

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО СШИТЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ОЛИГООКСИЭТИЛЕНДИМЕТАКРИЛАТОВ

© 2000 г. Н. В. Ломоносова

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”. Обнинский филиал
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 30.11.1999 г.

Принята в печать 14.02.2000 г.

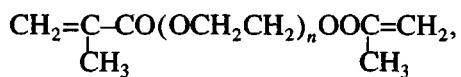
Методами механической и диэлектрической релаксации изучены свойства радиационно сшитых композиций на основе ПВХ и олигооксиэтилендиметакрилатов. Оба метода показывают наличие только одного релаксационного процесса, связанного с сегментальной подвижностью цепей между узлами трехмерной сетки. С увеличением доли олигомера в радиационно сшитой композиции температура стеклования смещается в сторону более высоких температур и возрастает энергия активации процесса релаксации. Это объясняется образованием трехмерной сетчатой структуры, блокирующей молекулярное движение сегментов основной цепи полимерной матрицы. Активационный объем релаксации в радиационно сшитых композициях по порядку величины совпадает с объемом сегмента Куна в ПВХ.

Для исследования релаксационного поведения полимеров и полимерных композиций наряду с диэлектрическим методом широко используют результаты механической релаксации напряжений при статическом и динамическом режимах нагружения [1].

Настоящая работа посвящена изучению релаксационных свойств композиционных материалов, полученных при радиационном сшивании линейного ПВХ полимеризационно способными олигомерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полимер-олигомерные системы на основе суспензионного ПВХ с $M = 7 \times 10^4$ и олигомеров гомологического ряда олигооксиэтилендиметакрилатов. Общая формула олигомеров имеет следующий вид:



где $n = 3$ и 13.

Все испытания выполняли на образцах пленок толщиной 40–100 мкм, приготовленных методом полива из раствора компонентов в общем растворе

рителе ТГФ. Образцы облучали потоком ускоренных электронов в инертной атмосфере при токе в пучке 1 мА и энергии 600 кэВ.

Релаксацию напряжений измеряли на приборе УМИВ-3 [2] в диапазоне 298–393 К. Релаксационный модуль $E_r(t)$ находили при относительной деформации 0.03 и 0.5 соответственно ниже и выше T_c .

Диэлектрическую релаксацию данных систем измеряли по стандартной методике в интервале частот 150 Гц–15 кГц в диапазоне 153–433 К. Температуру стеклования необлученных смесей и радиационно сшитых композиций определяли с помощью методов термомеханики и термооптического анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые в качестве сшивающих агентов олигомеры триоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-3) и тридекаоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-13) являются эффективными пластификаторами ПВХ, существенно понижающими его температуру стеклования. При электронном облучении исследуемых систем T_c возрастает, что обусловлено об-

разованием трехмерной сетки, ограничивающей молекулярную подвижность полимерных цепей.

На рис. 1 представлены зависимости релаксационного модуля от времени для исходных и облученных образцов ПВХ при различных температурах. Форма кривых $\lg E_r(t) = f(\lg t)$ для всех необлученных и отверженных систем аналогична и не изменяется при варьировании температуры. Последнее указывает на то, что форма функции распределения времен релаксации не зависит от температуры, что позволяет применить для обработки экспериментальных данных метод приведенных переменных [1]. Увеличение содержания олигомера в необлученной смеси закономерно приводит к уменьшению релаксационного модуля при комнатной температуре. При этом зависимость фактора сдвига от концентрации олигомера в системе имеет вид: $\lg b_E = -(0.5 + 0.02c)$, где c – массовая доля олигомера (в %).

