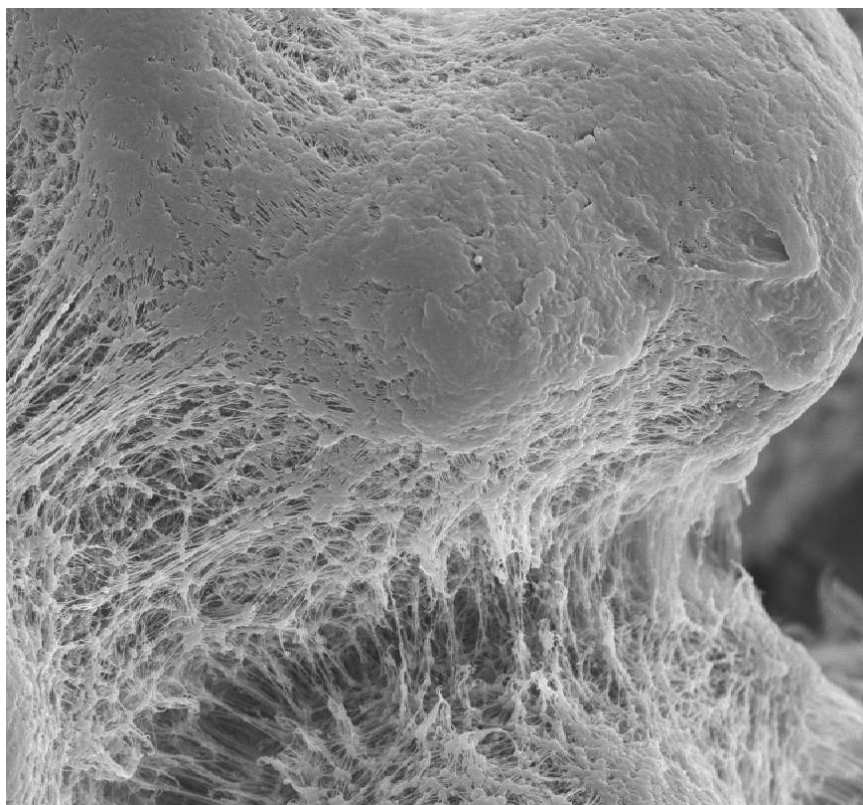


ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

синтез, свойства и применение

Выпуск 14



Тверь 2008

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

Тверской региональный общественный фонд
имени академика В.А. Каргина

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

ВЫПУСК 14

Сборник научных трудов

Тверь 2008

УДК 541.69:539

ББК

Рецензент

Кафедра технологии пластмасс

Тверского государственного технического университета

Редакционная коллегия: доктор физ.-мат. наук С.В. Бронников, член корр. РАН А.Л. Волинский, доктор техн. наук В.А. Никифоров, доктор хим. наук П.М. Пахомов (отв. редактор), кандидат хим. наук С.Д. Хижняк (зам. отв. редактора)

Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2008. Вып. 14. – **286** с.

Рассматриваются вопросы синтеза и технологии получения новых полимерных материалов; изучения структуры и свойств полимерных гелей, высокопрочных волокон и пористых полимерных материалов; спектрального анализа и математического моделирования биологических систем и биополимеров; математического моделирования полимерных систем. Исследования осуществляются с помощью современных экспериментальных методов Фурье-ИК спектроскопии, ДСК, Раман-спектроскопии, светорассеяния, реометрии, хроматографии, атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии, рентгеновской дифракции, механических испытаний.

Предназначается для научных работников, преподавателей вузов, аспирантов и студентов, занимающихся проблемами физики, химии и технологии полимеров.

Настоящий сборник издан на средства РФФИ (грант № 08-03-06003з).

При проведении XV Региональных Каргинских чтений финансовую поддержку оказали администрация Тверской области, фирма «Bruker», АО «ДКС», «Сибур-ПЭТФ», «КАМиТ», «Искож-Тверь».

УДК 541.69:539

ISBN 5-7609-0354-3

ISSN 19979-7271

©Тверской государственный университет, 2008

АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ ВОСКРЕСЕНСКИЙ (1808 – 2008)

К 200-летию со дня рождения

В 2008 г. исполняется 200 лет со дня рождения А.А.Воскресенского, который благодаря меткому выражению его ученика, Д.И.Менделеева, в истории науки известен как «дедушка русской химии». Александр Абрамович Воскресенский (14(26).11.1808 – 21.1(2.2).1880) родился в городе Торжке Тверской губернии в духовной семье: его отец, Авраамий Иванович Знаменский (1780–1814) был сыном дьякона Знаменской церкви Ивана Тимофеевича Соколова и служил дьяконом Воскресенской церкви, в 1813 г. был возведен в сан священника; мать, Мария Ефремовна (в девичестве Холщевникова), также происходила из семьи церковнослужителя. Александр из четырех детей был вторым; старше был брат Михаил, младше – сестра Ольга и брат Иван. Два старших брата, Михаил и Александр, прошли путь, обычный для мальчиков духовного сословия: приходская школа, Новоторжское духовное училище, Тверская духовная семинария. Оба отличались способностями и трудолюбием, окончив семинарию в числе первых учеников. Однако далее их пути разошлись: Михаил пошел по духовной стезе (он был направлен в Петербургскую духовную академию), а Александр окончил семинарию как раз в тот год, когда после десятилетнего перерыва возобновил свою работу Главный педагогический институт в Петербурге. По распоряжению Министерства народного просвещения сюда в качестве студентов предполагалось прислать лучших выпускников духовных семинарий из разных городов, и Александр Воскресенский попал в их число. Это определило его дальнейшую судьбу и, возможно, в большой мере – судьбу российской химической науки.



Среди преподавателей Главного педагогического института были известные ученые того времени – Герман Гесс, Михаил Остроградский, Адольф Купфер, Петр Плетнев, Антон Гримм. Окончив институт с золотой медалью, в начале 1836 г. А.А.Воскресенский вместе с десятью лучшими студентами был направлен для продолжения образования за границу. Более года он провел в Берлине, слушая лекции Э.Митчерлиха, братьев Розе, Г.Магнуса. В дальнейшем предполагалось, что он будет специализироваться по технической химии в Вене, однако судьба распорядилась по-другому. В сентябре 1837 г. в Германию приехал его учитель по институту Г.И.Гесс, в своей научной командировке посетивший известного гиссенского профессора Юстуса Либиха, с которым имел переписку. Именно после этого, в октябре 1837 г., планы А.Воскресенского изменились: вместо Вены он отправился в Гиссен. И хотя прямых доказательств влияния Г.Гесса на такое течение событий пока не найдено, думается, что именно Гесс посоветовал своему ученику поехать к Либиху.

Работа в лаборатории Ю.Либиха была наиболее плодотворным временем в научной судьбе А.Воскресенского. Здесь он включился в исследования органических веществ, которые в тот период проводили Либих и сотрудники его лаборатории (многие из них, как и Воскресенский, были иностранцами, приехавшими к профессору Либиху на стажировку), – исследования, делавшиеся «на переднем крае» молодой тогда органической химии. За 9 месяцев работы в Гиссене А.А.Воскресенскому удалось сделать удивительно много: он изучал действие безводной серной кислоты на «маслородный газ» (этилен), занимался определением состава нафталина (и установил его), а также начал обширное исследование состава и свойств хинной кислоты; в процессе последней работы им было открыто новое органическое вещество – хинон. Вернувшись в сентябре 1838 г. в Петербург, он продолжил изучение хинона, установил его правильную формулу и детально описал свойства. Исследование хинной кислоты и хинона стало темой докторской диссертации Воскресенского, которую он защитил в декабре 1839 г.

По возвращении из-за границы Александр Абрамович был назначен адъюнктом на кафедру химии С.-Петербургского университета и одновременно инспектором студентов* в Главном педагогическом институте. В университете ему было поручено читать техническую химию, затем органическую и аналитическую химию, а после ухода в отставку профессора химии М.Ф.Соловьева (1846) – и все остальные разделы курса. Примерно в это же время институт покинул Г.И.Гесс (1847), и А.А.Воскресенский заменил его на кафедре химии и технологии. С 1843 г. он экстраординарный, а с 1852 – ординарный профессор химии.

Вопреки сложившемуся мнению о том, что по возвращении в Россию А.А.Воскресенский оставил научную работу и занялся педагогической, изучение его трудов показывает, что в первой половине 1840-х гг. он активно занимался исследованиями. Так, в 1840 г. он по заказу таможенного департамента разработал специальные краски для клеймения товаров; в 1841 г. из какао-бобов выделил новый алкалоид теобромин; в 1842 г. провел обширные анализы каменных и бурых углей; в 1844 г. снова возвращается к исследованиям хинона (изучает действие на него щелочей); в 1845 г. анализирует вещества из корней цикория. Лишь во второй половине 1840-х гг., когда на его плечи легли хлопоты о двух кафедрах химии – в университете и в институте – его научная активность снижается. Однако интенсивная педагогическая деятельность, позаимствованный у Г.Гесса и Ю.Либиха подход к преподаванию химии как науки экспериментальной (с включением практических работ студентов в лаборатории в качестве обязательного компонента), а также его убеждение в том, что студентов необходимо вовлекать в настоящую научную работу по актуальной тематике, позволили А.А.Воскресенскому привлечь к химии молодые силы: с середины 1840-х гг. количество студентов, специализировавшихся по химии, неуклонно и быстро возрастает, достигая своего максимума в конце 1850-х. Александра Абрамовича отличало стремление поддержать у студента, молодого коллеги, интерес к самостоятельным исследованиям. Как вспоминал Д.И.Менделеев, «мы в лаборатории чаще всего слышали его любимую поговорку: "Не боги горшки обжигают и кирпичи делают», а потому в лабораториях, которыми заведовал Воскресенский, не боялись приложить руки к делу науки, а старались лепить и обжигать кирпичи, из которых складывается здание химических знаний". Но думается, что не менее привлекательной для молодежи была возможность сделать действительно актуальное исследование: Александр Абрамович старался предлагать студентам для самостоятельного изучения темы, находившиеся на переднем крае науки. Достаточно лишь взглянуть на тематику

* Эта должность примерно соответствует современной позиции заместителя директора (или проректора) по учебно-воспитательной работе.

выпускных работ по химии: так, студент М.Скобликов по предложению Воскресенского сделал в 1851 г. интересное исследование об иридии, некоторые свойства которого описал незадолго до этого известный химик К.Клаус; в работе Э.Радлова (1852) обсуждается теория отверждения гидравлических цементов, которые получили широкое распространение в Европе после Всемирной Лондонской выставки 1851 г.; Адольфу Млымскому было поручено (1860) изучение выплавки железа и стали по способу Бессемера всего лишь через четыре года после того, как Бессемер его разработал. Можно привести и много других подобных примеров. Он учил своих студентов думать, анализировать. Д.И.Менделеев вспоминает: он «всегда ясно видел, что истинное знание не может ограничиваться односторонностью, а потому нас, начинающих, заставлял сопоставлять мысли и взгляды Берцелиуса и Либиха с учениями Дюма, Лорана и Жерара, тогда уже выступивших, но еще далеко не получивших господства». Педагогический талант А.А.Воскресенского и его упорные труды по возвращению на отечественной почве высокообразованных, знающих свое дело химиков – ученых и преподавателей – дали свои плоды: немалое число его учеников затем сами стали преподавать в университетах и институтах. Так, Н.Н.Соколов стал профессором Петербургского, а затем Новороссийского университета (после него занял кафедру А.А. Вериго); П.А.Ильенков работал в Петровской сельскохозяйственной академии; Н.Н.Бекетов – в Харьковском университете; П.П.Алексеев и И.А.Тютчев – в Киевском университете (последний впоследствии стал директором Института сельского хозяйства и лесоводства в Новой Александрии); наконец, самый известный ученик Воскресенского – Д.И.Менделеев – стал одним из его преемников по кафедре в Петербургском университете.

Когда в России только складывалась система высшего образования, талантливый педагог с большим опытом и актуальными знаниями был очень востребован. Поэтому Александра Абрамовича приглашали (одновременно с работой в университете) также в другие учебные заведения. Он, в частности, преподавал неорганическую химию в Школе гвардейских подпрапорщиков и кавалерийских юнкеров (1843–1849), в Пажеском корпусе (1849–1850), читал лекции и вел практические занятия по химии в Институте инженеров путей сообщения (1850–1860), в Главном инженерном училище (1850–1866). Так, одним из учеников Воскресенского по Школе гвардейских подпрапорщиков был П.П.Семенов-Тяньшаньский (впоследствии – известный географ и путешественник, исследователь Тянь-Шаня).

А.А.Воскресенский был не только ученым и педагогом, он был и государственным человеком, исполнявшим в те или иные периоды своей жизни разнообразные общественные и служебные обязанности. Так, в течение десяти лет (1838–1848) он был инспектором студентов в Главном педагогическом институте, неоднократно замещая директора во время его отпусков и поездок. В начале 1860-х гг. начинается новый период деятельности Александра Абрамовича – он занимает высокие посты декана физико-математического факультета (1861–65), ректора Петербургского университета (1865–67) и, наконец, попечителя Харьковского учебного округа (1867–75). В конце 1870-х гг., будучи членом Совета Министров народного просвещения, он участвовал в работе Комиссии по разработке нового университетского устава. 21 декабря 1864 г. А.А.Воскресенский был избран членом-корреспондентом Императорской академии наук в С.-Петербурге. Он являлся кавалером орденов Белого Орла, Св.Владимира II степени, Святой Анны и Святого Станислава высших степеней.

Имя Александра Абрамовича Воскресенского принадлежит не только химии, истории науки и культуры. Оно неразрывно связано с Тверской землей: здесь в Торжке он родился, здесь жили его ближайшие родственники – родители, семья сестры; неподалеку от Торжка он приобрел небольшое имение в сельце Можайцево; здесь же,

на родине, он завещал себя похоронить, что и было исполнено. Прах ученого покоится на небольшом сельском кладбище у Спасо-Преображенской церкви в трех километрах от Можайцева.



Однако не только надгробный крест на могиле сегодня напоминает нам о А.А.Воскресенском – куда более живой памятник он оставил о себе у местных селян: в 1878 г. он организовал в Можайцеве сельскую школу для крестьянских детей, пожертвовав для этого деньги, десятину земли и стоящий на ней дом. Помимо первоначальных вложений Александру Абрамовичу удалось привлечь к этой школе внимание местного земства и столичного Департамента народного просвещения и выхлопотать ежегодные субсидии на содержание школы. Задумав ее как двухклассное народное училище, он не успел завершить все необходимые формальности (при нем школа начала работать как одноклассное училище), но дело не пропало – его племянник, Владимир Михайлович Воскресенский, довершил начатое, и в 1887 г. школа стала двухклассной. Она продолжала учить детей и после наступления нового столетия, и после прихода новой власти, продолжает это делать и сегодня – в двадцать первом веке. Конечно, она «живет» уже не в том здании, что было при Воскресенском. Вместо деревянного дома построен двухэтажный кирпичный, который располагается в центральной усадьбе местного колхоза «Мир» – поселке Мирный.

