективным вибропоглощающим материалом [5], а в качестве наполнителей – технический углерод двух типов: поверхностью активный ПМ-75 (удельная геометрическая поверхность $S=75 \text{ м}^2/\text{г}$, среднеарифметический диаметр $d=35 \text{ нм}$, плотность $\rho=1860 \text{ кг}/\text{м}^3$) и неактивный ПМ-15 ($S=15 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=130 \text{ нм}$, $\rho=1820 \text{ кг}/\text{м}^3$). Известно [6-8], что введение активного наполнителя в полимер приводит к образованию вокруг каждой частицы этого наполнителя межфазного слоя (МФС), в котором сегментальная подвижность заторможена. Так как такой слой образуется вследствие взаимодействия макромолекул полимера с активными группами наполнителя, то естественно предположить, что в результате этого взаимодействия из сегментальной подвижности выключаются участки макромолекул, соизмеримые с кинетической единицей. Следовательно, определив толщину МФС, можно оценить и размеры этой единицы.

Смешение сополимера с наполнителем проводили при 310–320 К на лабораторных двухвалковых вальцах Лб 100 (50/50) с фрикцион 1 : 1,2. Вальцованные композиции отпрессовывали в виде пластин под давлением 2 МПа при 373 К с последующим охлаждением под тем же давлением.

Измерения динамических механических характеристик (абсолютной величины комплексного модуля Юнга E_0 и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$) проводили с помощью автоматизированной установки [9], реализующей метод вынужденных нерезонансных колебаний, а измерения динамической теплоемкости C – с помощью автоматизированного дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М. Использование микро-ЭВМ для управления работой микрокалориметра и обработки поступающей в нее информации позволило снизить как погрешность определения динамической теплоемкости, так и трудоемкость получения ее температурной зависимости.

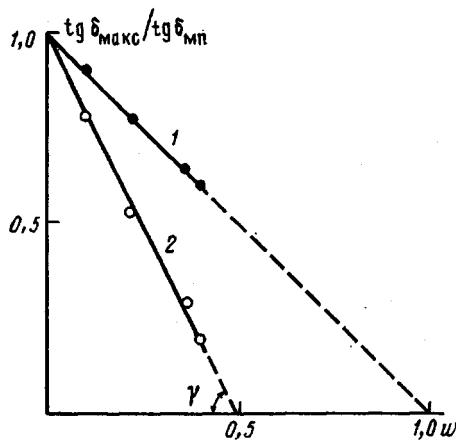


Рис. 3

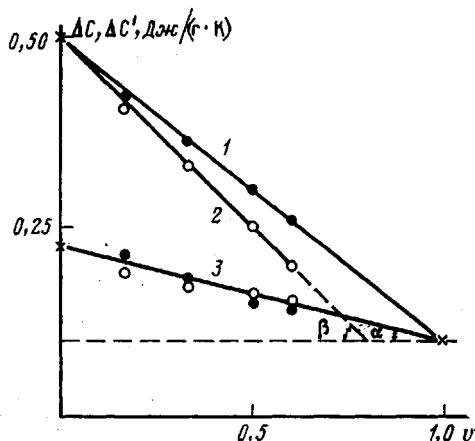


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость отношения максимальных значений тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ композиций с ПМ-15 (1) и ПМ-75 (2) к максимальному значению тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_{mP}$ сополимера от объемной доли наполнителя

Рис. 4. Зависимость скачков ΔC (1, 2) и $\Delta C'$ (3) теплоемкости композиций на основе соответственно сополимера БА и гипотетического материала, эквивалентного МФС, от весовой доли наполнителя ПМ-15 (1, 3) или ПМ-75 (2, 3). Крестиками обозначены скачки теплоемкости сополимера, МФС и наполнителя

На рис. 1 приведены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ряда исследуемых материалов. Видно, что в области стеклования сополимера значения $\operatorname{tg} \delta$ существенно зависят от природы и доли наполнителя. Так, например, введение в сополимер ПМ-75 вызывает из-за образования вокруг его частиц МФС значительно более сильное уменьшение $\operatorname{tg} \delta$ по сравнению с введением ПМ-15.

На рис. 2 приведены температурные зависимости динамической теплоемкости сополимера, ПМ-15 и ПМ-75, а также композиционных материалов на их основе. Каждая из данных зависимостей является усредненной по результатам трех измерений. Опыты проводили следующим образом. Сначала исследуемый образец нагревали до 360 К. Затем со скоростью 32 К/мин охлаждали до 200 К. После этого проводили измерения динамической теплоемкости в режиме непрерывного нагревания со скоростью 32 К/мин. Измерения прекращали при достижении температуры, равной 360 К. После чего весь цикл повторяли еще 2 раза. При этом среднеквадратичная погрешность измерений не превосходила 2 %. Из рис. 2 видно, что в области температур 243–278 К наблюдается переход, при котором происходит резкое увеличение теплоемкости как сополимера, так и всех композиционных материалов. Этот переход связан с размораживанием сегментальной подвижности в сополимере. При этом увеличение весовой доли v наполнителя приводит к уменьшению как самой теплоемкости C композиционных материалов, так и ее скачка ΔC , наблюдаемого при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Введение активного наполнителя приводит к более заметному уменьшению ΔC , что связано с образованием МФС.

