

УДК 541.64.539.199

СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СЛОЖНОНАПРЯЖЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2006 г. Н. Ю. Ломовская, А. Г. Бартенева, Н. А. Абатурова

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.
Принята в печать 27.06.2006 г.

Разработана методика, позволяющая количественно оценить наличие сложнонапряженных состояний и их влияние на релаксационные свойства полимерных материалов. Во всей области температур, в которой можно пренебречь термической деструкцией полимера, трижды последовательно регистрируются спектры внутреннего трения $\Delta(T)$. На примере диацетата целлюлозы и поливинилформалей установлено, что разность декрементов затухания исходных образцов и этих же образцов во втором цикле измерений $\Delta_1(T) - \Delta_2(T)$, характеризующая наличие криптогетерогенности, достигает наибольших значений вблизи температуры стекловидного состояния T_g , но становится заметной уже при температуре на несколько десятков градусов более низкой.

ВВЕДЕНИЕ

Релаксационная спектрометрия, развитая в работах [1–6], позволяет установить непосредственную связь между особенностями строения, характером теплового движения макромолекул, их сегментов и боковых групп и структурно-механическими свойствами. Перед измерением спектров внутреннего трения исходные образцы обычно подвергают “отжигу” – выдерживают при повышенной температуре, чтобы внутренние напряжения отрелаксировали.

Вместе с тем исследование релаксационных характеристик полимерных материалов, находящихся в неравновесных, сложно-напряженных состояниях, представляет самостоятельный интерес. Многие пористые высокомолекулярные дисперсные структуры под влиянием сил капиллярной контракции или приложенных извне механических напряжений могут переходить в особое состояние, отличающееся от гомогенного наличием сложной системы внутренних напряжений, сохраняющей информацию об особенностях исходной дисперсной структуры. Это состояние было названо криптогетерогенным [7–10]. При набухании в подходящих средах криптогетерогенные материалы восстанавливают исходную дисперсную структуру, что является любопытным примером самопроизвольного диспергирования. Особенности криптогетерогенного состояния полимерных материалов еще сравнительно

мало исследованы. Между тем, уже довольно давно было показано, что их релаксационные свойства существенно отличаются от свойств соответствующих гомогенных образцов [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент состоял в трехкратном измерении спектров внутреннего трения – температурной зависимости логарифмического декремента затухания $\Delta(T)$ свободных крутильных колебаний образца, который при этом все время оставался в приборе – горизонтальном крутильном маятнике.

Первый цикл измерений, позволяющий получить спектр внутреннего трения $\Delta_1(T)$ криптогетерогенного образца, по возможности должен быть осуществлен во всей области температур, в которой можно пренебречь термической деструкцией (или химической релаксацией) полимера. При этом полностью релаксируют все внутренние напряжения, отличающие криптогетерогенный полимер от гомогенного, и спектр $\Delta_2(T)$, полученный при повторном цикле измерений, может считаться спектром гомогенного полимера, лишенного признаков криптогетерогенности.

Третий цикл измерений является контрольным: разность декрементов затухания $\Delta_2(T) - \Delta_3(T)$ позволяет оценить ошибку измерений; в идеале она должна быть равна нулю. А разность декрементов затухания, найденных при первом и втором циклах $\Delta_1(T) - \Delta_2(T)$, характеризует диссипа-

E-mail: Spitsyn@phycy.ac.ru (Абатурова Нина Анатольевна).

цию упругой энергии внутренних напряжений криптогетерогенного полимера при его превращении в гомогенный.

Первыми исследованными криптогетерогенными материалами были поливинилформали (ПВФ) невысокой (60–70%) степени ацеталирования, полученные испарением влаги из тонкопористых конденсационных структур без прессования (только за счет капиллярной контракции) [7] или с применением прессования – из промышленных пенополивинилформалей (ППВФ) [11]. Они же были первыми объектами, на которых была опробована предлагаемая методика.

Конденсационные структуры ПВФ готовили, как описано ранее [8]: водные растворы ПВС, формальдегида и серной кислоты смешивали, наливали в чашки Коха и выдерживали в покое при 20°C в течение 6 ч. Сформировавшиеся пористые пленки тщательно промывали дистиллированной водой. Исходный ПВС содержал 1.8% остаточных ацетатных групп, его ММ (определенная вискозиметрически) составляла 4×10^4 . Раствор, из которого формировала конденсационная структура, содержал 60 г/л ПВС, 80 г/л CH_2O и 250 г/л H_2SO_4 . Полученный полимер имел степень ацеталирования 69%.