Память об основателе здесь бережно сохраняется на стендах в вестибюле и в музейных уголках кабинетов химии и истории. Ученики школы под руководством педагогов ухаживают за могилой ученого, проводят изыскания в архивах и библиотеках. Как и прежде, школа продолжает обучать детей из 20 окрестных сел и деревень, здесь регулярно проходят школьные научные конференции, школьники принимают участие во Всероссийских Менделеевских конкурсах, показывая высокие результаты. Логичным и правильным шагом было бы присвоение этой школе в юбилейный год имени ее основателя – Александра Абрамовича Воскресенского. Этот ученый чрезвычайно много сделал не только для химии и отечественного образования, он оставил о себе добрую память и на родной земле.

Т.В.Богатова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64

С.А. Удра, Д.В. Петкиева, В.И. Мащенко, В.И. Герасимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Исследована временная зависимость морфологии образцов гелей, полученных путем фазового разделения, в системе высокомолекулярный полиакрилонитрил–пропиленкарбонат.

Одним из эффективных методов формирования и управления надмолекулярной структурой полимеров является проведение контролируемых фазовых превращений в соответствующих полимерных растворах. При этом можно не только регулировать количество зацеплений между макромолекулами, выбирая необходимую концентрацию раствора, но и влиять на морфологию полимерной фазы, обеспечивая в широком диапазоне структуру от высокодисперсной до грубой гетерогенной, путем изменения типа фазового разделения. Важным этапом перехода от раствора к твердым образцам является гель-фаза, представляющая собой трехмерную макромолекулярную сетку с пространственным остовом и узлами различной природы, строение которой играет важную роль в создании надмолекулярной структуры соответствующих полимерных материалов.

В свою очередь, морфология физических гелей определяется не только термодинамическими, но и кинетическими условиями проведения стадии гелеобразования. В этой связи центральной представляется проблема получения возможно полной информации о кинетических закономерностях процессов структурообразования в изучаемой системе. Цель работы заключалась в получении количественных данных о дисперсной структуре гелей полиакрилонитрила на разных стадиях их созревания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Атактический ПАН $M_f=1,3 \cdot 10^6$ был синтезирован методом радиационной эмульсионной полимеризации, инициированной γ -излучением в Обнинском филиале НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Исходный ПАН выглядел как порошок белого цвета. В качестве растворителя использовали пропиленкарбонат (ПК) «хч» – прозрачная жидкость с плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}}=240^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пл}}=-55^\circ\text{C}$.

Методика приготовления образцов

Приготовление раствора ПАН (1,3 млн)–ПК. К исходному порошку ПАН, просеянному через сито с ячейками 40 мкм, добавляли необходимое

количество ПК при перемешивании, полученную суспензию растворяли при температуре 145°C.

Приготовление гелей ПАН в ПК. Полученный раствор 2,5% ПАН в ПК заливали при температуре 145°C в формы, позволяющие герметизировать раствор и задавать толщину получаемых образцов. После этого формы с раствором термостатировали при 70°C в течение времени, необходимого для протекания процесса гелеобразования. Затем образцы заливали осадителем (этанолом) для прекращения гелеобразования и экстракции растворителя – ПК, после чего этанол замещали на воду и использовали для дальнейших исследований.

Реологические испытания

Реологические измерения были выполнены с использованием реометра «RheoStress-600» (Германия), рабочая ячейка – «конус–плоскость» (диаметр конуса 35 мм, угол 2°). Реологические свойства системы в процессе гелеобразования изучали следующим образом. В термостатируемую рабочую ячейку реометра «конус–плоскость» помещали необходимое количество раствора ПАН–ПК и выдерживали в течение 5 мин для установления температурного равновесия. Измерения проводили в режиме динамических малоамплитудных крутильных колебаний, при этом определяли изменение во времени модулей накопления G' и потерь G'' . Амплитуда гармонических колебаний соответствовала относительной деформации образца на 1%, при которой не происходило разрушение структуры гелей и изменение их механических свойств (область линейной вязкоупругости) [1].

Исследование дисперсной структуры ПАН методом адсорбции йода

Образец осажденного геля ПАН (содержащий воду) помещали в раствор, содержащий избыточное количество I_2 в присутствии KI (для улучшения растворения йода). Оставляли стоять на 2 ч в темном месте. После этого титрованием по стандартной методике йодометрии определяли количество оставшегося в растворе I_2 , и рассчитывали количество адсорбированного на полимере йода по разности концентраций I_2 в растворе с полимером и без (холостой опыт).

Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования объемной морфологии образцов методом сканирующей электронной микроскопии осажденные гели ПАН, содержащие воду, высушивали. Из полученных ксерогелей готовили сколы путем скалывания, которое производили при комнатной температуре. Морфологию высушенных образцов гелей изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Hitachi S-520» (Япония), напыление Au.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс физического гелеобразования проводили в изотермических условиях [2;3]. Для этого раствор, приготовленный при 145°C, быстро

охлаждали до определенной температуры ниже равновесной температуры фазового перехода (130°C) и выдерживали при данной температуре. При этом физический гель в системе формировался в процессе протекания фазового разделения.

Для исследования поведения полимерного раствора в процессе фазового разделения, сопровождающегося гелеобразованием, использовали метод малоамплитудной динамической реометрии. Как было показано ранее [3], структура гелей зависит как от температуры их формирования, так и от продолжительности формирования. Исследования проводили при температуре 70°C, при которой, как было показано [3], процесс гелеобразования протекает наиболее быстро.

Процесс гелеобразования можно подразделить на следующие этапы, отличающиеся характером вязкоупругого поведения во времени (рис.1). На первом этапе, который соответствует индукционному периоду гелеобразования $t_{\text{инд}}$ (интервал от начала термостатирования до пересечения линейных участков модуля G' – рис.1), модуль механических потерь G'' больше модуля накопления G' , что свидетельствует о нахождении системы в вязкотекучем состоянии. На втором этапе наблюдается инверсия значений модулей, связанная с образованием в процессе фазового разделения пространственной сетки физического геля, и происходит достаточно быстрый рост G' , что отражает образование и упрочнение связей между узлами сетки за счет продолжающегося фазового разделения. Скорость роста G' замедляется на третьем этапе, что, по-видимому, связано с вторичными процессами фазового разделения. На рис. 1 приведены изотермы изменения механических свойств (модуля накопления G' и модуля потерь G'') в зависимости от времени.

При исследовании структуры образцов физическими методами, время исследования с помощью которых сравнимо с временем протекания процесса гелеобразования, требуется каким-либо образом зафиксировать сформировавшуюся в геле структуру. С этой целью растворитель в гелях, находящихся на определенной стадии созревания, замещали осадителем (этанолом), прерывающим процесс гелеобразования.

Моменты фиксации структуры гелей выбирали исходя из вязкоупругого поведения системы по изотерме G' (рис. 1). Структуру образцов фиксировали путем добавления к гелю осадителя в моменты времени, указанные на рис. 1 стрелками: раствор (1), начало образования геля (2), участок быстрого роста упругих свойств (3), запределивание упругих свойств геля (4).

Характеристики дисперсной структуры гелей после осаждения

Образцы для исследования дисперсной структуры были получены осаждением системы ПАН–ПК на указанных выше четырех стадиях фазового разделения избытком этанола. Далее этанол замещали на воду для возможности применения стандартных методик йодометрии при

определении поверхностных характеристик образцов по адсорбции йода. Для определения объемной пористости полученных образцов проводили взвешивание соответствующих образцов, содержащих растворитель $m_{обр}$, и после удаления растворителя $m_{полимер}$. Удельный объем пор, занимаемых жидкостью, определяли по формуле $\phi_{пор} = (m_{обр} - m_{полимер}) / (\rho_{жидк} \cdot m_{полимер})$, где $\rho_{жидк}$ – плотность жидкости, заполняющей поры, в рассматриваемом случае – вода.

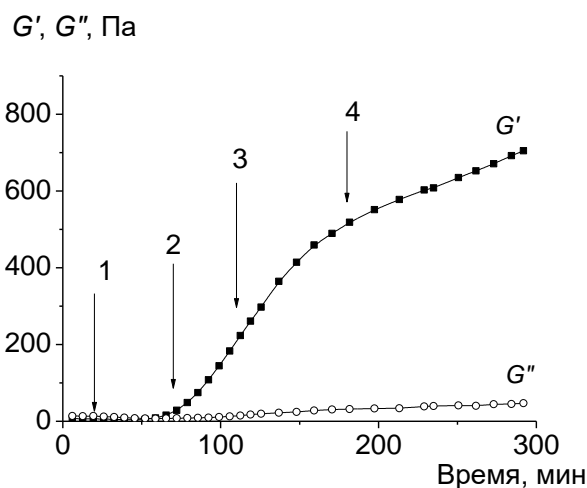


Рис.1. Изменение во времени модуля накопления G' и модуля потерь G'' при 70°C в системе 2,5% ПАН–ПК

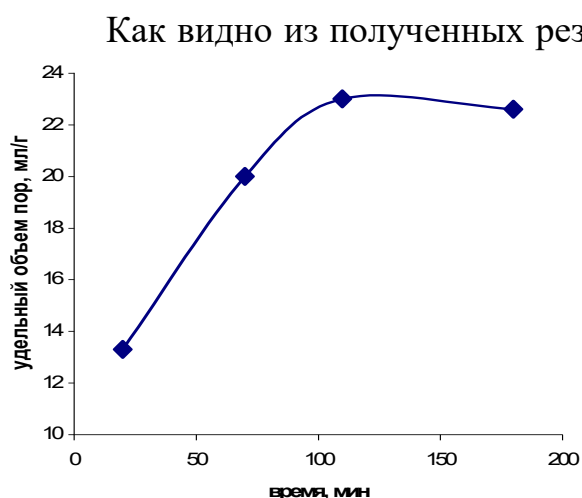


Рис. 2. Зависимость удельного объема пор от продолжительности процесса гелеобразования в системе ПАН–ПК перед осаждением

Как видно из полученных результатов, наибольшая усадка образцов, а также наименьший объем пор наблюдаются в случае осаждения раствора полимера до образования геля (20 мин). Увеличение времени термообработки, стимулирующей процесс гелеобразования, сопровождается увеличением удельного объема пор. По-видимому, это связано с тем, что образование трехмерной сетки геля позволяет зафиксировать достаточно рыхлую структуру образцов, препятствуя значительной усадке.

Для исследования поверхностных характеристик осажденных гелей ПАН применяли метод определения количества сорбирующегося из раствора йода [2]. Для этого образцы осажденных гелей помещали в раствор KI_3 , выдерживали до установления равновесия, после чего титрованием находили концентрацию оставшегося в растворе неадсорбированного йода. Количество йода в исходном растворе KI_3 также

определяли титрованием. Полученные результаты для двух концентраций йода (2 г/л – верхняя и 0,3 г/л – нижняя) в растворе представлены на рис. 3.

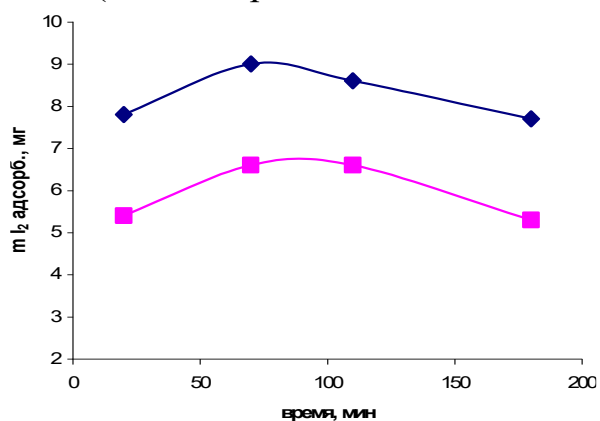


Рис. 3. Зависимость массы адсорбированного образцом йода от продолжительности процесса гелеобразования в системе ПАН–ПК перед осаждением

Такую зависимость можно объяснить следующим образом. Как ранее было показано [3], процесс фазового разделения в системе 2,5% ПАН–ПК протекает по нуклеационному механизму. Наиболее ажурную структуру, т.е., обладающую большей площадью следовало бы ожидать от структуры, близкой к структуре раствора, где макромолекулы в основном пространственно отделены друг от друга. По мере образования и роста агрегатов из макромолекул, которое присуще нуклеационному типу фазового

разделения, площадь удельной поверхности закономерно уменьшается. В то же время прочность системы по мере протекания фазового разделения возрастает (рис. 1), а это, в свою очередь, в значительной степени предотвращает коагуляцию макромолекул, вызванную проникновением осадителя в систему при фиксации структуры. В итоге получается, что изначально высокая площадь удельной поверхности элементов полимерной фазы в растворе на этапе 1 (рис. 1), после осаждения за счет процессов, связанных с проникновением осадителя и коагуляцией макромолекул становится ниже, чем на последующих этапах 2 и 3 (рис. 1).

разделения, площадь удельной поверхности закономерно уменьшается. В то же время прочность системы по мере протекания фазового разделения возрастает (рис. 1), а это, в свою очередь, в значительной степени предотвращает коагуляцию макромолекул, вызванную проникновением осадителя в систему при фиксации структуры. В итоге получается, что изначально высокая площадь удельной поверхности элементов полимерной фазы в растворе на этапе 1 (рис. 1), после осаждения за счет процессов, связанных с проникновением осадителя и коагуляцией макромолекул становится ниже, чем на последующих этапах 2 и 3 (рис. 1).

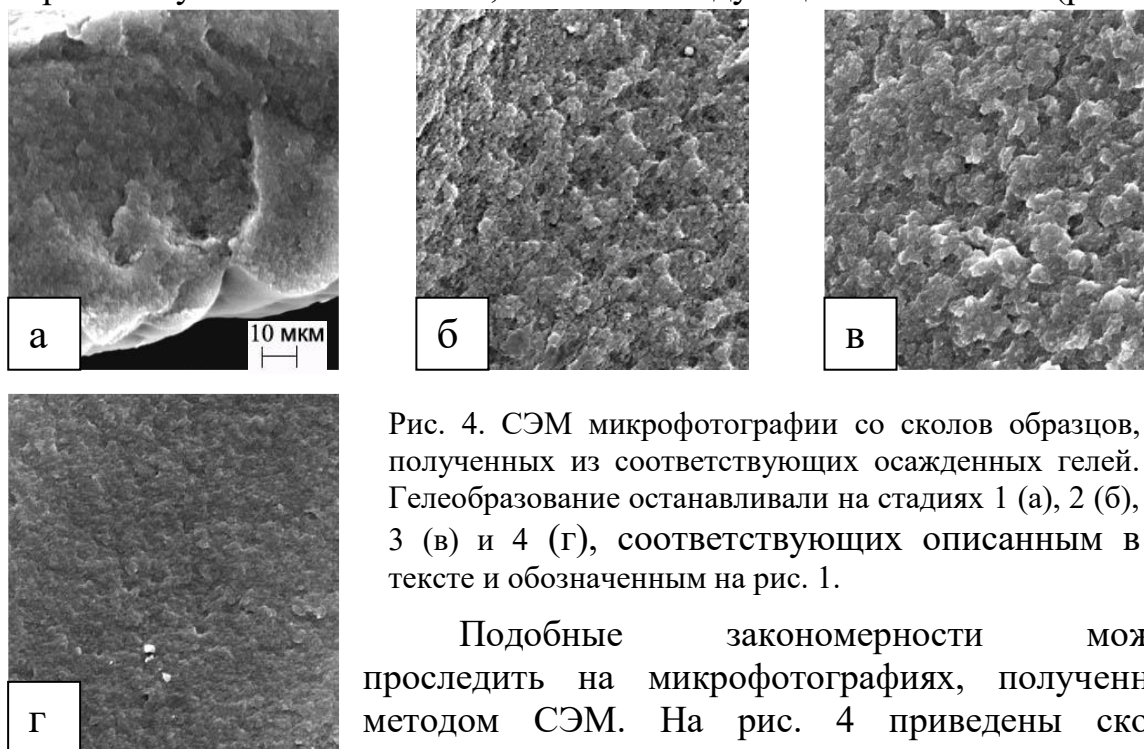


Рис. 4. СЭМ микрофотографии со сколов образцов, полученных из соответствующих осажденных гелей. Гелеобразование останавливали на стадиях 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г), соответствующих описанным в тексте и обозначенным на рис. 1.