Для определения доли полимера, находящегося в связанном с наполнителем состоянии, была построена зависимость отношения максимального значения $\operatorname{tg} \delta$ композиций к максимальному значению $\operatorname{tg} \delta$ полимерной матрицы $\operatorname{tg} \delta_{\max}/\operatorname{tg} \delta_{mP}$ от объемной доли v наполнителя, введенного в полимер (рис. 3). Видно, что для композиций с ПМ-15 данная зависимость не только линейна, но и подчиняется аддитивному закону для двухфазных систем. Это свидетельствует о том, что понижение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в этих

композиционных материалах обусловлено только уменьшением относительного объема сополимера при возрастании w . Для композиций с ПМ-75 приведенная зависимость также линейна, однако она подчиняется аддитивному закону уже для трехфазной системы, состоящей из полимера, наполнителя и МФС. Из наклона этой прямой по формуле

$$w_{kp} = 1/\tan \gamma$$

может быть определена критическая объемная доля w_{kp} наполнителя, при которой весь полимер будет находиться в связанном состоянии.

Доля связанного полимера может быть определена также из приведенных на рис. 4 зависимостей скачка теплоемкости ΔC композиций от весовой доли наполнителя. Видно, что эта зависимость для композиций с ПМ-15 линейна и может быть описана уравнением

$$\Delta C = v\Delta C_n + (1-v)\Delta C_p, \quad (1)$$

где ΔC_n и ΔC_p — изменение теплоемкости наполнителя и полимера в области размягчения последнего, в то время как для композиций с ПМ-75 она хотя и линейна, но не соответствует уравнению (1), так как не проходит при $v=1$ через ΔC_p . Наблюдаемое изменение ΔC в зависимости от v для композиционных материалов, содержащих в качестве наполнителя ПМ-75, может быть обусловлено только образованием в таких системах МФС. Поэтому данные материалы следует рассматривать как трехкомпонентные системы, а ΔC описывать уравнением

$$\Delta C = v\Delta C_n + v'\Delta C_{MFC} + (1-v-v')\Delta C_p, \quad (2)$$

где ΔC_{MFC} — изменение теплоемкости МФС в области размягчения исходного полимера. Линейность зависимости ΔC от v для композиций с ПМ-75 свидетельствует о том, что весовая доля v' связанного полимера прямо пропорциональна v . Из формулы (2) можно легко получить, что при $v=v_{kp}$, где v_{kp} — критическая весовая доля наполнителя, при которой весь полимер находился бы в связанном состоянии,

$$\Delta C = v_{kp}\Delta C_n + (1-v_{kp})\Delta C_{MFC}. \quad (3)$$

Следовательно, чтобы найти v_{kp} , необходимо прежде всего определить, как это следует из формулы (3), значение ΔC_{MFC} , т. е. изменение теплоемкости связанного полимера в области размягчения исходного полимера. Так как в данной области сегментальная подвижность в МФС не размораживается, то характер изменения температурной зависимости C_{MFC} должен оставаться в ней таким же, каким был и при более низких температурах. При температурах ниже области размягчения для исследуемых композиций выполняется (рис. 2) соотношение

$$C = vC_n + (1-v)C_p,$$

означающее, что $C_{MFC}=C_p$. Поэтому, продолжив прямую AB в область размягчения, можно определить ΔC_{MFC} . Естественно, что при таком подходе продолжения низкотемпературных линейных участков температурных зависимостей теплоемкости композиций должны соответствовать температурным зависимостям теплоемкости некоего абстрактного композиционного материала, состоящего из полимера, эквивалентного по теплоемкости МФС, и наполнителя. Следовательно, определенные из этих линейных зависимостей скачки теплоемкости $\Delta C'$ должны удовлетворять двухфазной модели и описываться уравнением

$$\Delta C' = v\Delta C_n + (1-v)\Delta C_{MFC}.$$

Из рис. 4 видно, что данный закон для $\Delta C'$ действительно выполняется. Следует также отметить, что при $v=v_{kp}$ $\Delta C'=\Delta C$. Поэтому значения v_{kp} и w_{kp} могут быть определены из наклонов прямых 2 и 3 (рис. 4) по фор-

мулам

$$v_{kp} = (\Delta C_n - \Delta C_{MFC}) / (\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)$$
$$w_{kp} = 1 / [(1/v_{kp} - 1) (\rho/\rho_n) + 1],$$

(ρ_n и ρ — плотности полимера и наполнителя).

Рассчитаем теперь толщину МФС, полагая, что наполнитель введен в матрицу равномерно, а его частицы представляют собой шарики с диаметром d . Равномерность введения наполнителя обеспечивается использованием вальцов при изготовлении композиционных материалов. Исходя из указанной модели, имеем

$$(d + 2h)/d = \sqrt[3]{V_c/V},$$

где h — толщина МФС, а V и V_c — объем частицы наполнителя и суммарный объем частицы наполнителя и связанного с ней полимера соответственно. С другой стороны $V/V_c = w_{kp}$. Таким образом,

$$h = d (\sqrt[3]{1/w_{kp}} - 1)/2 \quad (4)$$

Подставив в выражение (4) значения w_{kp} , определенные из механических и теплофизических измерений, получим для композиций с ПМ-75 значения h , равные соответственно 4,5 и 3,2 нм. Видно, что определенные значения близки друг к другу. Кроме того, они соизмеримы с сегментом Куна (2 нм) для данного полимера [1].

Таким образом, за механическую и структурную релаксации в области α -перехода ответственны кинетические единицы, размеры которых близки между собой и составляют 1–2 сегмента Куна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров В. М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1984. 170 с.
2. Boyer R. F. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 996.
3. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
4. Бартенев Г. М., Карасева М. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 498.
5. Позамонтир А. Г., Мясников М. П., Береснев В. Н., Лишанский И. С., Померанцев В. И. А. с. 767149 СССР // Б. И. 1980. № 36. С. 129.
6. Колупаев Б. С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов, 1980. 204 с.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
8. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 1065.
9. Поликарпов Ю. И., Берников Ю. Л., Федоров Ю. Н., Бурцев В. Г. // Завод. лаб. 1987. Т. 53. № 9. С. 78.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19.05.89