Применяя метод приведенных переменных, можно построить обобщенные зависимости $\lg E_r(t) = f(\lg t)$ при температуре приведения $T_{\text{прив}} = 333 \text{ K}$ и найти температурную зависимость фактора смещения a_T . Ниже обсуждаются экспериментальные данные для трех систем: ПВХ, ПВХ + 20 мас. % ТГМ-3 и ПВХ + 43.2 мас. % ТГМ-3. Эти составы были выбраны потому, что для них наблюдаются минимальные и максимальные показатели механических свойств. Зависимость фактора смещения a_T от температуры подчиняется уравнению

$$a_T = \exp[U_a/R(1/T_{\text{прив}} - 1/T)]$$

Отсюда определялась кажущаяся энергия активации U_a релаксации, значения которой для необлученных и радиационно спищих систем представлены в таблице вместе с данными диэлектрических измерений. По порядку величины значения энергии активации, полученные обоими методами, характеризуют релаксационный процесс, связанный с сегментальной подвижностью в образцах. Температура максимума диэлектрических потерь также практически совпадает со значениями T_c в исследуемых системах, определенными термомеханическим методом (таблица).

Результаты изучения композиций ПВХ–олигооксиэтилендиметакрилаты методом диэлектрической релаксации представлены на рис. 2 и 3. Согласно этим данным, в немодифицированном ПВХ и в радиационно спищих композициях можно наблюдать только один релаксационный процесс, связанный с дипольно-сегментальными потерями в образцах. Наличие одного вида дипольно-сегмен-

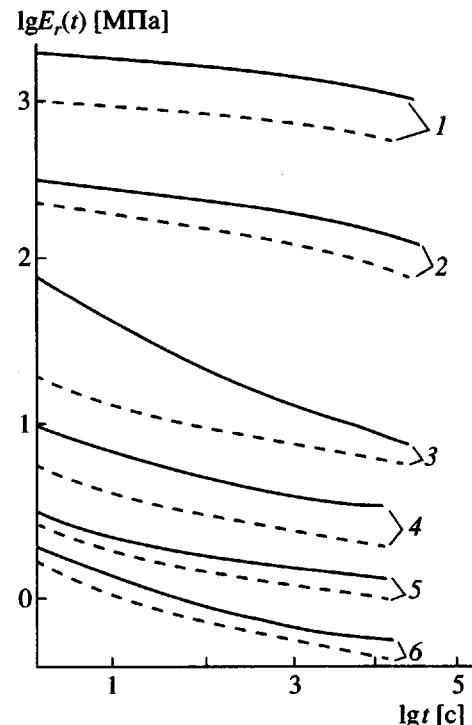


Рис. 1. Зависимость релаксационного модуля от времени для исходного ПВХ (сплошные линии) и образца, облученного дозой 40 кГр (штриховые кривые) при $T = 298$ (1), 313 (2), 333 (3), 353 (4), 373 (5) и 393 (6).

тальных потерь наряду с наличием одной T_c в исследуемых композициях подтверждает, во-первых, их совместимость и, во-вторых, то, что они являются пространственно спищими системами. О хорошей совместимости компонентов в системе ПВХ–ТГМ-3 также свидетельствуют практически одинаковые значения диэлектрической постоянной ϵ' этих систем и ПВХ выше его температуры размягчения (рис. 2).

Согласно литературным данным [3], в гомологическом ряду *n*-оксиэтилендиметакрилатов их совместимость с ПВХ ухудшается по мере роста длины олигомерного блока *n* от 1 до 13. Приведенные на рис. 3 абсолютные значения ϵ' в композиции ПВХ + 43.2 мас. % ТГМ-13 при повышенных температурах существенно превосходят значения диэлектрической постоянной в чистом ПВХ, что также может служить подтверждением ограниченной совместимости компонентов.

С увеличением содержания олигомера ТГМ-3 в отверженной композиции температура стекловидования смещается в сторону более высоких температур, что согласуется с результатами термомеханического анализа. В облученном ПВХ, по данным механической и диэлектрической релаксации, на-

Значения энергии активации U_a , T перехода $T_{\text{пер}}$, энергии связи в узлах сетки U , активационного объема ΔV^* и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ в системах ПВХ–олигооксистилендиметакрилаты

