

ции сопровождается резким сокращением размеров гистерезиса и трансформацией изотерм сорбции из типа III в тип IV.

Закономерности, выявленные при изучении сорбции воды, позволяют подойти к объяснению особенностей полимеризации в системе АК – каолинит. Уплотнение структуры ПАК должно сопровождаться снижением подвижности макромолекул, что, очевидно, в условиях прямой полимеризация затрудняет бимолекулярный обрыв растущих цепей. По-видимому, полимеризация осуществляется только или главным образом на поверхностях радикалах.

Прямыми следствием уплотнения структуры ПАК является недоступность радикалов в условиях постполимеризации. При разрыхлении ионизированной ПАК появляются условия для бимолекулярного обрыва растущих цепей, а радикалы, генерированные предварительным облучением, становятся доступными для протекания постполимеризации, что и наблюдалось экспериментально в работе [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М., 1990. 184 с.
2. Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 507.
3. Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 21. № 12. С. 885.
4. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
5. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 214.
6. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 291.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
25.04.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Е. Г. Лурье, Г. А. Лущейкин, Т. Н. Вахтинская

УДАРНОЕ РАЗРУШЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Цель работы – выявление способа регулирования характеристик ударного разрушения полимерных композиций по свойствам исходных компонентов. Эксперимент по оценке ударной вязкости в широком интервале температур проведен на поликарбонате, исходном и с добавками полярного (сополимер этилена с винилацетатом) и неполярного (ПЭНП) полиолефинов. Определены температуры хрупко-пластического перехода при ударе и показана их корреляция с температурами релаксационных переходов, измеренными на тех же объектах динамическими методами. Показано, что для прогнозирования величин ударной вязкости при пластическом ударном разрушении достаточно надежна информация об упруговязких переходах в компонентах. В области хрупкого разрушения необходимы дополнительные сведения о характере адгезионного взаимодействия между матрицей и эластомерными добавками, зависящего от полярности компонентов.

Одним из основных требований, предъявляемых к конструкционным материалам, является сочетание высокого сопротивления ударному нагружению и высокой жесткости. Такая задача практически не выполнима на чистых полимерах, но достижима путем создания композиционных материалов, в частности полимер-полимерных смесей. Несмотря на многолетний опыт получения ударопрочных полимерных композиций, эта

проблема решается до сих пор в основном эмпирически. Особенно скучны сведения об ударных свойствах в широком интервале температур и способности их прогнозирования по свойствам исходных компонентов [1]. Поэтому задачей нашей работы было выявление способа такого прогнозирования на основании аналогии проявления вязкоупругих и ударных свойств в полимерных материалах.

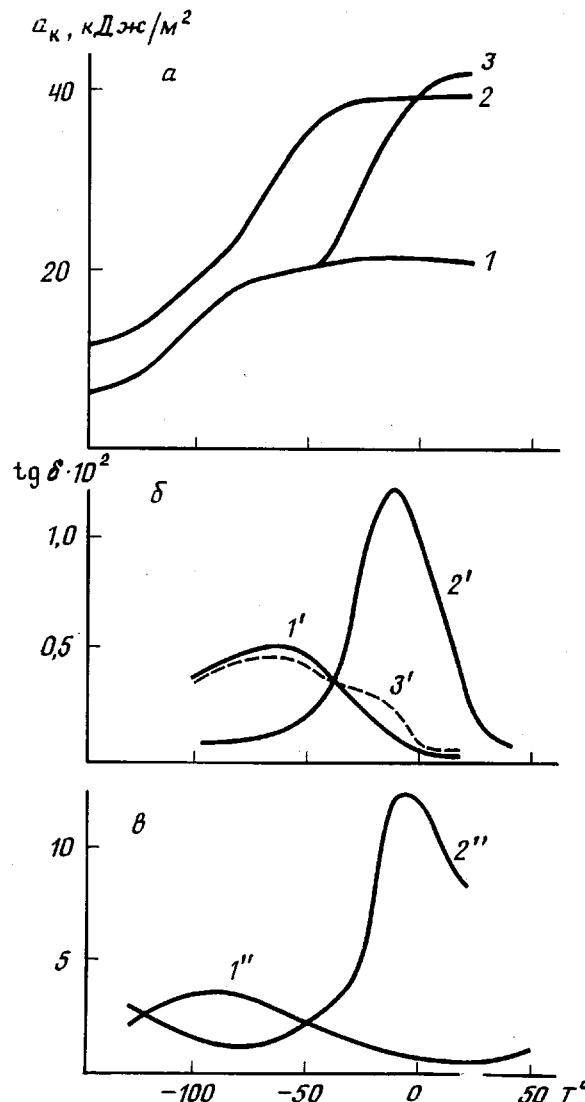
В качестве полимерной матрицы использовали промышленную марку ПК на основе бисфенола А. Смесь содержала 5 вес.% полиолефина: неполярного ПЭНП или полярного сополимера этилена с винилацетатом (СЭВ). Композиции получали на одношnekовом экструдере SM-30, образцы для испытаний – литьем под давлением. Ударную вязкость a_k измеряли по методу Шарпи на образцах с острым надрезом в соответствии с методикой ГОСТ 4647-80 при скорости удара 2,9 м/с. Динамические механические измерения проводили на крутильном маятнике при частоте 1 Гц. Диэлектрические измерения осуществляли с помощью моста переменного тока Р-5079 и термокриокамеры ВТК-400 при частоте 1 кГц.