Набухшие в воде конденсационные структуры ПВФ переводили в криптогетерогенное состояние высушиванием при комнатной температуре. Из полученных прозрачных, опалесцирующих пластин вырезали образцы размером 2 × 6 × 80 мм. Образец закрепляли в зажимы горизонтального крутильного маятника и трижды осуществляли циклы измерений спектров внутреннего трения $\Delta_1(T)$, $\Delta_2(T)$, $\Delta_3(T)$ при номинальной частоте свободно затухающих колебаний порядка 2 Гц, каждый раз повышая температуру от 20 до 120°C со скоростью 1 град/мин.

Промышленные образцы ППВФ марки “Аквипор 2000/70”, полученные из ПВС с $M = 6 \times 10^4$, тщательно отмывали в дистиллированной воде, после чего высушивали при комнатной температуре с применением прессования под давлением 2 МПа (при прессовании пластину ППВФ обкладывали несколькими слоями фильтровальной бумаги). Образец криптогетерогенного ППВФ размером 5 × 5 × 80 мм закрепляли в зажимы крутильного маятника и три раза подряд измеряли спектры внутреннего трения $\Delta_1(T)$, $\Delta_2(T)$, $\Delta_3(T)$ при тех же условиях.

Диацетат целлюлозы (ДАЦ) – еще один полимер, конденсационные структуры и криптогетерогенные материалы из которого были исследованы ранее [12], представляет особый интерес. На основе

конденсационных структур этого полимера были получены первые “асимметричные” мембранны для обратного осмоса [13–17], переход которых в криптогетерогенное состояние приводил к утрате их разделяющих свойств. Из ДАЦ изготавливают промышленные химические волокна и мембранны в виде полых волокон. На примере ДАЦ было впервые осознано значение криптогетерогенных состояний для управления механическими и физико-химическими свойствами волокон и мембран [18].

Конденсационные структуры ДАЦ формировали путем охлаждения до комнатной температуры 15%-ных растворов, полученных смешиванием навески полимера с этиловым эфиром диэтиленгликоля (карбитолом) при 130°C. Образовавшийся пористый материал тщательно отмывали дистиллированной водой от избытка растворителя и высушивали при комнатной температуре. В отличие от криптогетерогенного ПВФ образцы криптогетерогенного ДАЦ не восстанавливали пористости при набухании в воде (но восстанавливали ее при набухании в карбитоле или в концентрированных водных растворах перхлората магния).

Образец криптогетерогенного ДАЦ размером 2 × 6 × 80 мм закрепляли в зажимах крутильного маятника и 4 раза подряд проводили циклы изменения спектров внутреннего трения $\Delta_1(T)$, $\Delta_2(T)$, $\Delta_3(T)$, $\Delta_4(T)$ в интервале 20–220°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения $\Delta(T)$ образца криптогетерогенного ПВФ, полученного из конденсационной структуры ПВФ (без вспенивания при синтезе ПВФ, без прессования при переведении конденсационной структуры в криптогетерогенное состояние). В области 25–110°C спектр $\Delta_1(T)$ заметно отличается от спектров $\Delta_2(T)$ и $\Delta_3(T)$. Разность значений логарифмического декремента затухания крутильных колебаний $\Delta_1(T) - \Delta_2(T)$ или $\Delta_1(T) - \Delta_3(T)$ в интервале 25–40°C достигает 0.1. Разница между спектрами гомогенного полимера $\Delta_2(T) - \Delta_3(T)$, полученными во втором и третьем циклах измерений, не превышает 0.05. В области 40–60°C значения $\Delta_1(T)$ криптогетерогенного ПВФ больше значений $\Delta_2(T)$ и $\Delta_3(T)$ в 5–6 раз. В условиях выполненных экспериментов величину логарифмического декремента затухания $\Delta(T)$ можно считать с хорошим приближением пропорциональной тангенсу угла механических потерь [1, 5]:

$$\Delta(T) = n \operatorname{tg} \delta$$

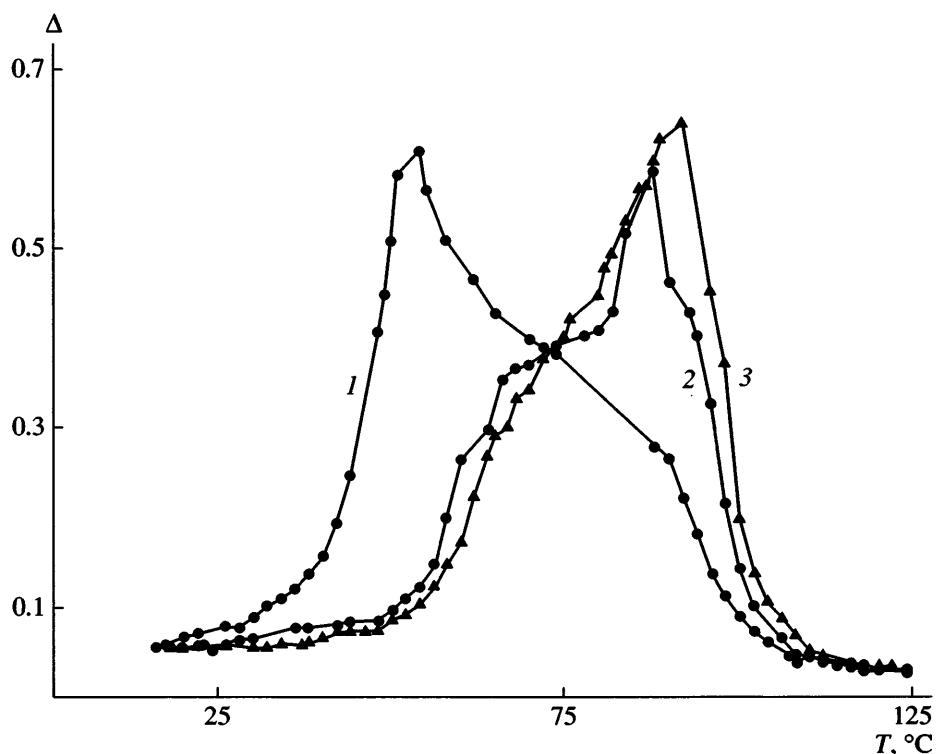


Рис. 1. Спектры внутреннего трения $\Delta(T)$ образца криптогетерогенного ПВФ невысокой степени ацеталирования (60–70%), полученного испарением влаги из тонкопористых конденсационных структур без прессования, только за счет капиллярной контракции. Здесь и на рис. 2 и 3 номера кривых соответствуют циклам измерений.

Обе величины могут рассматриваться как характеристика интенсивности процесса диссиpации энергии образцом. Если при температуре T

$$\Delta_1(T) > \Delta_2(T) \quad \text{и} \quad \Delta_1(T) > \Delta_3(T),$$

значит, диссиpация запасенной энергии в криптогетерогенном образце при данной температуре происходит более интенсивно, чем в том же образце, переведенном в гомогенное состояние, так как релаксируют не только напряжения, создаваемые в процессе измерения, но и те внутренние напряжения, которые не могли релаксировать с заметной скоростью при более низких температурах (т.е. внутренние напряжения, отличающие криптогетерогенный ПВФ от гомогенного).

Обращает на себя внимание отличие формы α -пика гомогенного ПВФ от α -пика криптогетерогенного ПВФ. Предыдущие исследования [8] позволили утверждать, что внутренние напряжения, отличающие криптогетерогенный ПВФ от гомогенного, могут быть убраны прогреванием образца до температуры выше точки стеклования T_α . Наши эксперименты показывают, что релаксация внутренних напряжений, ответственных

за криптогетерогенное состояние ПВФ, начинается уже при 60°C , т.е. на несколько десятков градусов ниже $T_\alpha = 98^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены спектры внутреннего трения образца криптогетерогенного ППВФ, которые в общем повторяют картину, представленную на рис. 1. Вновь в области температур 60 – 90°C значение логарифмического декремента затухания $\Delta_1(T)$ криптогетерогенного ППВФ оказывается существенно больше значений $\Delta_2(T)$ и $\Delta_3(T)$ для того же образца, переведенного в гомогенное состояние. Следует заметить, что ни криптогетерогенный ППВФ, полученный путем высушивания оводненного ППВФ с применением прессования, ни тот же образец, утративший криптогетерогенность после проведения первого цикла измерений, не являлись однородными прозрачными полимерными стеклами, какими были криптогетерогенный и гомогенный ПВФ. По-видимому, при высушивании с одновременным прессованием не удается полностью закрыть наиболее крупные поры, возникшие при вспенивании исходного раствора ПВС.