Система	Доза, кГр	U_a	U	$\Delta V^* \times 10^2, \text{ \AA}^3$	$T_{\text{пер}}, \text{ К}$	$\tan \delta \times 10^2$	$T_c, \text{ К}$
		кДж/моль					
ПВХ	0	193.2	90.2	—	353	—	353
		299.5*	—	—	357*	22.2*	—
	40	128.9	72.5	6.4	343	—	355
		283.1*	—	—	347*	22.6*	—
ПВХ + 20%	0	193.2	49.0	—	345	—	336
ТГМ-3	40	241.5	—	6.7	347	—	377
		935.1*	—	—	383*	12.0*	—
		—	—	—	—	—	—
ПВХ + 43.2%	0	148.6	40.2	—	393	—	323
ТГМ-3	40	262.5	—	4.6	391	—	391
		935.1*	—	—	393*	9.35*	—
		—	—	—	—	—	—
ТГМ-3	40	102.6*	—	—	379*	—	375
ПВХ + 43.2%	0	106.4	—	—	410	—	343
ТГМ-13	40	184.8	—	—	441	—	413

* Получены методом диэлектрической релаксации.

блюдаются более низкие, чем в исходном полимере, значения энергии активации процесса релаксации, а положение максимума диэлектрических потерь смещается в сторону низких температур, что вызвано радиационной деструкцией ПВХ.

Сравнение значений U_a и температур перехода, характеризующих диэлектрическую релаксацию в индивидуальных полимерах ПВХ и ПТГМ-3, с соответствующими значениями в композициях показывает, что размораживание подвижности в композиционных материалах происходит при более высокой температуре с большей энергией активации. При этом вклад компонентов в общее релаксационное поведение системы не аддитивен. Таким образом, при радиационном сшивании ПВХ олигомером ТГМ-3 образуется сетка, для которой характерны большие времена релаксации и высокая термостабильность.

При радиационном сшивании ПВХ олигомером ТГМ-13 образуется сетка с длинными межузловыми фрагментами, что объясняется прежде всего большой длиной и гибкостью олигомерного блока. Вследствие этого релаксационный процесс в данной системе, также обусловленный сегментальной подвижностью межузловых фрагментов цепей, характеризуется более низкой энергией активации по сравнению с композициями ПВХ–ТГМ-3.

Для многих полимерных систем эффективный активационный объем ΔV^* основного релаксационного процесса (стеклования) соответствует активационному объему вынужденно-эластической деформации. Следовательно, для экспериментального определения этой величины можно воспользоваться зависимостью предела вынужденной эластичности на диаграммах растяжения от обратной температуры. Вычисленные значения активационного объема процесса релаксации в исследуемых системах приведены в таблице. Как видно, полученные значения активационного объема по по-

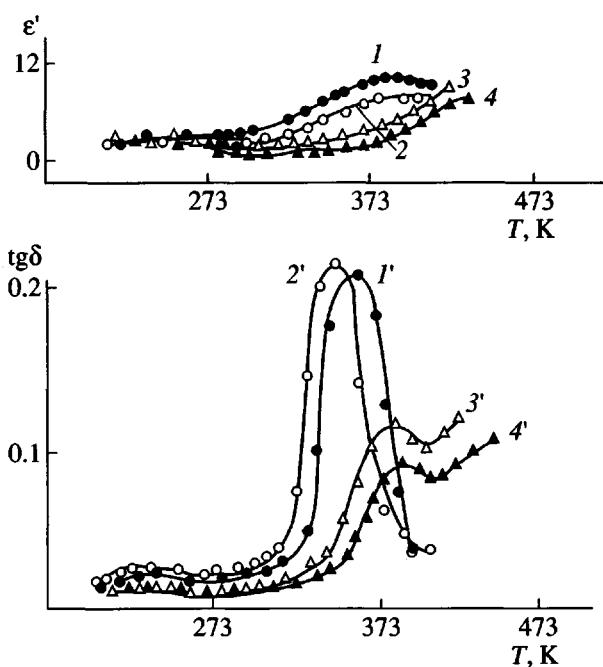


Рис. 2. Зависимость диэлектрической постоянной (1–4) и тангенса угла диэлектрических потерь (1'–4') на частоте 600 Гц от температуры для исходного ПВХ (1, 1') и облученных ПВХ (2, 2'); ПВХ + 20% ТГМ-3 (3, 3') и ПВХ + 43.2% ТГМ-3 (4, 4'). Доза 40 кГр:

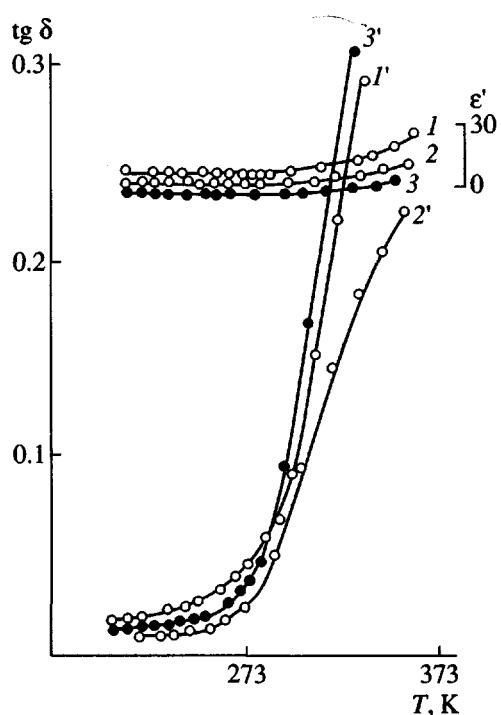


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической постоянной ($1-3$) и тангенса угла диэлектрических потерь ($1'-3'$) для системы ПВХ + 43.2% ТГМ-13 в исходном состоянии ($1, 1'$) и облученном дозами 33 ($2, 2'$) и 98 кГр ($3, 3'$).

рядку величины совпадают с объемом сегмента Куна в ПВХ ($8 \times 10^2 \text{ \AA}^3$) [4]. Более низкое значение активационного объема в радиационно сшитой системе ПВХ + 43.2 мас. % ТГМ-3 согласуется

с предположением об образовании в результате фазового перехода клубок–глобула более упорядоченной структуры, фиксируемой при последующем радиационном сшивании [5].

В радиационно сшитых композициях ПВХ–ТГМ-3 величина тангенса угла диэлектрических потерь уменьшается с ростом концентрации олигомера. Низкие значения диэлектрических потерь в радиационно сшитой системе ПВХ + 43.2 мас. % ТГМ-3 свидетельствуют о формировании сетчатой структуры с равномерным распределением по длине межузловых фрагментов и низким уровнем локальных неоднородностей как по плотности упаковки, так и по химическому составу. Это объясняет более высокие значения предела прочности и модуля упругости композиции указанного состава по сравнению с системами других составов и немодифицированным ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов С.Л., Темниковский В.А., Куриленко А.И. // Механика полимеров. 1966. № 6. С. 944.
2. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York; London: Wiley, 1961.
3. Чалых А.Е., Белокурова А.П., Комарова Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1071.
4. Берштейн В.А., Емельянов Ю.А., Степанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2272.
5. Ломоносова Н.В., Чикин Ю.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. Обнинск, 1984. С. 214.

Relaxation Properties of Radiation-Crosslinked Compositions Based on Poly(vinyl chloride) and Oligo(oxyethylene dimethacrylates)

N. V. Lomonosova

Karpov Institute of Physical Chemistry State Research Center of the Russian Federation, (Obninsk Branch),
Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia

Abstract—Using methods of mechanical and dielectric relaxation, the properties of radiation-crosslinked compositions based on PVC and oligo(oxyethylene dimethacrylates) were studied. Both methods showed the occurrence of a single relaxation process related to the segmental mobility of chain fragments between the junctions of the three-dimensional network. As the content of oligomer in the radiation-crosslinked composition is increased, the corresponding glass transition temperature shifts to higher temperatures, and the activation energy of relaxation increases. This behavior is explained by the development of a three-dimensional network structure which prevents molecular segmental motion in the backbone chains of polymer matrix. In the radiation-crosslinked compositions, the activation volume coincides by its order of magnitude with the value of the Kuhn segment in PVC.