Подобные закономерности можно проследить на микрофотографиях, полученных методом СЭМ. На рис. 4 приведены сколы

образцов, полученных высушиванием соответствующих осажденных гелей. Из рис. 4 видно, что образцы, зафиксированные на этапе геля (б-г) имеют более однородную по объему структуру, чем на этапе раствора (а), это связано с тем, что сетка геля позволяет зафиксировать и удержать образовавшуюся в результате фазового разделения структуру полимерной фазы на последующих стадиях, связанных с удалением растворителя. Отметим также, что в образце (рис. 4 г) обнаруживается более однородная по сравнению с образцами (рис. 4 б - в) структура. Это может быть связано с формированием на поздних стадиях фазового разделения связей между отдельными агрегатами полимерной фазы, ростом и образованием которых характеризуется начальный этап фазового разделения.

ВЫВОДЫ

1. Установлен характер изменения удельного объема пор и удельной поверхности образцов, полученных осаждением, в зависимости от времени созревания геля при постоянной температуре.
2. Показано, что структуру образцов можно регулировать продолжительностью процесса гелеобразования причем, образующаяся при этом трехмерная сетка позволяет в значительной мере сохранить возникающую при осаждении структуру геля.
3. Совпадение данных, полученных методом адсорбции йода и методом сканирующей электронной микроскопии, свидетельствует об эффективности метода адсорбции йода для установления количественных характеристик пористой структуры полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрам Г. Основы практической реологии и реометрии. Пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М., 2003. 312 с.
2. Герасимов В.И., Казарин Л.А., Гопоненко А.В., Миронова А.А., Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40, № 2. С. 325.
3. Удра С.А., Мащенко В.И., Казарин Л.А., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48, № 10. С. 1858.
4. Strand S., Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V. // Mat. Res. Innovat. 2000. N4. P. 197.

КРЕЙЗИНГ ПЭТФ В РАСТВОРАХ ПЭО РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Деформирование ПЭТФ в растворах ПЭО большой м.м. (от 40 тыс. до 1 млн) вплоть до высоких скоростей вытяжки осуществляется по механизму крейзинга и может рассматриваться как новый метод создания полимер–полимерных смесей. При увеличении скорости деформирования наблюдается так называемый ситовый эффект, когда низкомолекулярная среда проникает в формирующуюся при вытяжке пористую структуру крейзов, обеспечивая эффективный крейзинг полимера, в то время как высокомолекулярные соединения задерживаются.

Крейзинг полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС) сопровождается развитием множества крейзов, состоящих из фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов и пустот между ними. Размер пустот и фибрилл в крейзах составляет 2–20 нм, что позволяет рассматривать это явление как новый метод получения нанопористых материалов [1–4]. На примере многих полимеров было показано, что если вытяжку проводить в растворе, содержащем различные низкомолекулярные соединения органической или неорганической природы, то происходит их проникновение в пористую структуру крейзов [5]. Принципиальным отличием данного метода создания нанокомпозитов от традиционно существующих способов смешения компонентов через расплав или раствор является тот факт, что для включения добавок в структуру полимера термодинамическая совместимость компонентов не является обязательным условием. Критическим условием в данном случае является размер молекул вводимой добавки. В работах, проведенных до настоящего времени, размер молекул вводимых соединений не превышал 3 нм [6].

Ранее была показана возможность получения полимер–полимерных смесей путем вытяжки в среде мономера с последующей *in situ* полимеризацией [7;8]. Однако представляло интерес оценить возможности крейзинга для введения макромолекул более простым способом, а именно путем непосредственной вытяжки одного полимера в среде другого. В работах [9;10] такое введение удалось осуществить, были получены смеси, причем на основе полимеров, имеющих резко отличающиеся свойства, таких, как гидрофобный ПЭТФ и гидрофильные ПЭГ и ППГ м.м. до 3000, а также ПЭО м.м. до 1 млн. Цель данной работы – исследование механического поведения полимеров в растворах макромолекул и выявление влияния скорости деформирования и м.м. полимера в растворе на состав получаемых смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленные пленки неориентированного стеклообразного аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 100 мкм. Образцы с размерами рабочей части 20x6 мм деформировали со скоростью от 0,2 до 265 мм/мин. Концентрация ПЭО («Aldrich») в растворах составляла 5,5 и 18,6%. Механические испытания пленок на воздухе и в среде осуществляли на динамометре «Instron» (модель 4301). Пористость пленок (W) определяли по изменению геометрических размеров образцов и выражали как приращение объема пленки (Δv), отнесенное к ее общему объему (v_t): $W = \Delta v / v_t$. Содержание ПЭО в образцах оценивали как увеличение массы пленки (Δm), отнесенное к исходной массе деформированного образца (m_0).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения макромолекул в пористую структуру крейзов непосредственно в процессе вытяжки полимеров в среде деформирование должно осуществляться в полимерном растворе, удовлетворяющем двум требованиям. Необходимо присутствие растворителя для вводимого полимера и адсорбционно-активной среды для реализации крейзинга и создания пористой структуры в исходном полимере. Для выбранных в работе полимеров ПЭТФ и ПЭО такими средами явились водные растворы этанола. Присутствие воды обеспечивало высокую растворимость ПЭО, в то время как присутствие спирта, являющегося ААС по отношению к ПЭТФ, обеспечивало его деформирование по механизму крейзинга. Таким образом, вытяжка ПЭТФ в водно-этанольном растворе ПЭО осуществлялась по механизму классического крейзинга и сопровождалась возникновением и развитием множества крейзов.

Известно, что по сравнению с деформированием на воздухе вытяжка полимеров в ААС обычно сопровождается значительным снижением напряжения вытяжки и анализ динамометрических кривых растяжения полимеров в среде позволяет судить об эффективности крейзинга [1–4].

На рис.1 представлены динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в этанол-водном растворе ПЭО различной м.м. (кривые 1–3). Здесь же для сравнения представлены динамометрические кривые вытяжки ПЭТФ на воздухе (кривая 4) и в том же растворе, не содержащем ПЭО (кривая 5). Динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в полимерном растворе, так же как и динамометрические кривые растяжения на воздухе, характеризуются резко выраженным пределом вынужденной эластичности и областью стационарного деформирования вплоть до начала ориентационного упрочнения. При этом вытяжка ПЭТФ в растворах ПЭО сопровождается значительным снижением напряжения деформирования по сравнению с растяжением на воздухе, что характерно для деформации

по механизму крейзинга. Более того, напряжение вытяжки в полимерном растворе сопоставимо с напряжением вытяжки в этанол-водном растворе, не содержащем полимер, что свидетельствует о высокой эффективности крейзинга.

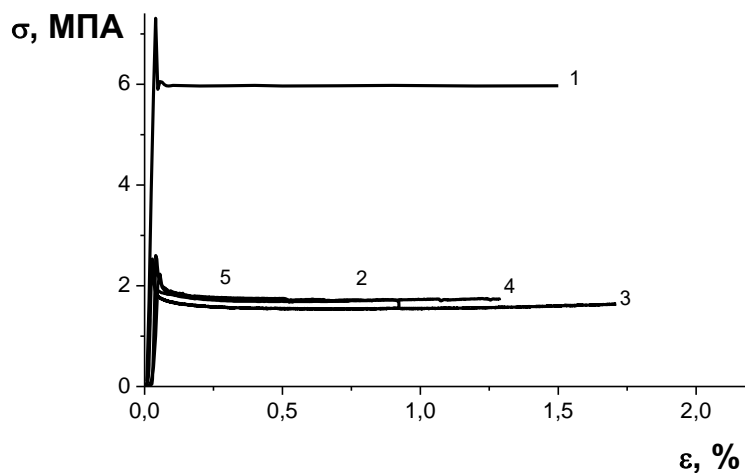


Рис.1. Динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе (1), в водном растворе этанола (2) и в растворах ПЭО м.м 40 (3), 400 тыс. (4) и 1 млн (5)

структуру крейзов использовались высококонцентрированные растворы, содержащие 5,5 и 18,6% полимера. Вязкость таких растворов значительно выше вязкости традиционно используемых ААС для реализации крейзинга полимеров. Более того, при столь высокой концентрации в растворе макромолекулы находятся не в виде изолированных клубков (концентрация полимера в растворе выше точки кроссовера), а включены в единую сетку флуктуационного типа. В связи с этим необходимо было установить не только возможность введения макромолекул в пористую структуру полимера непосредственно в процессе его вытяжки в среде, но и оценить скоростные пределы такого введения.

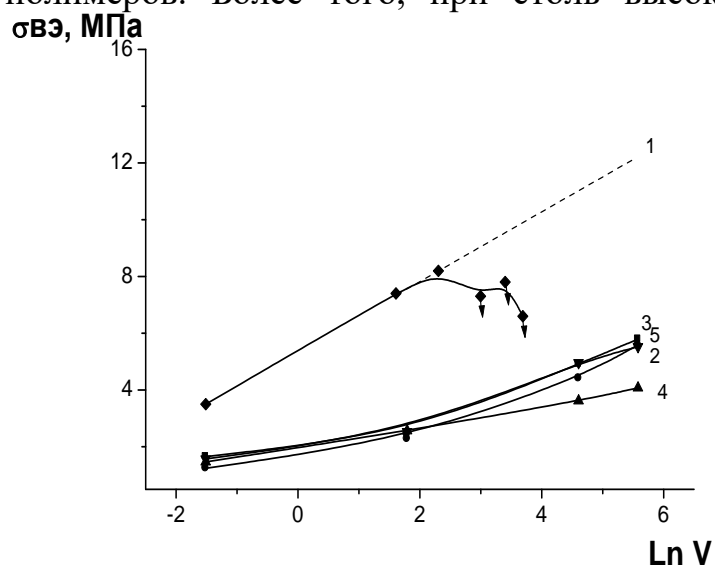


Рис.2. Зависимость предела вынужденной эластичности ПЭТФ от скорости растяжения при деформировании на воздухе (1), в водном растворе этанола (2) и растворах ПЭО м.м 40 тыс. (3), 400 тыс. (4) и 1 млн (5)

крейзинга.

Для вытяжки полимеров в ААС по механизму крейзинга существуют определенные ограничения по скорости деформирования, обусловленные тем, что жидкость обязательно должна присутствовать в вершине растущего крейза, обеспечивая его развитие. То есть необходимо, чтобы скорость течения жидкости в вершину крейзов была выше скорости их роста. В данной работе для введения ПЭО в пористую

макромолекулы находятся не в виде изолированных клубков (концентрация полимера в растворе выше точки кроссовера), а включены в единую сетку флуктуационного типа. В связи с этим необходимо было установить не только возможность введения макромолекул в пористую структуру полимера непосредственно в процессе его вытяжки в среде, но и оценить скоростные пределы такого введения.

Скоростные зависимости механического отклика ПЭТФ были опреде-

лены в широком интервале скоростей (от 0,2 до 265 мм/мин) для ПЭО м.м. от 40 тыс. до 1 млн. На рис. 2 представлены зависимости предела вынужденной эластичности от скорости растяжения ПЭТФ в растворах ПЭО различной м.м. и в том же этанол-водном растворе без добавки полимера. Для сравнения представлена и зависимость предела вынужденной эластичности от скорости деформирования ПЭТФ на воздухе. Заметим, что при деформировании ПЭТФ на воздухе скоростная зависимость может быть определена лишь до скорости растяжения около 50 мм/мин и выражается прямой в полулогарифмических координатах в соответствии с известным уравнением Лазуркина. При более высокой скорости растяжения вследствие затрудненного теплоотвода происходит разогрев ПЭТФ в локальной зоне формирующейся шейки, что приводит к разрыву образца до достижения предела вынужденной эластичности. Чтобы иметь возможность сравнения механического поведения ПЭТФ в присутствии различных сред, зависимость предела вынужденной эластичности, наблюдаемая в области малых скоростей деформирования, была экстраполирована до более высоких скоростей вытяжки и отмечена пунктиром на рис. 2.

Оказалось, что во всей области скоростей растяжения ПЭТФ предел вынужденной эластичности в полимерном растворе ниже, чем предел вынужденной эластичности при вытяжке на воздухе, что свидетельствует о развитии деформации в полимере по механизму крейзинга. Более того, скоростные зависимости предела вынужденной эластичности в полимерном растворе практически совпадает с таковыми для вытяжки в растворе, не содержащем ПЭО. Типичная кривая зависимости предела вынужденной эластичности от скорости растяжения представлена на рис. 2 для ПЭО м.м. 1млн (кривая 2). Подобные зависимости были получены и для ПЭО м.м. 40 и 100 тыс. Исключение составила лишь скоростная зависимость, наблюдаемая для ПЭО м.м. 400 тыс. Для этого полимера в области высоких скоростей растяжения пределы вынужденной эластичности даже ниже чем для этанол-водного раствора, не содержащего полимер. Подобное поведение ПЭТФ может быть связано со стабилизирующим влиянием ПЭО, обусловленным адсорбцией последнего на высокоразвитой поверхности фибрилл в крейзах.

Итак, во всей области скоростей растяжения ПЭТФ в растворах ПЭО м.м. от 40 тыс. до 1млн наблюдается значительное снижение предела вынужденной эластичности. Это говорит о том, что увеличение вязкости этанол-водного раствора при растворении в нем ПЭО никоим образом не сказалось на способности ПЭТФ к крейзингу. Вследствие этого можно было предположить, что увеличение скорости растяжения не должно лимитировать введение ПЭО в пористую структуру крейзов в процессе вытяжки ПЭТФ в среде. Однако оказалось, что это не совсем так.

На рис. 3а и б представлены данные, характеризующие зависимость содержания ПЭО в смеси от скорости деформирования для двух его концентраций в растворе – 5,5 и 18,6%. Выбор этих концентраций был связан со следующими причинами. С одной стороны, как отмечалось в работе [10], чем выше исходная концентрация полимера в растворе, тем больше его содержание в смеси и, следовательно, скоростная зависимость по содержанию ПЭО будет более ярко выражена. С другой стороны, не удастся приготовить растворы ПЭО м.м. 1 млн с концентрацией выше 5,5%. В связи с этим для ПЭО м.м. 40 и 400 тыс. скоростные зависимости были определены для растворов концентрацией 18,6% (рис. 3а). Вместе с тем для ПЭО м.м. 400 тыс. и 1 млн концентрация полимеров в растворе составляла 5,5% (рис. 3б).