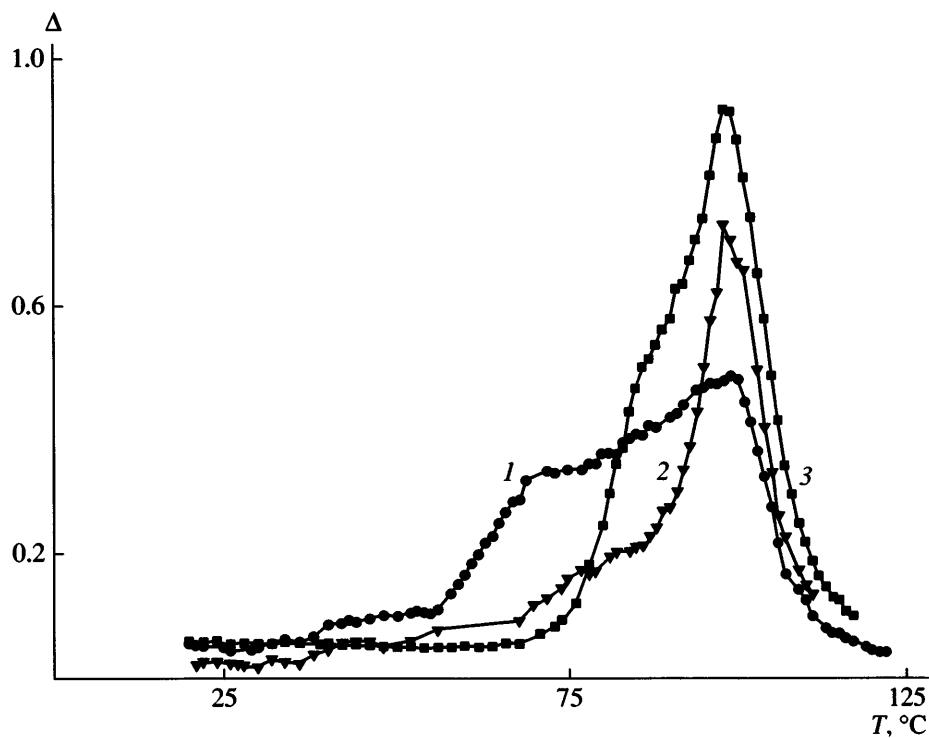


Рис. 2. Спектры внутреннего трения $\Delta(T)$ образца криптогетерогенного ППВФ марки “Аквиспор 2000/70”, полученного после промывания водой и последующего высушивания с применением прессования под давлением 2 МПа.