Температурные зависимости ударной вязкости и динамических потерь представлены на рисунке. Для матричного полимера ПК характерна широкая область, в которой a_k не зависит от температуры. Снижение a_k начинается при -70° и вызвано переходом от пластического к хрупкому разрушению. Этот переход соответствует максимуму диэлектрических потерь и отвечает β -релаксации в ПК [2]. Выбранные в качестве второго компонента полиолефины имеют хорошо разрешимые максимумы при низких температурах, отвечающие α -переходу (рисунок). Не случайно поэтому введение их даже в столь малом количестве (5%) приводит к возрастанию a_k в 2 раза по сравнению с матрицей. При комнатной температуре химическая природа полиолефина практически не сказывается на ударных свойствах композиций. Однако правило не распространяется на всю исследованную область температур.

Температурные зависимости ударной вязкости композиций, как и в случае ПК, имеют S-образную форму и отражают зоны пластического и хрупкого разрушения. Вместе с тем в количественном плане изученные композиции существенно различаются. Во-первых, температура перехода для смеси с СЭВ значительно выше, чем с ПЭ; во-вторых, в области хрупкого разрушения величины a_k этой композиции совпадают с a_k матрицы, тогда как смесь с ПЭ остается более ударопрочной во всем интервале температур. Отметим и различия температурных зависимостей потерь. Кривая для смеси с СЭВ имеет два максимума, отвечающих релаксационным переходам каждого компонента. Наличие высокотемпературного максимума и приводит к смещению переходной зоны этой композиции по сравнению с матрицей ПК. После застекловывания СЭВ преимущества в ударном отношении данной композиции по сравнению с ПК пропадают.

Формальная связь между температурами ударно-пластического и вязкоупругого переходов сохраняется для смеси с ПЭНП (рисунок). Это указывает на возможность прогнозирования температуры перехода при ударе по данным вязкоупругих измерений. В то же время требуют пояснения два обстоятельства: исчезновение в смеси максимума потерь, свойственного ПЭ и более высокие значения a_k композиции по сравнению с ПК в области хрупкого разрушения.

Исследованные полиолефины идентичны с термодинамических позиций, поскольку несовместимы с ПК и образуют двухфазную систему. Как показали проведенные микроскопические исследования [3], обе композиции представляют собой непрерывную матрицу ПК с включением в нее округлых частиц полиолефина. Особенностью структуры смеси с ПЭНП является резкость границы раздела, указывающей на низкую адгезионную прочность между фазами. Частицы микрофазы легко отделяются от матрицы, оставляя пустую ячейку. Указанная особенность может привести к исчезновению максимума потерь, характерного для ПЭ,



Влияние температуры на ударную вязкость (а), тангенс угла диэлектрических (б) и механических (в) потерь для ПК (1, 1'), СЭВ (2'), ПК+ПЭНП (2, 1', 1''), ПК+СЭВ (3, 3')

для соответствующей смеси. Наличие пустот и слабость адгезионной связи подтверждается и тем, что для этой смеси усадка после прогревания вдвое, а коэффициент ослабления прочности в 1,5 раза превышают аналогичные величины для смеси с СЭВ. Адгезионная связь ПК с СЭВ обеспечивается скорей всего из-за наличия в обоих компонентах полярных сложноэфирных связей.

В настоящее время отсутствует единое представление о механизме усиления ударопрочных полимерных материалов. Из предполагаемых в литературе гипотез [1] наиболее близкими для понимания наших наблюдений являются представления о свободном объеме и роли неравномерности напряжений при чередовании прочных и ослабленных областей в повышении сопротивления композиционных материалов ударным воздействиям. Так, наличие свободного объема в межфазном слое может способствовать возрастанию доли пластических деформаций, что препятствует распространению магистральной трещины при ударе. Микрогетеро-

генностю структуры способствует релаксации напряжений в областях с ослабленными связями, что также может приводить к упрочнению материалов при ударном воздействии.

Таким образом, информацию о температурной границе хрупко-пластического перехода при ударе в полимерных композициях можно достаточно надежно получить из динамических механических или диэлектрических измерений. Для прогнозирования величины ударной вязкости, особенно в области хрупкого разрушения, необходимы дополнительные структурные данные о межфазных слоях. Эти выводы относятся к полимерным композициям, состоящим из жесткой матрицы с малой добавкой эластомерного компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М., 1987. С. 398.
2. Матсугака С., Ишида И. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М., 1968. С. 285.
3. Вахтинская Т. Н., Андреева Т. И., Колеров А. С., Юдакова Т. Н., Лурье Е. Г., Лущейкин Г. А., Полевая М. К. // Пласт. массы. 1990. № 3. С. 51.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
26.04.90

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, С. А. Гридчин,
В. А. Кузнецов, В. И. Новиков

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ С ПИРАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ

Исследована радикальная полимеризация ненасыщенных производных пиразолов при термоинициировании в присутствии ДАК. Установлено, что кинетические параметры полимеризации зависят от строения непредельной группы, электронодонорно-акцепторного и стерического действия заместителей пиразольного цикла мономеров.

Ненасыщенные производные азолов привлекают внимание исследователей в связи с возможностью получения функциональных полимеров с широким диапазоном свойств [1]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных синтезу и изучению свойств карбоцепных полимеров с азольными циклами, реакционная способность многих ненасыщенных производных азолов в радикальной полимеризации остается малоизученной. В литературе имеются сведения о полимеризации некоторых мономеров ряда пиразола [1, 2–5].

В задачу исследования входило изучение реакционной способности в радикальной полимеризации 1-винилпиразола (ВП), 1-винил-3,5-диметилпиразола (ВДП), 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразола (МДП), 1-аллил-3,5-диметилпиразола (АДП), метилового эфира 1-винилпиразолкарбоновой-5-кислоты (МВП) и диметилового эфира 1-винилпиразолкарбоновой 3,5-кислоты (ДМВП) общей формулы