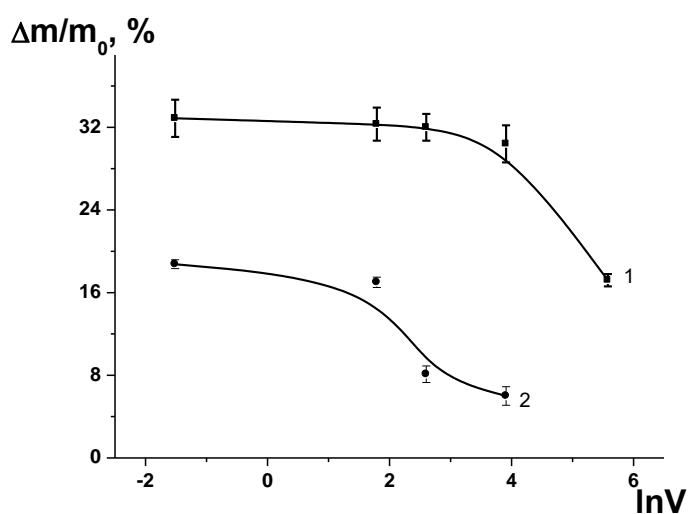


Рис.3а. Зависимость содержания ПЭО в смеси от скорости деформирования ПЭТФ для ПЭО м.м. 40 (1) и 400 тыс. (2) при концентрации полимера в растворе 18,6%

Как видно из приведенных данных, содержание ПЭО в смеси не является постоянной величиной во всей области скоростей растяжения. В общем случае на кривой, характеризующей зависимость концентрации ПЭО в ПЭТФ от скорости вытяжки, можно выделить два участка. Область стационарного деформирования, в которой состав смеси не зависит от скорости вытяжки, и область, в которой наблюдается резкое уменьшение содержания ПЭО в смеси. Причем чем выше м.м. ПЭО, тем ниже критическая ско-

рость деформирования, при которой вхождение макромолекул в пористую структуру крейзов затруднено. Для вытяжки ПЭТФ в растворе ПЭО с м.м. 1 млн равновесные условия вытяжки вообще не были достигнуты, поскольку во всей области скоростей наблюдается уменьшение концентрации ПЭО в смеси с увеличением скорости растяжения.

Это означает, что при малой скорости деформирования ПЭТФ введение ПЭО осуществляется в равновесных условиях, в то время как, начиная с некоторой критической скорости растяжения, макромолекулы не успевают проникнуть в формирующуюся структуру крейзов, хотя, как показали вышеприведенные данные по механическому отклику, деформирование ПЭТФ по-прежнему осуществляется по механизму крейзинга.

Подтверждением того, что деформирование ПЭТФ в растворах ПЭО во всей области исследованных скоростей вытяжки осуществляется по механизму крейзинга, являются и данные по пористости. Исследования, проведенные для пленок ПЭТФ, деформированных в растворах ПЭО м.м. до 1 млн, показали, что пористость остается достаточно высокой и не зависит от скорости вытяжки.

Сопоставление данных по составу получаемых смесей с данными по механическому поведению и пористости ПЭТФ в зависимости от скорости деформирования свидетельствует о том, что наблюдается так называемый ситовый эффект. Этот эффект проявляется в том, что при определенной скорости деформирования низкомолекулярная среда проникает в формирующуюся при вытяжке пористую структуру крейзов, обеспечивая эффективный крейзинг полимера, в то время как высокомолекулярные соединения задерживаются. Проявление данного эффекта зависит от факторов, определяющих скорость проникновения макромолекул в пористую структуру крейзов в процессе вытяжки полимера в среде, а именно от диаметра пор в крейзах и м.м. вводимого полимера. Зависимость от м.м. вводимого полимера очевидна. Как было показано на рис. 3, чем выше м.м. ПЭО, тем ниже критическая скорость, начиная с которой содержание полимера в смеси уменьшается.

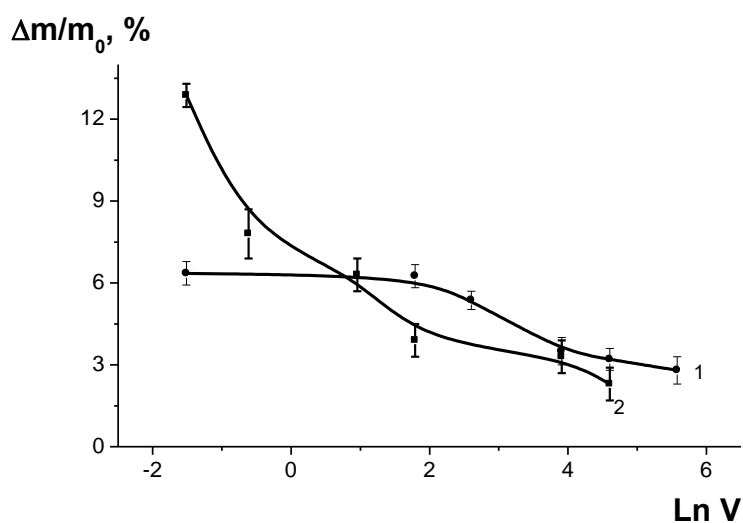


Рис.36. Зависимость содержания ПЭО в смеси от скорости деформирования ПЭТФ для ПЭО м.м. 400 тыс. (1) и 1 млн (2) при концентрации полимера в растворе 5,5%

Что касается диаметра пор в крейзах, то можно полагать, что увеличение скорости деформирования, сопровождающееся увеличением напряжения вытяжки, должно приводить к уменьшению диаметра пор в крейзах, а следовательно, к еще большему затруднению проникновения макромолекул в поры крейзованного полимера.

Итак, деформирование ПЭТФ в растворах ПЭО большой м.м. (от 40 тыс. до 1 млн) вплоть до высоких скоростей вытяжки

осуществляется по механизму крейзинга и может рассматриваться как новый метод создания полимерных смесей. При увеличении скорости деформирования наблюдается так называемый ситовый эффект, когда низкомолекулярная среда проникает в формирующуюся при вытяжке

пористую структуру крейзов, обеспечивая эффективный крейзинг полимера, в то время как высокомолекулярные соединения задерживаются. Проявление данного эффекта является суперпозицией двух факторов, определяющих скорость проникновения макромолекул в пористую структуру крейзов в процессе вытяжки полимера в среде, а именно диаметра пор в крейзах и м.м. вводимого полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4897.2006.3 и Госконтракта № 02.523.11.3009

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984.
2. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V.52–53. P.2.
3. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Elsevier, Amsterdam; New York; Tokyo, 1995. P.410.
4. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1993. Т.35 Б, №7. С. 813–917.
5. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т.44, №9. С.1701.
6. Логинов В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.
7. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, №3–4. С.58.
8. Волынский А.Л., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, №5–6. С.44.
9. Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек.соед. 2007. Т.49 Б, №5. С.920.
10. Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек.соед. Т. 49, №10. С.1876.

С.В. Костромин, В.В. Зуев, С.В. Бронников

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

КИНЕТИКА РОСТА РАЗМЕРОВ УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ В ИЗОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИМЕРАХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

С использованием поляризационной оптической микроскопии исследована кинетика роста размеров капель упорядоченной фазы в изотропных расплавах жидкокристаллических димеров в процессе охлаждения. Размер капель на микроскопических изображениях анализировали статистически, полученные гистограммы описывали с использованием уравнения, выведенного в рамках модели обратимой агрегации. При анализе параметров уравнения обнаружены три стадии кинетики роста размеров капель. Показана связь кинетики фазовых превращений с молекулярным строением и дипольной архитектурой исследованных жидкокристаллических димеров.

Жидкие кристаллы играют важную роль в развитии современных технологий в области оптоэлектроники. В связи с этим актуальной задачей является изучение процессов формирования упорядоченной фазы в зависимости от химического строения ЖК (жидкокристаллических) соединений. Важным подклассом ЖК веществ являются димеры, т.е. соединения, в которых два мезогенных фрагмента связаны гибкой полиметиленовой развязкой [1]. Фазовые переходы ЖК димеров подчиняется закономерностям, типичным для низкомолекулярных соединений, в то же время их свойства позволяют моделировать поведение полимеров, например конформационные распределения в развязке [2–3]. Известно, что фазовое поведение ЖК соединений предопределено их химическим строением, в частности дипольной архитектурой [4]. Цель данной работы – изучение характера возникновения и устойчивости ЖК фаз в процессе охлаждения изотропных расплавов ЖК димеров, отличающихся ориентацией основного дипольного момента относительно главной оси молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы димеры, химическое строение которых представлено на рис. 1. Для димера I (бис-(4'-цианобифенилокси)гептан) основной дипольный момент расположен параллельно главной молекулярной оси мезогенного фрагмента, тогда как у п,п'-[ди-(п-метил)- α -цианостильбен]-гексаноата (димер II) – почти перпендикулярен главной молекулярной оси мезогенного фрагмента.

Димер I проявляет энантиотропную нематическую фазу с температурой плавления 172°C и температурой изотропизации (переход жидкий кристалл–изотропная жидкость) 182°C. Димер II проявляет монотропную нематическую фазу с температурой плавления 144°C и температурой изотропизации 136°C. Оба димера плавятся, превращаясь в изотропную жидкость, без разложения.

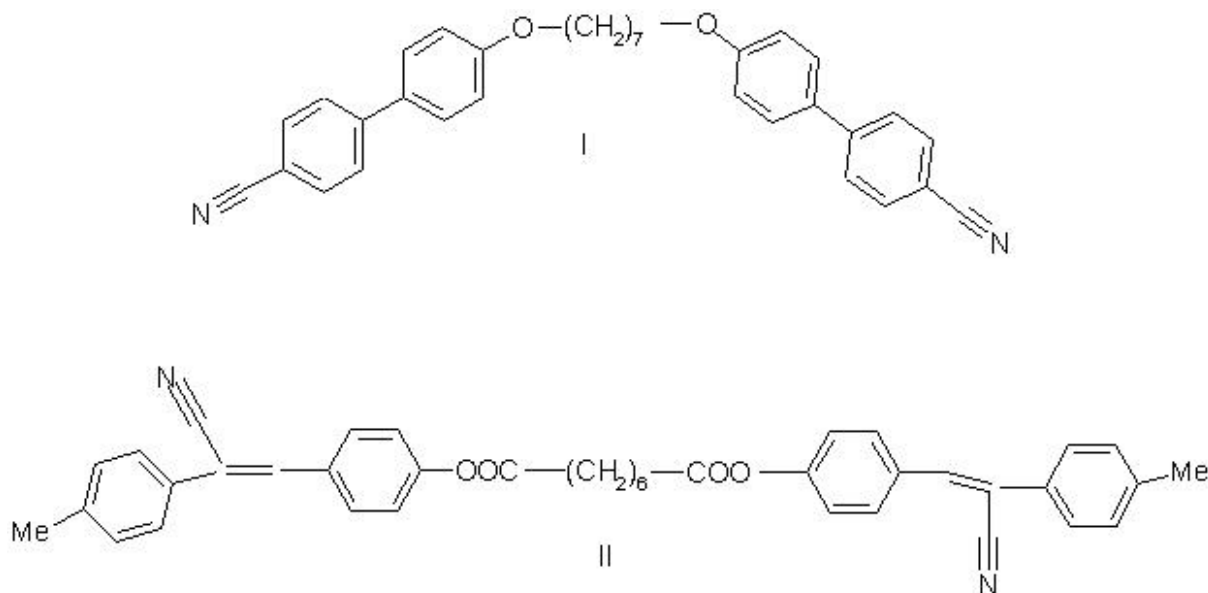


Рис. 1. Химическое строение димеров

Навески образцов ($\approx 0,1$ мг), помещённые в измерительную ячейку, устанавливали на нагревательный столик поляризационного микроскопа «Voetius» (ГДР), нагревали со скоростью 10°/мин до изотропного состояния, выдерживали 10 мин, и затем охлаждали со скоростью $\approx 1^\circ$ /мин. Процесс фазового разделения регистрировали с помощью цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру микроскопа. Статистический анализ размеров капель, образующихся в процессе фазового разделения, производили с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый переход изотропная жидкость – жидкий кристалл представляет собой картину сосуществования капель упорядоченной фазы в изотропной жидкости. На рис. 2 выборочно приведены микрофотографии текстур исследованных ЖК димеров в процессе фазового разделения. Светлые области округлой формы представляют собой упорядоченную жидкокристаллическую фазу, темные – изотропную. На рис. 3 в виде гистограмм представлены результаты статистической обработки микрофотографий, приведённых на рис. 2, и их описание в рамках модели обратимой агрегации [5; 6].