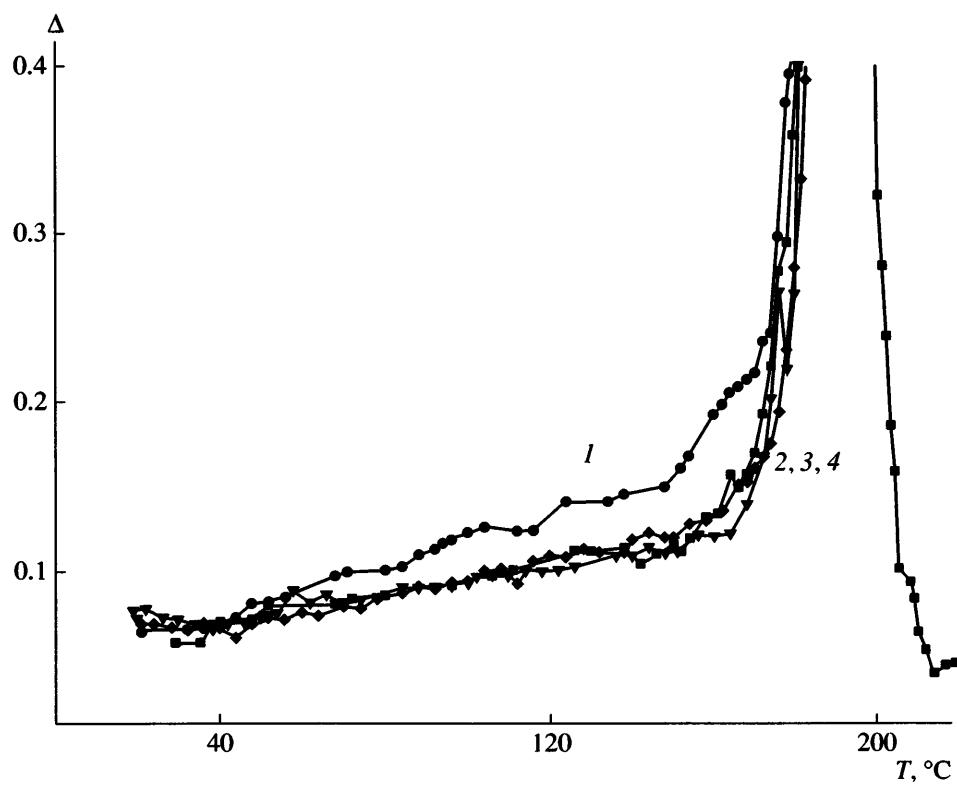


Рис. 3. Спектры внутреннего трения $\Delta(T)$ образца криптогетерогенного диацетата целлюлозы, полученного испарением влаги из тонкопористых конденсационных структур.

Результаты последовательного измерения величины $\Delta(T)$ в четырех циклах для образца криптогетерогенного ДАЦ, полученного высушиванием оводненной конденсационной структуры (без прессования) представлены на рис. 3. У этого полимера α -пик лежит при более высокой температуре, $T_\alpha = 190^\circ\text{C}$, а значения $\Delta_1(T)$ заметно больше $\Delta_2(T)$, $\Delta_3(T)$ и $\Delta_4(T)$, начиная с 80°C . Релаксация внутренних напряжений, ответственных за криптогетерогенное состояние этого полимера, таким образом, начинается уже за 100° ниже точки стеклования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов ряда полимеров показано, что трехкратное повторение циклов измерения спектра внутреннего трения позволяет выявить наличие внутренних напряжений, ответственных за криптогетерогенное состояние исходного образца полимера. Разность между логарифмическими декрементами затухания свободных крутильных колебаний криптогетерогенного образца и того же образца, переведенного в ходе первого цикла измерений в гомогенное состояние, может служить количественной характеристикой криптогетерогенности. Релаксация внутренних напряжений, ответственных за криптогетерогенное состояние полимера, становится заметной при температурах на несколько десятков градусов ниже температуры стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
2. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.

3. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
4. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
6. Ломовской В.А. Тез. докл. конф. "Институт физической химии на рубеже веков". М, 2000. С. 29.
7. Синицына Г.М., Владавец И.Н., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 2. С. 399.
8. Синицына Г.М. Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 331.
9. Синицына Г.М. Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971. С. 47.
10. Владавец И.Н., Синицына Г.М., Бородин И.П., Зеленев Ю.В. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 4. С. 493.
11. Зиновьев В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: НПО "Полимерсинтез", 1990.
12. Абатурова Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1971.
13. Loeb S., Sourirajan S. Pat. 3133132 USA. 1964.
14. Kesting R.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 663.
15. Manjikian S., Loeb S., McCuthan I.W. // Proc. First Int. Symp. on Water Desalination, Washington, 1965. Paper SWD/12.
16. Абатурова Н.А., Владавец И.Н. А. с. 226835 СССР // Б.И. 1968. № 29.
17. Владавец И.Н., Нефедова Г.З., Кожевникова Н.Е., Тверская С.А., Оболонская О.Л., Ходан А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 1. С. 111.
18. Перепечкин Л.П. / Процессы студнеобразования в полимерных системах. Межвуз. науч. сб. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1985. Ч. 2. С. 28.

Internal Friction Spectra of Polymer Materials in Complex Stressed States

N. Yu. Lomovskaya, A. G. Barteneva, and N. A. Abaturova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

e-mail: Spitsyn@phyche.ac.ru

Abstract—A procedure for the quantitative characterization of complex stressed states and their effect on the relaxation properties of polymer materials has been proposed. Throughout the temperature interval where the thermal degradation of polymers can be ignored, three measurements runs for recording internal friction spectra $\Delta(T)$ are performed. As has been shown for cellulose diacetate and poly(vinylformals), a difference between attenuation decrements $\Delta_1(T)-\Delta_2(T)$ for the initial samples and the same samples in the second measurement cycle reflects the presence of cryptoheterogeneity. This difference achieves its maximum values at temperatures close to the glass transition temperature T_α but becomes noticeable even at temperatures several tens of degrees lower than T_α .