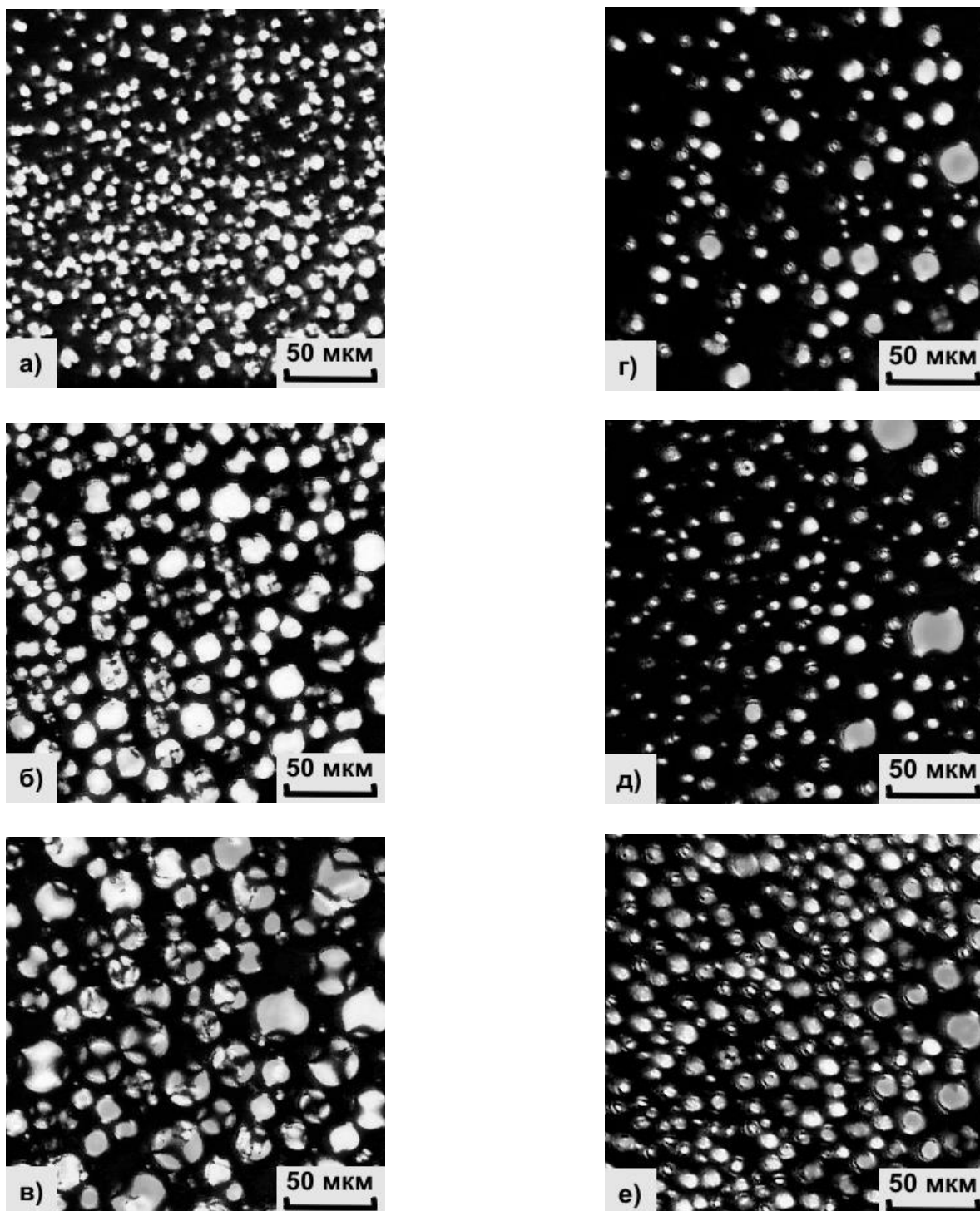


Рис. 2. Микрофотографии ЖК димеров, полученные в процессе фазового разделения из изотропного состояния: димер I через 35 с (а), 523 с (б), 625 с (в), димер II через 50 с (г), 120 с (д), 654 с (е) с момента начала охлаждения

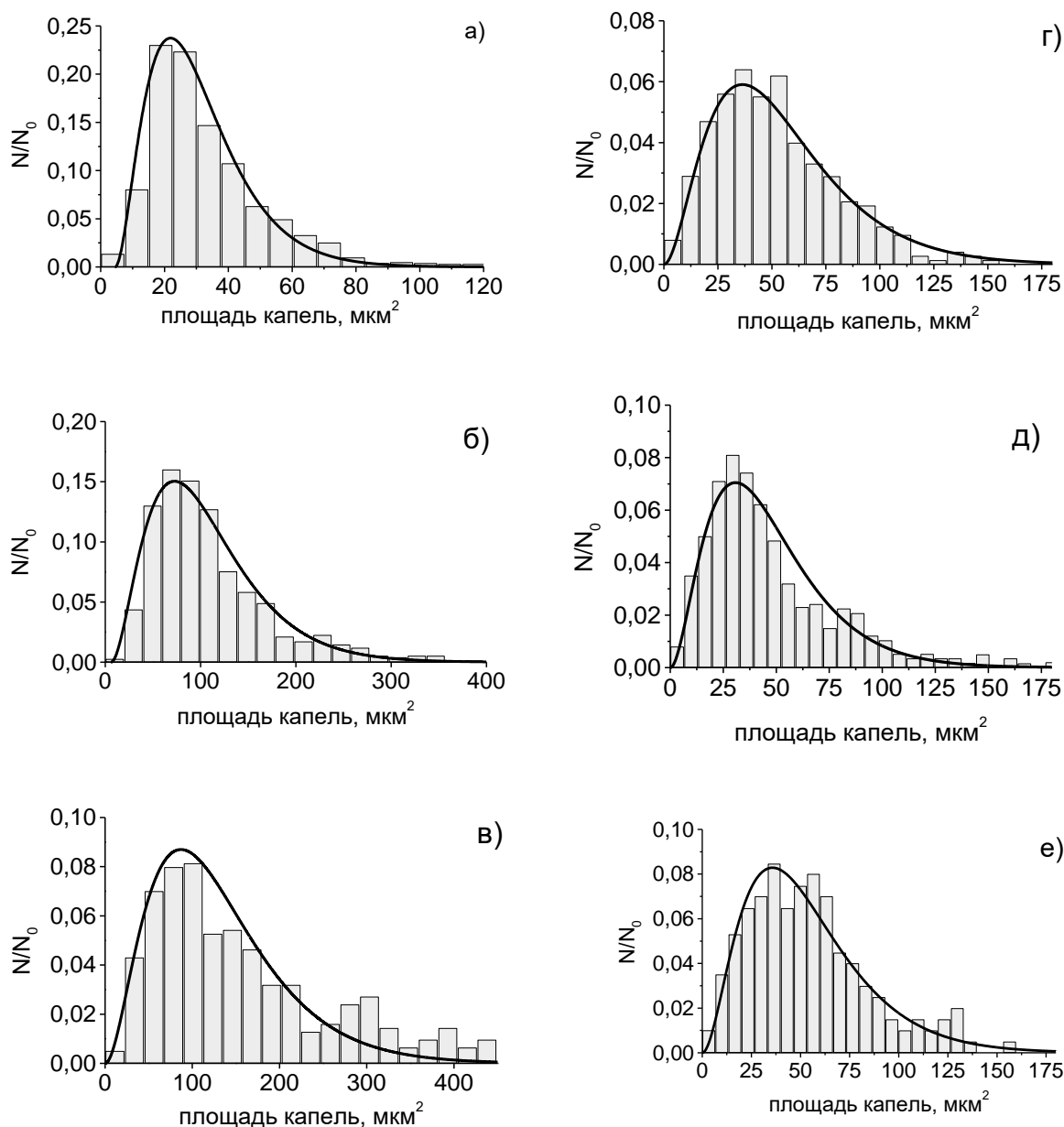


Рис. 3. Статистические распределения размеров нематических капель и их аналитическое описание в рамках модели обратимой агрегации: а, б, в – димер I, г, д, е – димер II

На рис. 4 приведена зависимость среднего диаметра $\langle d \rangle$ нематических капель исследованных ЖК димеров от времени t , на которой для димера I обнаруживаются три стадии кинетики роста размеров капель. Первая стадия ($0 < t < 370$ с) характеризует неустановившийся режим зарождения и роста размеров упорядоченной фазы, на протяжении которого скорость роста размеров увеличивается. Вторая стадия ($370 < t < 610$ с) характеризует установившийся режим зарождения и роста размеров нематической фазы с постоянной скоростью. На третьей стадии ($610 < t < 850$ с), как следует из кинетических

микроскопических измерений, увеличение размеров капель происходит за счет их слияния (коалесценции); при этом скорость роста размеров замедляется.

Поскольку статистические ансамбли капель нематической фазы в процессе фазового разделения демонстрируют самоподобие, для количественного описания кинетики роста размеров нематической фазы на установившихся стадиях использовали универсальный закон роста кластеров в виде скейлинговой функции [7; 8]:

$$\langle d \rangle = ct^n .$$

Для нахождения значений параметра n строили приведенную выше зависимость в логарифмических координатах (рис. 5). Определенные путём линейной интерполяции значения n позволили установить, что на стадии установившегося фазового разделения рост размеров капель упорядоченной фазы является линейной функцией времени ($n = 0,90 \pm 0,07$), в то время как в процессе коалесценции увеличение размеров капель пропорционально $t^{1/2}$ ($n = 0,41 \pm 0,10$). Найденные значения n хорошо согласуются с литературными данными [9].

Как следует из рис. 4, при охлаждении расплава димера II практически мгновенно образуются нематические капли, диаметр которых (≈ 8 мкм) соответствует диаметру капель димера I в момент установления устойчивого режима зарождения и роста упорядоченной фазы. При дальнейшем охлаждении размер капель в димере II не меняется. Можно предположить, что подвижность молекул в данном случае такова, что в процессе фазового разделения стационарное значение размеров упорядоченной фазы устанавливается очень быстро. Подобное поведение напрямую связано с химическим строением и дипольной архитектурой ЖК димеров. Ориентация основных диполей димера I параллельно главной оси молекулы способствует упорядочению молекул в нематической фазе, что влияет на их подвижность и, следовательно, на кинетику фазовых переходов. Прямо противоположная ситуация наблюдается для димера II, что ярко проявляется в процессе фазового разделения.

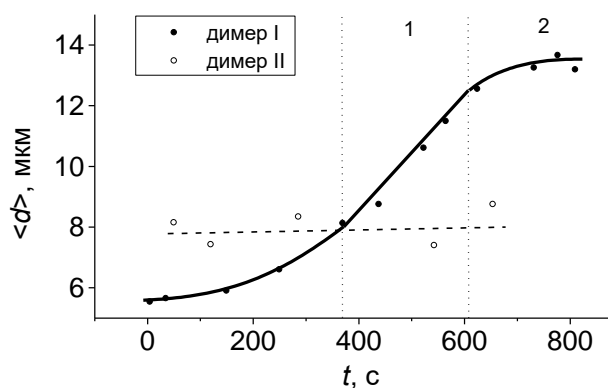


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра нематических капель от времени при фазовом разделении димеров I и II

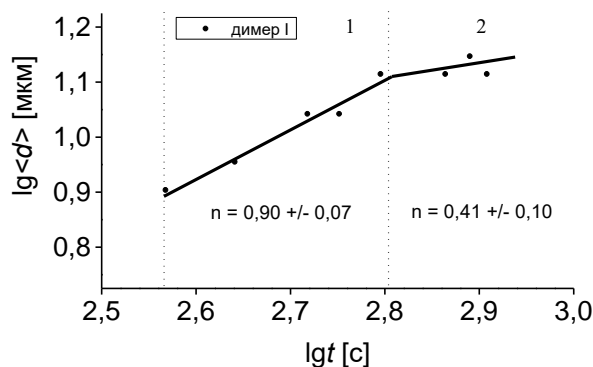


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра нематических капель от времени в логарифмических координатах при фазовом разделении димера I

Таким образом, в результате исследований установлено, что в процессе фазового разделения изотропных расплавов ЖК димеров при охлаждении упорядоченная фаза образует термодинамически оптимизированные статистические ансамбли. Поэтому представляется возможным описание размеров упорядоченной фазы с помощью уравнения, выведенного в рамках модели обратимой агрегации. Для ЖК димера I, в котором диполи ориентированы параллельно главной оси молекулы, обнаружены две установившиеся стадии кинетики роста нематической фазы: на первой происходит образование и рост размеров нематических капель, а на второй – их коалесценция. Процессы установившейся кинетики роста адекватно описываются универсальным степенным законом роста кластеров, причем первая стадия описывается линейной зависимостью от времени, а вторая – зависимостью, пропорциональной $t^{1/2}$. Для ЖК димера II, в котором диполи ориентированы перпендикулярно главной оси молекулы, процесс фазового перехода в упорядоченную фазу происходит мгновенно и не меняется с течением времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Liquid Crystals / Eds. D.Demus, J.Goodby, G.W.Gray, H.W.Spiess, V.Vill. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
2. Flory P.J. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1989.V.134, N 1. P.3.
3. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М., 1980.
4. Tsvetkov N.V., Zuev V.V., Ksenofontov I.V., Tsvetkov V.N. // Liq.Cryst.1998.V.25, N 6. P. 727.
5. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
6. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107, N 49. P. 13575.
7. Kandel D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V.79, N 21. P. 4238.
8. Madras G., McCoy B.J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117, N 17. P. 8042.
9. Dierking I. // J. Phys. Chem. B. 2000. V.104. P. 10642.

В.А Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

I. ПОЛОСА «ЖИДКОЙ РЕШЕТКИ» В ДЛИННОВОЛНОВЫХ ИК СПЕКТРАХ ПОЛИМЕРОВ. II. СВЯЗЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОСЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ

На основе анализа длинноволновых ИК спектров полистирола и его производных с различной структурой бензольного кольца сделаны оценки потенциальных барьеров либрационного движения мономерных звеньев в изученных макромолекулах и установлена связь этих барьеров с барьерами локальной сегментальной подвижности.

Влияние особенностей молекулярного строения и взаимодействий полимерных молекул на их локальную и сегментальную динамику по-прежнему остается в центре теоретических и экспериментальных исследований [1;2]. В последние годы существенные успехи в этом направлении были достигнуты при совместном использовании высокочастотной диэлектрической и низкочастотной колебательной спектроскопии благодаря их уникальной возможности непосредственно анализировать особенности неупорядоченной конденсированной среды, определяемые как индивидуальными, так и коллективными свойствами молекул и природой межмолекулярных сил [3;4].

Эти возможности обсуждались ранее с привлечением данных о длинноволновом ИК поглощении, отвечающем межмолекулярным колебаниям – полосе «жидкой решетки», найденной в спектрах жидкостей и полимеров с близкими по химическому строению мономерными звеньями [5;6]. Было показано, что интенсивность этой полосы (также называемой поглощением по механизму Поли) пропорциональна величине μ^2 / I , а положение её максимума $\nu_{\max} \sim (E_{\text{libr}} / 2I)^{1/2}$, где μ и I – дипольный момент и момент инерции молекулы или мономера, а E_{libr} – потенциальный барьер межмолекулярных крутильных колебаний, сопоставимый по величине с энергией активации δ -перехода в полимерах.

В настоящей работе найденные корреляции применялись для определения потенциальных барьеров крутильных колебаний в макромолекулах полистирола (ПС) и его производных, отличающихся строением бензольного кольца. Проведение исследований на подобной серии полимерных объектов, когда задаваемым и контролируемым образом варьируются их молекулярные параметры, позволяет выявить роль электронной структуры и стерического фактора в таких элементарных актах сегментального движения, как крутильные (либрационные) колебания мономерных звеньев, подготавливающие релаксационную подвижность макромолекул.

Полученные результаты сравнивались с данными других методик, и в частности, с оценками и выводами работы [7], выполненной на таких же объектах методом ДСК и УФ спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Длинноволновые ИК (ДИК) спектры регистрировали на однолучевых вакуумных спектрометрах с диффракционными решетками: от 10 до 50 cm^{-1} на приборе, разработанном в ЛГУ и модернизированном с помощью приёмника ОАП-7 и новой системы фильтрации, и от 50 cm^{-1} до 150 cm^{-1} на спектрометре «Hitachi» FIS-21. Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка 100 составляло $1 \div 2 \text{ cm}^{-1}$. Точность определения частоты максимума полосы $0.5 \div 1 \text{ cm}^{-1}$. Коэффициент поглощения $k(\nu) = \ln(J_0/J)/t - t_0$, где J_0 и J – пропускание образцов толщиной t_0 и t , измерялся с погрешностью 5–10 %.

Объектами исследования служили ПС и его модификации, полученные путем сложного многоступенчатого синтеза [8], результатом которого был набор полимеров с контролируемой вариацией структуры бензольного кольца. Структура бензольного кольца варьировалась замещением атома водорода в различных точках кольца метильными группами (CH_3) и атомами хлора (Cl) и брома (Br) с различным числом замещений и различной комбинацией заместителей. Перечень образцов и некоторые их теплофизические и энергетические характеристики приведены в [7]. Молекулярные массы полимеров лежали в диапазоне $(1 \div 2) \cdot 10^5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (№ 1 ÷ 15) показаны ДИК спектры ПС и его производных в области $20 \div 450 \text{ cm}^{-1}$. Поглощение на этих частотах в спектрах замещенных бензолов, стиролов и полистиролов, как установлено [9;10], обусловлено, главным образом, деформационными колебаниями бензольных колец (моды 9б, 10б и 16а), смешанными в полимере с деформационными колебаниями основной цепи, а также крутильными колебаниями мономерных звеньев и CH_3 группы, если таковая имеется.

Предложенное в [11;12] отнесение низкочастотных полос, наблюдаемых в ИК спектре ПС (рис. 1 (№10)), может быть представлено следующим образом: интенсивная полоса при $\sim 405 \text{ cm}^{-1}$ – внеплоскостное деформационное колебание связи С-С ароматического кольца (мода 16а); слабые полосы при 325 и 295 cm^{-1} – деформационные колебания парафиновой цепочки С-С-С и С-С-Н соответственно. Полоса 218 cm^{-1} – мода 9б, а её высокочастотное плечо при $\sim 245 \text{ cm}^{-1}$ – смешанное колебание, включающее крутильное колебание основной цепи. Мода 10б, имеющая в спектрах замещенных полистиролов частоту в районе $150 \div 250 \text{ cm}^{-1}$, в ДИК спектре ПС отдельной полосой не проявляется. И наконец, самая низкочастотная полоса с максимумом при

$\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ обусловлена крутильными колебаниями всей стирольной группы, т.е. моновзвена макромолекулы ПС.

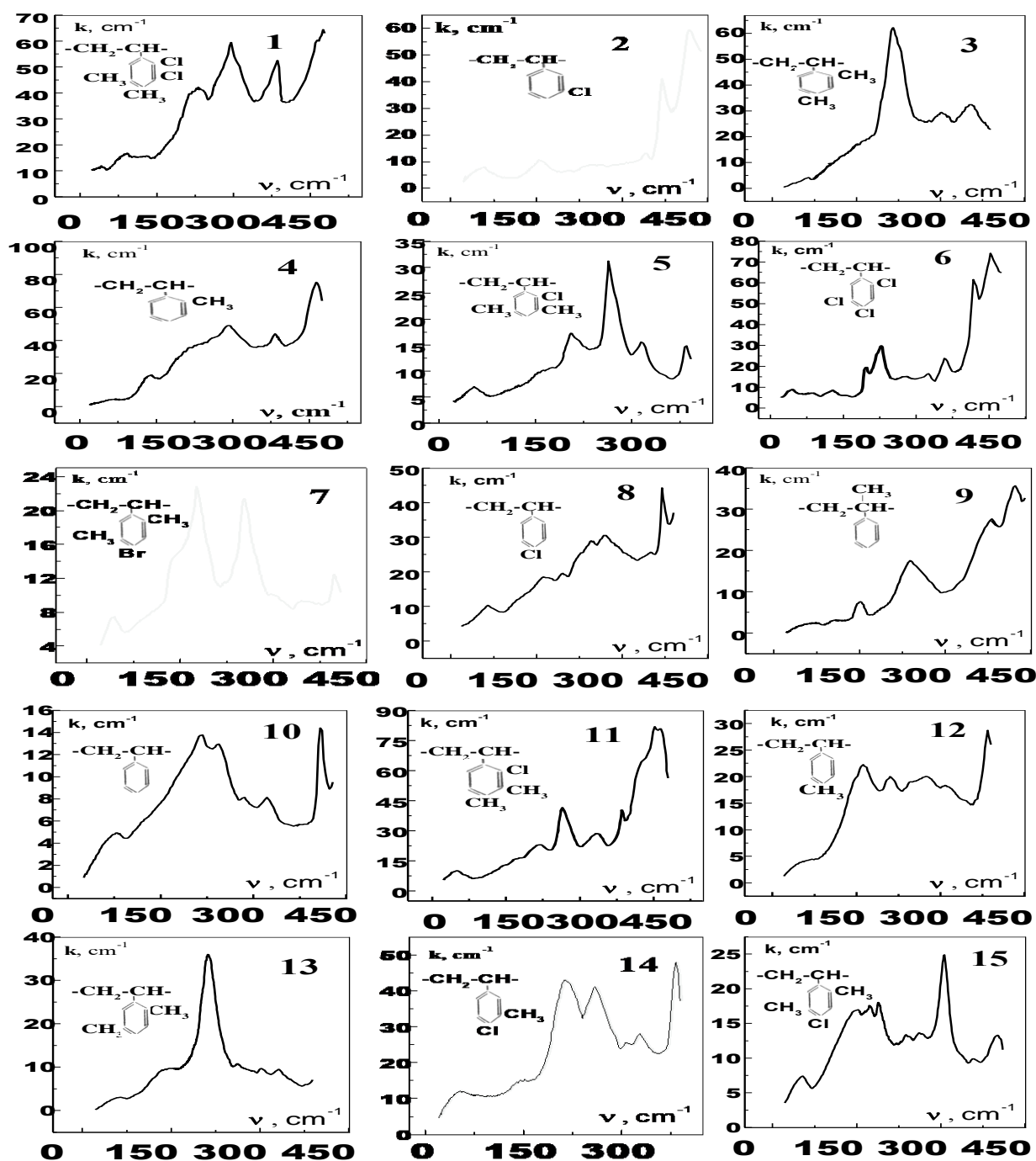


Рис.1. Длинноволновые ИК спектры полистирола и его модификаций: поли-2,3-дихлор-4,5-диметилстирол (1); поли-3-хлорстирол (2); поли-2,4-диметилстирол (3); поли-2-метилстирол (4); поли-2-хлор-3,5-диметилстирол (5); поли-2,4,5-трихлорстирол (6); поли-4-бром-2,5-диметилстирол (7); поли-4-хлорстирол (8); поли-α-метилстирол (9); полистирол (10); поли-2-хлор-3,4-диметилстирол (11); поли-4-метилстирол (12); поли-2,5-диметилстирол (13), поли-4-хлор-3-метилстирол (14), поли-4-хлор-2,5-диметилстирол (15)

Приведенное отнесение позволяет достаточно уверенно идентифицировать основные полосы поглощения в ДИК спектрах замещенных полистиролов. Из представленных здесь спектров видно, что при замещении атомов водорода в бензольном кольце атомами Cl, Br или CH₃ группами наиболее существенное изменение контура поглощения происходит в частотном интервале 150 ÷ 350 см⁻¹, где находятся полосы колебаний 9б и 10б, положение и интенсивность которых, как показано в работах [9–12], сильно зависит от природы заместителя и его места в бензольном кольце. Кроме того, следует учесть, что для мод 9б и 10б особенно характерна связь с деформационными колебаниями полимерной цепи, делающая их конформационно-чувствительными. И хотя отнесение полос при ~190 см⁻¹ и 300 см⁻¹ в спектрах полихлорстиролов и при ~180 см⁻¹ и 260 см⁻¹ в спектрах полибромстиролов к этим модам не вызывает сомнений, привлечение интервала 150–350 см⁻¹ для качественного анализа и при установлении различных корреляций следует проводить с большой осторожностью. Подобное замечание относится и к информативности полосы колебания 16а, проявляющегося вблизи 405 см⁻¹ в ДИК спектрах ПС и всех его модификаций независимо от числа, рода и положения заместителя в стирольном монозвене.

В этом отношении более перспективным представляются анализ и сопоставление молекулярных параметров исследованных полимеров со спектральными характеристиками, используя поглощение на частотах ниже 150 см⁻¹. Наблюдаемое на этих частотах поглощение в ДИК спектрах замещенных полистиролов представлено аномально широкой полосой, интенсивность и положение которой существенно изменяются при вариации структуры бензольного кольца замещениями. Связь спектральных параметров полосы со строением мономерного звена иллюстрируют графики на рис. 2.

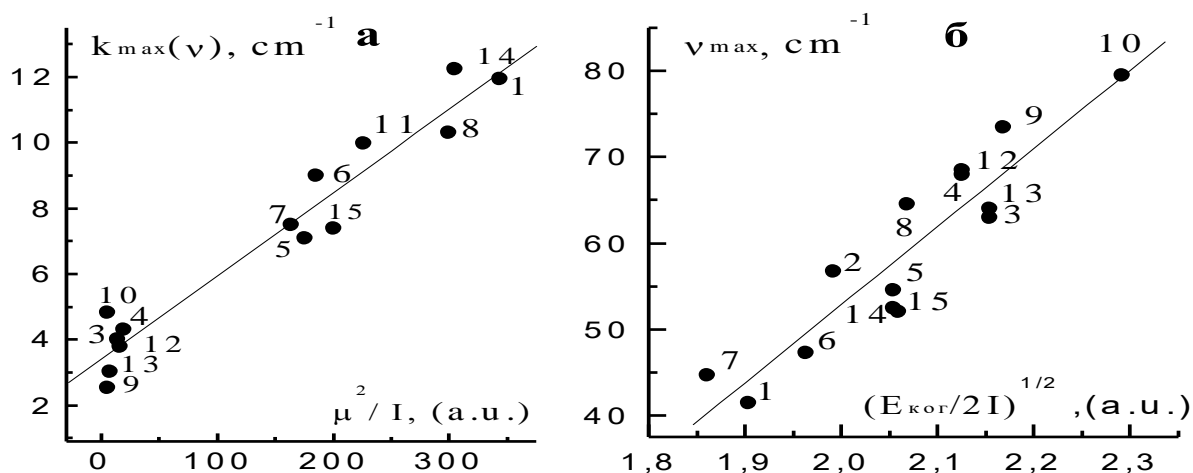


Рис.2. Зависимость интенсивности полосы «жидкой решетки» (а) и её частоты в максимуме (б) от величин молекулярных параметров полимеров. Нумерация точек такая же, как на рис. 1

Единая для рассмотренных полимеров закономерность – пропорциональность интенсивности «низкочастотного» поглощения величине μ^2/I – прямо указывает на его либрационную природу, согласуется с таким отнесением и типичная для частоты ограниченных крутильных колебаний зависимость от величины $(U_0/2I)^{1/2}$, где U_0 отвечает барьеру либрации [13].

Сопоставление параметров либрационных полос и молекулярных характеристик исследованных полимеров осуществлялось исходя из того, что при большом вкладе межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в потенциальный барьер U_0 должна наблюдаться связь между U_0 и энергией когезии мономерного звена $E_{\text{ког}}$.

№ образца	Частота максимума полосы	Интенсивность полосы либрации k_{max} (см ⁻¹)	Момент инерции $I_{\text{зв}} =$ $= 2/5mr^2$ (10 ⁻⁴⁰ гр.см ²)	Энергия когезии $E_{\text{ког}}$ (10 ⁻¹⁹ Дж)	Дипольный момент μ (10 ⁻¹⁸ ед. CGSE)	$(\mu)^2 / I_{\text{звена}}$ (см/сек ²)	Барьер либрации $E_{\text{либр.}}$ $= 7.85 \cdot 10^{20} \cdot I_{\text{зв}} \cdot (v_{\text{max}})^2$ (10 ⁻¹⁹ Дж)	$E_{\text{ког}} / E_{\text{либр.}}$	Статистический сегмент S	T_g (по ДСК) (°К)	U_α (по ДСК) (10 ⁻¹⁹ Дж)	$U_\beta = E_{\text{либр}} \cdot S$ (10 ⁻¹⁹ Дж)
10	79.5	4.82	590	0.62	0.18	5.50	0.294	2.1	8.0	373	1.64	2.30
9	73.5	2.53	750	0.70	0.20	5.35	0.318	2.2	8.6	425	1.87	2.73
4	68.0	4.30	780	0.70	0.39	19.5	0.282	2.5	9.0	396	1.74	2.54
12	68.5	3.80	780	0.70	0.36	16.6	0.286	2.5	8.5	386	1.70	2.43
3	63.0	4.00	930	0.86	0.37	14.7	0.290	3.0	9.0	409	1.80	2.62
13	64.0	3.04	930	0.86	0.26	7.25	0.298	2.9	8.5	392	1.73	2.53
8	64.5	10.3	890	0.76	1.64	300	0.290	2.6	9.0	405	1.78	2.60
2	58.5	8.00	960	0.76	1.65	284	0.256	3.0	10.0	404	1.76	2.56
14	52.0	12.2	1085	0.92	1.82	305	0.232	4.0	11.0	394	1.73	2.53
15	52.5	7.40	1280	1.08	1.60	200	0.275	3.9	10.0	426	1.88	2.75
11	49.0	9.98	1280	1.08	1.70	226	0.242	4.1	11.0	410	1.80	2.65
5	54.5	7.10	1280	1.08	1.50	176	0.298	3.6	9.0	420	1.85	2.68
1	41.5	11.9	1670	1.21	2.40	344	0.227	5.3	12.0	422	1.86	2.72
6	44.5	9.00	1530	1.18	1.68	185	0.238	5.0	11.0	410	1.80	2.63
7	44.7	7.55	1660	1.15	1.65	164	0.263	4.4	10.5	425	1.87	2.73

В таблице приведены необходимые для построения графиков частоты максимумов v_{max} и интенсивности k_{max} либрационных полос, а также значения $I = 2/5 mr^2$ (где m – молекулярная масса моновзена, r – его ван-дер-ваальсов радиус), μ и $E_{\text{ког}}$, заимствованные из справочной литературы [12–14] или вычисленные по групповым вкладам. Здесь же представлены рассчитанные с помощью модели ограниченных ротаторов [17] величины потенциальных барьеров либрации $E_{\text{либр}} = 2I(\sin\varphi v_{\text{max}})^2$, где φ – угол либрации, принятый равным $12,5^\circ$ на основании теоретических

представлений и расчетов [18], свидетельствующих о наличии в макромолекулах ограниченных крутильных колебаний атомных групп с амплитудой $10\text{--}15^\circ$.

Видно, что действительно наблюдается удовлетворительное соответствие $E_{\text{libr}} \approx E_{\text{кор}}/3$, подтверждающее межмолекулярную природу барьера либрации. Величина $E_{\text{кор}}/3$ отвечает межмолекулярному потенциальному барьеру смещения молекулярных единиц в конденсированной среде относительно соседей [19] (δ -процесс в полимерах), её соответствие E_{libr} позволяет отнести этот процесс к малоугловым крутильными колебаниям мономерных звеньев.

Отметим, что найденные значения E_{libr} существенно меньше (почти на порядок) барьеров сегментального движения U_α , которые были рассчитаны по температуре стеклования T_c замещенных полистиролов в работе [7]. Авторы связали изменение T_c (и, таким образом, U_α) при модификации бензольного кольца ПС также с изменением массы m (стерических условий подвижности) и уровня взаимодействий сегмента с окружением, охарактеризованного, в частности, по УФ-спектрам, дипольным моментом μ стирольного кольца. Учёт соотношения этих факторов (стерического и «электронного») позволяет объяснить, почему при одинаковых массах различаются барьеры в случае образцов 5, 11 и 15 – у них разные μ – и, наоборот, при сильно разных массах (образцы 6 и 8) U_α одинаковы, поскольку $\mu_6 \approx \mu_8$.

Однако следует учесть и полимерную специфику сегментальной подвижности, заключающуюся в коррелированности движения соседних диполей при фиксированных валентных углах и заторможенности внутреннего вращения в звеньях макромолекулы. Иными словами, локальные условия сегментального движения (и его барьер) определяются не только параметрами мономерных звеньев (размером, дипольным моментом, оптической анизотропией и т.д.), но и средним взаимным расположением последних, зависящим от гибкости макромолекулы [18].

В таблице приведены найденные в литературе [15;16] и рассчитанные по методике [15] значения размеров статистических сегментов S – корреляционного участка цепи, являющегося мерой термодинамической гибкости макромолекулы. Зная S , можно определить высоту потенциального барьера для локального сегментального движения [20]: $U = Q_\beta \approx (0.3 \pm 0.05) E_{\text{кор}} S + V_0$, где V_0 – барьер внутреннего вращения вокруг связи С-С. При относительно небольшом вкладе V_0 и равенстве $E_{\text{кор}} \approx 3E_{\text{libr}}$ имеем формулу: $U \approx E_{\text{libr}} S$, по которой были оценены эти барьеры в настоящей работе. Как видно из таблицы, они сопоставимы с полученными в работе [7] барьерами элементарных актов сегментального движения в замещенных полистиролах. В монографии [20] Q_β – это барьер универсального β -процесса, состоящего в поворотном движении звеньев

корреляционного участка цепи с участием T-G-перехода и являющегося, таким образом, элементарным актом кооперативных конформационных перестроек в α -процессе.

С вырождением кооперативного характера движения на высоких частотах ($\nu \geq 10^7 - 10^8$ Гц) оба процесса сливаются в единый $\alpha\beta$ -процесс с энергией активации Q_β . Близость $U = Q_\beta$ и барьеров U_α , определенных по T_c методом ДСК, подтверждает, что активационный барьер движения одного сегмента – самостоятельного или в `коллективе` – мало изменяется в широком интервале температур $T \geq T_\beta$ лишь в силу изменения энергии ММВ, оставаясь близким к Q_β . Суммируя изложенное выше, можно рассматривать представленные результаты как экспериментальное обоснование связи спектральных характеристик ДИК спектров с молекулярными параметрами и динамикой полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986.
2. Johari G.P. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V.307–310. P.114.
3. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М., 1987.
4. Ding Y., Kisliuk A., Sokolov A.P. // Macromolecules. 2004. V.37. P.161.
5. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V.114. P.43.
6. Рыжов В.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007, Вып. 13. С.49.
7. Слуцкер А.И., Васильева К.В., Егоров В.М., Докукина А.Ф. // Высокомолек. соед. 2002. Т.44. С. 2103.
8. Докукина А.Ф., Котон М.М. // Ж. общей химии. 1959. Т 29. С. 2201.
9. Varsanyi G. Vibrational spectra of benzene derivatives. New York. 1969.
10. Spels S., Shepherd I. W. // Polymer. 1977. V.18. P. 906.
11. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М., 1972.
12. Jasse B and Monnerie L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1975. V.8. P. 863.
13. Hill N., Vangan W., Prise A., Davies M. Dielectric properties and molecular behavior. New York, 1969.
14. Van Krevelen D. W. Properties of polymers. Correlation with chemical structure. Elsevier, Amsterdam, 1972.
15. Аскадский А.А, Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983.
16. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E. Immergut. New York, 1975.
17. Darmon I., Brot G. // Molec. Cryst. 1967. V.2. P. 36.
18. Бирштейн Т.М., Птицин О.Б. Конформация макромолекул. М., 1984.
19. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
20. Bershtein V.A., Egorov V.M. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. New York, 1994.

Д.Е. Ген¹, Ю.В. Шемуратов¹, К.А. Прохоров¹, Г.Ю. Николаева¹,
П.П. Пашинин¹, А.А. Ковальчук², А.Н. Клямкина², П.М. Недорезова²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ И БУТЕНОМ-1 МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР СВЕТА

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) сополимеров пропилена с этиленом и бутеном-1, синтезированных в присутствии новых металлоценовых каталитических систем. Показано, что интенсивность линии КР изотактического полипропилена (ПП) с частотой около 809 см^{-1} может быть использована для оценки степени кристалличности сополимеров пропилена.

Основной задачей современных прикладных исследований полимеров является получение материалов с комплексом заданных физико-химических свойств. Сополимеризация является одним из наиболее экономически оправданных и эффективных методов модификации свойств таких широко используемых полимеров, как ПП. Варьирование относительного содержания сомономеров типа катализатора и других условий синтеза позволяет широко изменять физические свойства (деформационно-прочностные, теплофизические, оптические и т.д.) полимерного материала. Серьезным преимуществом такого подхода к модификации свойств полимерных материалов является то, что значительные изменения в структуре (степени кристалличности, молекулярном весе и т.д.) и, как следствие, в свойствах полимера наблюдаются уже при небольшом содержании второго сомономера. Это позволяет создавать материалы с заданным комплексом эксплуатационных свойств без серьезного удорожания стоимости их производства.

Значительный интерес для современной промышленности представляют статистические сополимеры, так как статистическое распределение звеньев сомономеров позволяет избежать нежелательной кристаллизации гомополимера даже при небольшом содержании второго сомономера. Современные высокоактивные и стереоспецифические гомогенные металлоценовые катализаторы позволяют с высокими скоростями реакции и высоким выходом синтезировать статистические сополимеры [1;2], обладающие высоким молекулярным весом, узким молекулярно-массовым распределением, однородным композиционным составом и высокой степенью регулярности.

Цель данной работы – исследование спектров КР сополимеров пропилена с этиленом и бутеном-1 с различным содержанием

сомономеров, установление связей между видом спектра КР и структурными характеристиками сополимеров.

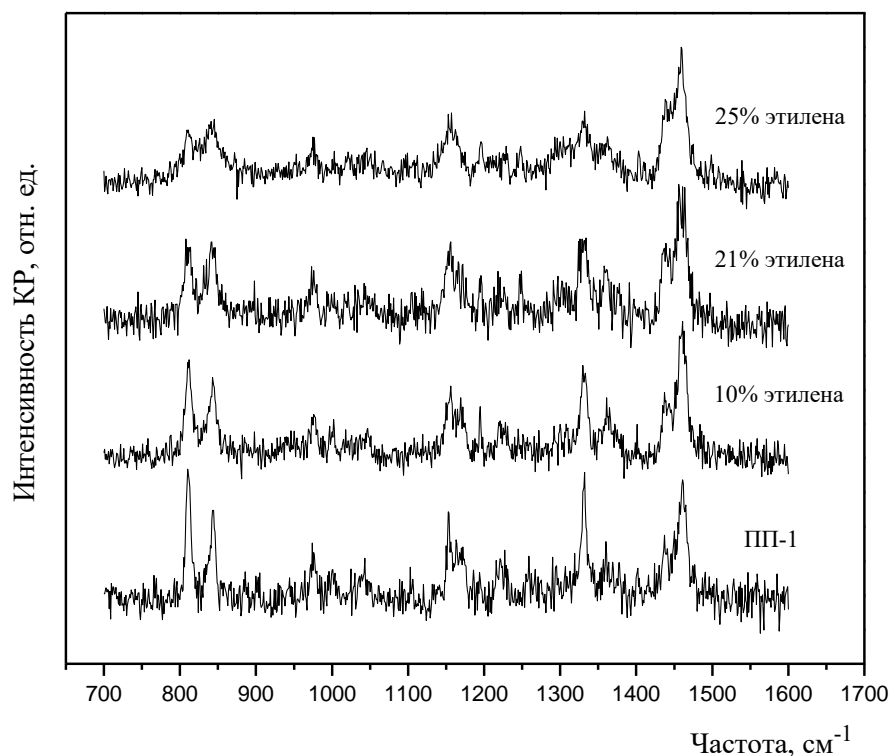


Рис. 1. Спектры КР сополимеров пропилена с этиленом в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний СН₂ и СН₃ групп

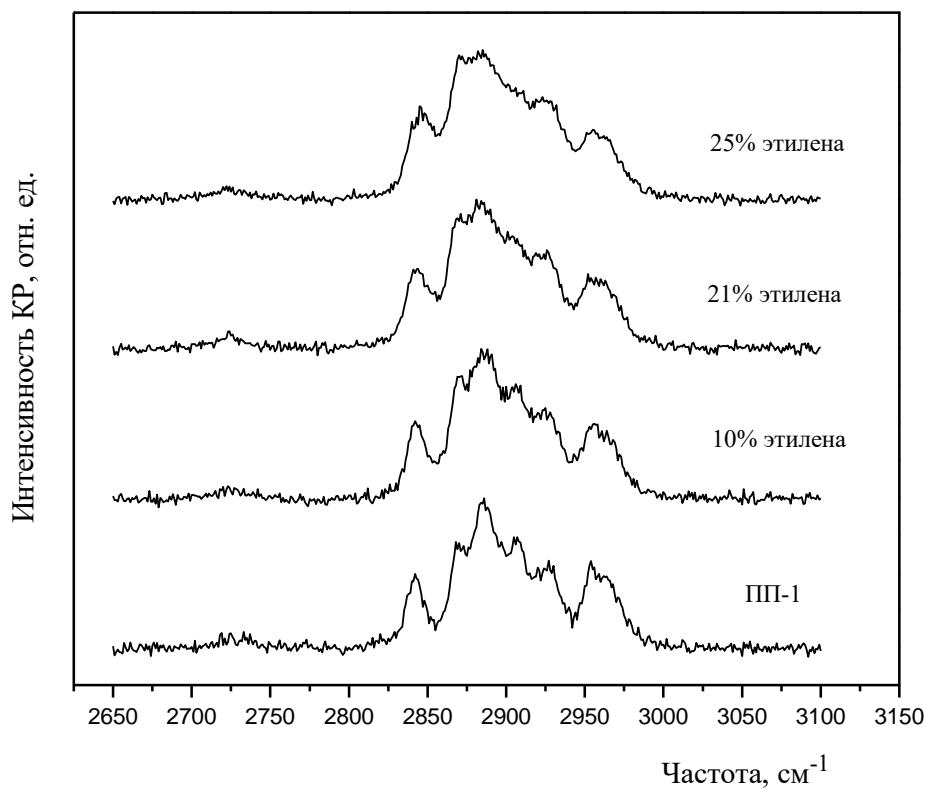


Рис. 2. Спектры КР сополимеров пропилена с этиленом в области валентных колебаний СН₂ и СН₃ групп

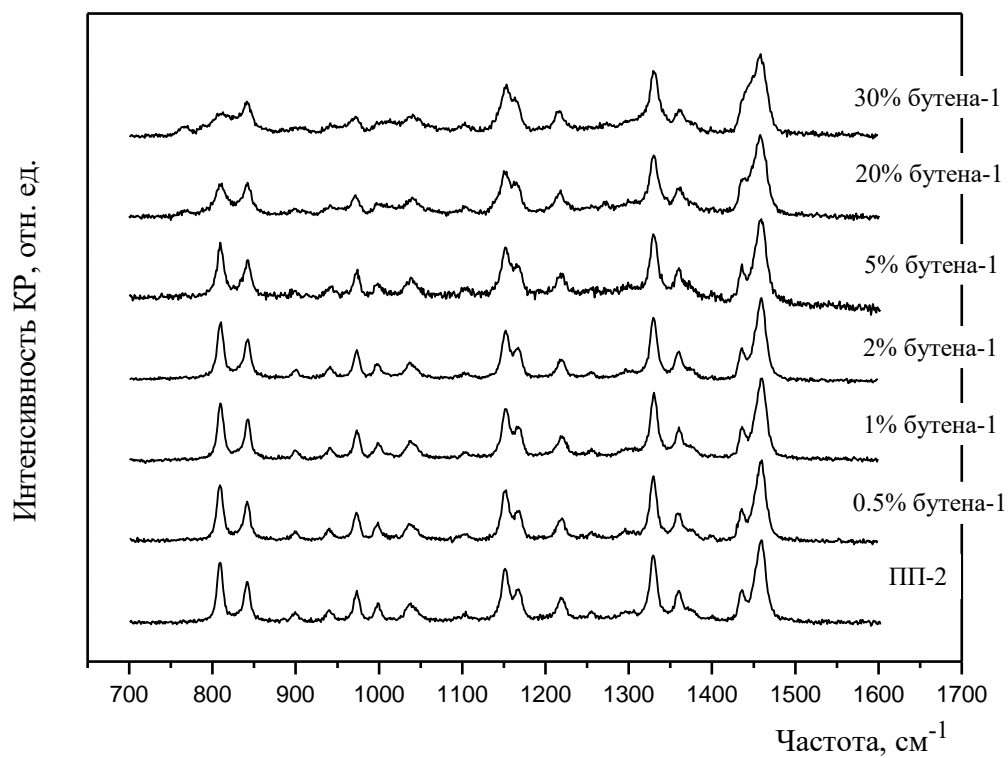


Рис. 3. Спектры КР сополимеров пропилена с бутеном-1 в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп

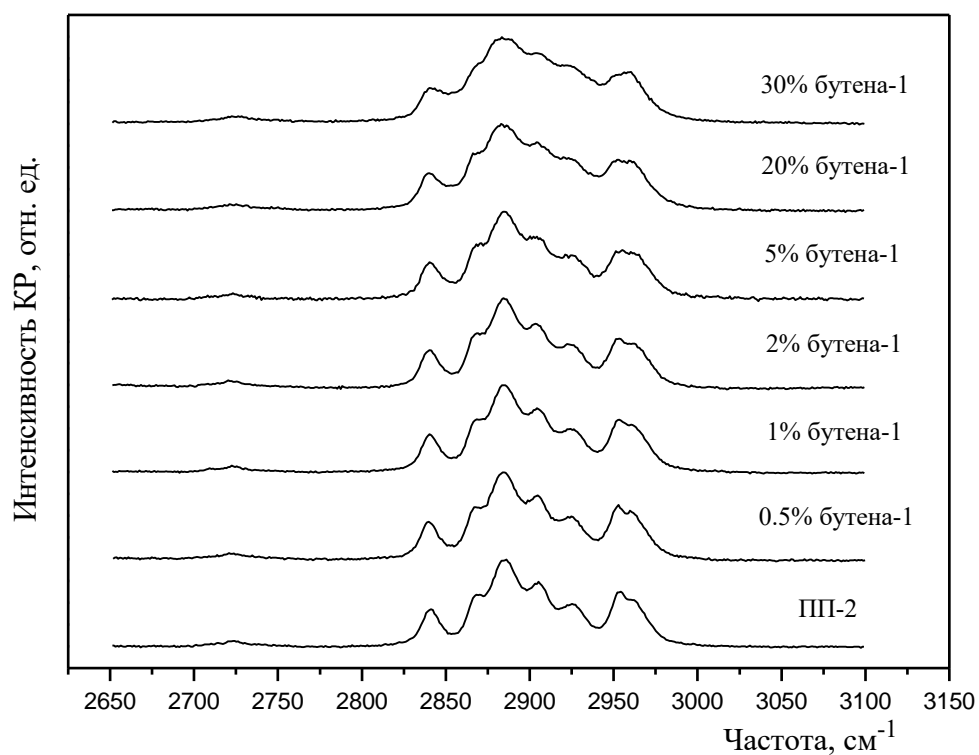


Рис. 4. Спектры КР сополимеров пропилена с бутеном-1 в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры пропилена с этиленом и бутеном-1 были синтезированы с использованием анса-металлоценового катализатора, активированного полиметилалюмоксаном (MAO) – *rac*-Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂ZrCl₂/MAO. Этот катализатор обеспечивает синтез с высокой эффективностью высококристаллического изотактического ПП с содержанием изотактических пентад *mmmm* 98% и молекулярной массой до 1 млн. Подробное описание процесса синтеза можно найти в [2].

Спектры КР были записаны на спектрометре U1000 фирмы «Jobin Yvon» при рассеянии на 90° со спектральным разрешением 5 см⁻¹. Источником возбуждающего излучения служил аргон-криптоновый лазер с длиной волны 472,7 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С изменением содержания сомономеров в спектрах КР сополимеров должны наблюдаться изменения, связанные с изменением относительного содержания химических групп, конформационного состава макромолекул и степени кристалличности сополимера. Спектры КР сополимеров пропилена с этиленом и бутеном-1 в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний СН₂ и СН₃ групп приведены на рис. 1 и 3, а в области валентных колебаний СН₂ и СН₃ групп – на рис. 2 и 4. Для обоих сополимеров наблюдается монотонное изменение спектров с уменьшением содержания пропилена.

Линия КР изотактического ПП с максимумом около 809 см⁻¹ отвечает суперпозиции маятникового колебания СН₂ групп, валентного колебания С-С связи и валентного колебания групп С-СН₃ [3]. Для этой линии наблюдается расщепление за счет межмолекулярного взаимодействия в поле моноклинной кристаллической решетки изотактического ПП. Авторы работы [4] полагают, что эта линия отвечает колебаниям макромолекул в моноклинной кристаллической фазе ПП.

Интенсивность линии с максимумом около 809 см⁻¹ в спектрах КР сополимеров монотонно уменьшается с уменьшением содержания пропилена. На рис. 5 и 6 представлена зависимость отношения интенсивностей линий I₈₀₉/I₈₄₁ с максимумами около 809 и 841 см⁻¹ от степени кристалличности и от содержания этилена и бутена-1. Отношение интенсивностей I₈₀₉/I₈₄₁ было определено по интенсивности линий в максимуме после декомпозиции спектров. Для обоих сополимеров с уменьшением содержания пропилена положения максимумов линий около 809 и 841 см⁻¹ не менялись в пределах ошибки измерений, а ширина обеих линий монотонно возрастала. Линия с максимумом около 841 см⁻¹ соответствует суперпозиции маятниковых колебаний СН₂ и СН₃ групп и

валентного колебания С-С связи [3]. Эта линия отвечает колебаниям макромолекул ПП в спиральной

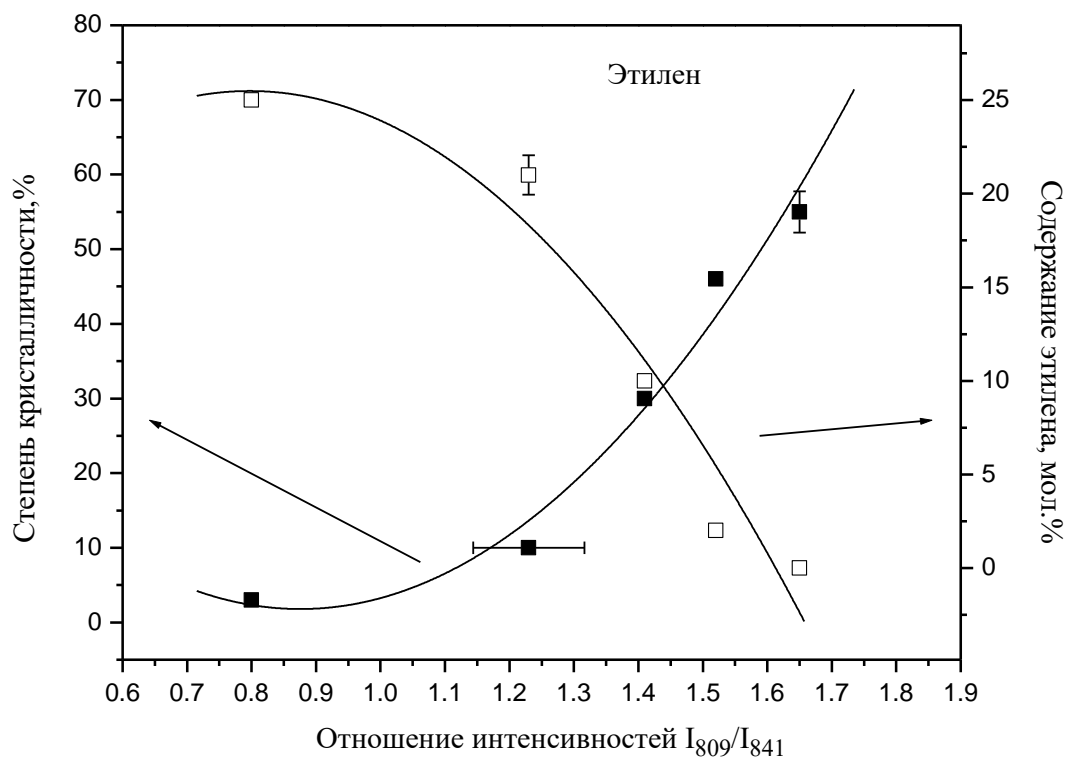


Рис. 5. Степень кристалличности и содержание этилена как функции отношения интенсивностей линий с максимумами около 809 и 841 см^{-1}

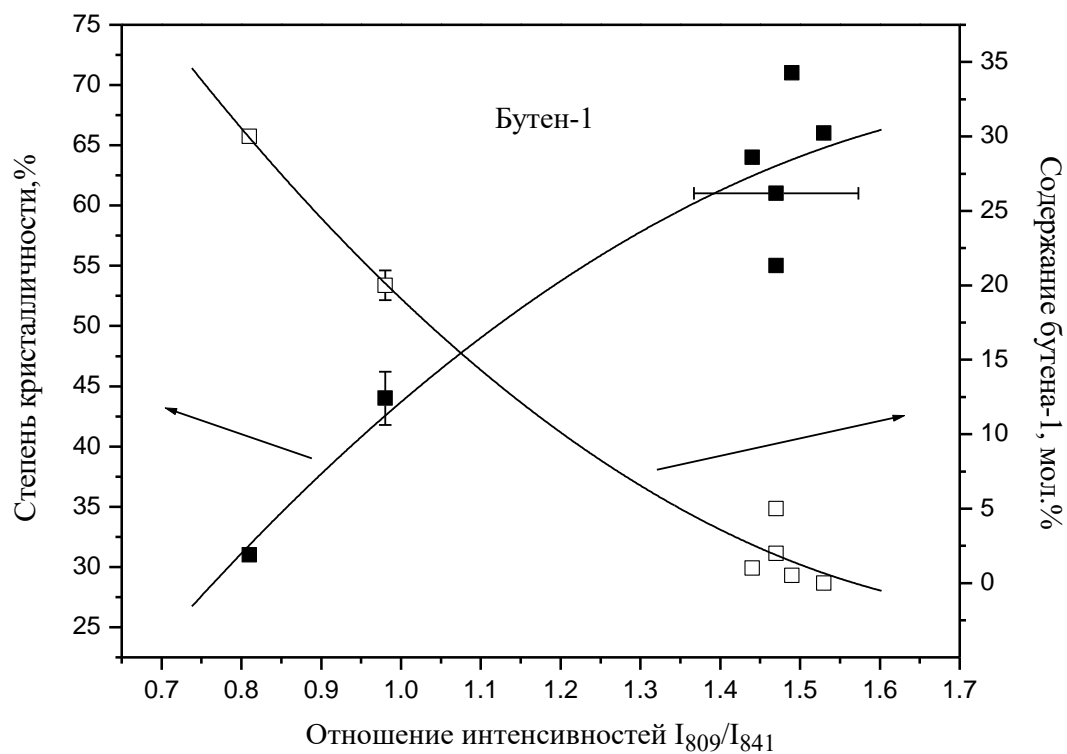


Рис. 6. Степень кристалличности и содержание бутаена-1 как функции отношения интенсивностей линий с максимумами около 809 и 841 см^{-1}

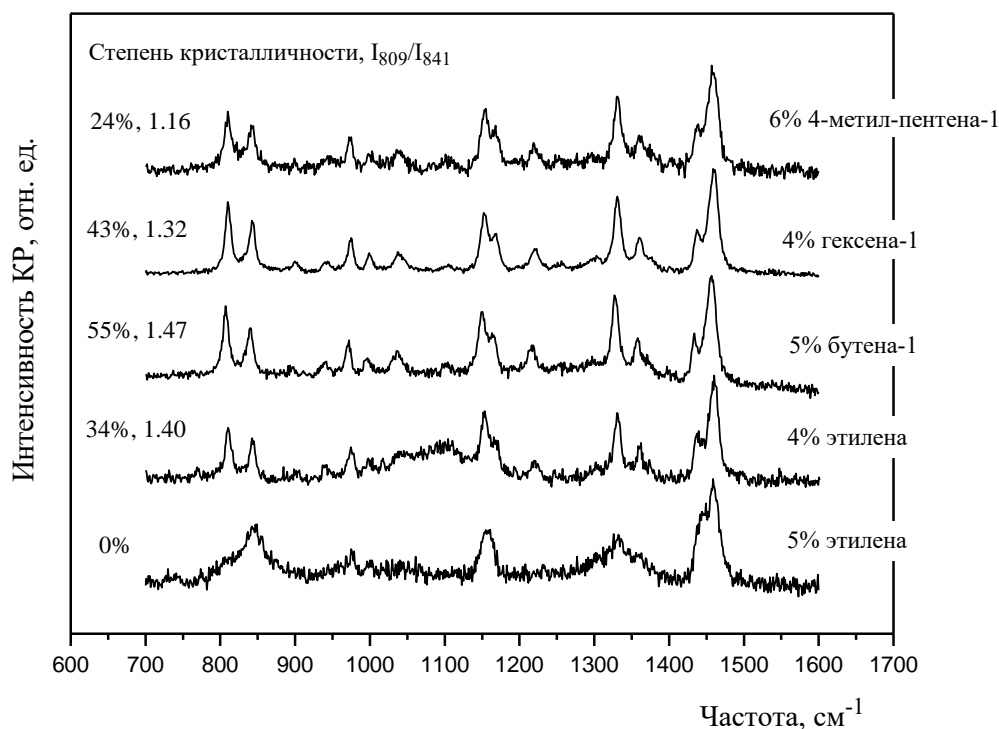


Рис. 7. Спектры КР сополимеров пропилена с этиленом, бутеном-1, гексеном-1 и 4-метил-пентеном-1 в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп

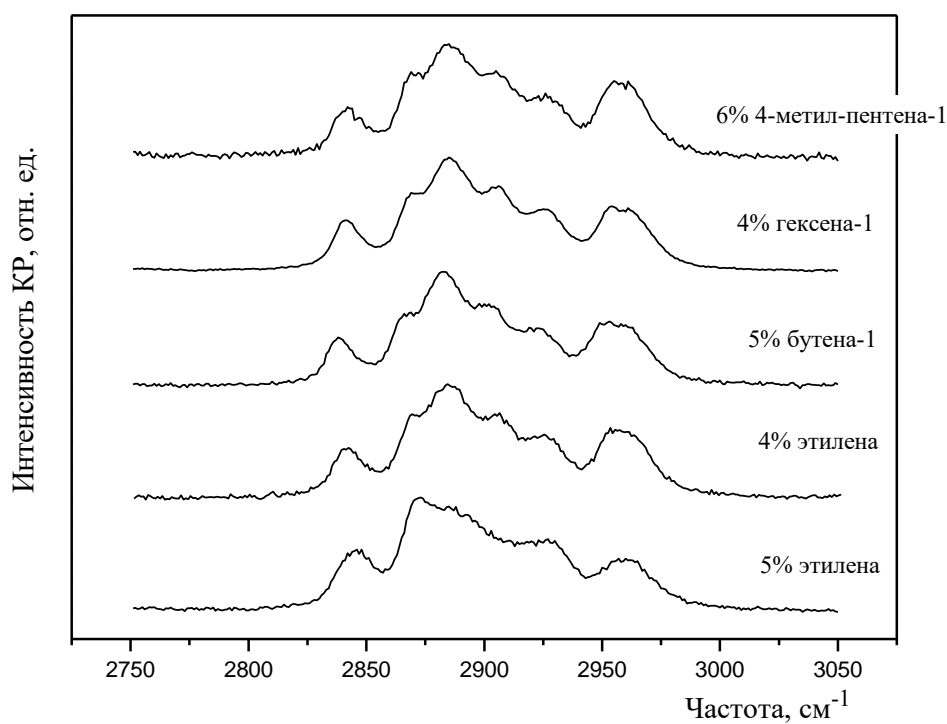


Рис. 8. Спектры КР сополимеров пропилена с этиленом, бутеном-1, гексеном-1 и 4-метил-пентеном-1 в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп

конформации, не объединенных в кристаллическую решетку и содержащих заметное число конформационных дефектов [4]. В этом диапазоне должна также наблюдаться слабая полоса, отвечающая колебаниям макромолекул ПП в неспиральной конформации [4]. Эту полосу в спектрах исследуемых сополимеров зарегистрировать не удалось.

На рис. 5 и 6 видно, что отношение интенсивностей I_{809}/I_{841} монотонно уменьшается с уменьшением содержания пропилена и уменьшением степени кристалличности для обоих исследованных сополимеров. Степень кристалличности сополимеров была определена методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод позволяет определить только общее содержание всех кристаллических фаз гомополимеров. По-видимому, с этим связана менее монотонная зависимость отношения I_{809}/I_{841} от степени кристалличности для случая сополимера пропилена с бутеном-1. Мы планируем исследовать зависимость отношения I_{809}/I_{841} от содержания моноклинной кристаллической фазы изотактического ПП, которое будет определено методом рентгеноструктурного анализа.

Из наиболее интересных закономерностей, наблюдаемых в спектре сополимера пропилена с бутеном-1, можно отметить появление при содержании бутена-1, равном 20 и 30%, линии с максимумом около 767 см^{-1} , которая, вероятно, связана с появлением достаточно длинных бутеновых последовательностей. С уменьшением содержания пропилена наблюдаются монотонное уменьшение интенсивности линии с максимумом около 973 см^{-1} , отвечающей суперпозиции маятникового колебания CH_3 групп и валентного колебания C-C связи, а также рост интенсивности линии с максимумом около 1435 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям CH_2 групп, по отношению к интенсивности линии с максимумом около 1457 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям CH_3 групп. Эти изменения в спектре КР объясняются изменением относительного содержания CH_2 и CH_3 групп. Изменения в спектральных характеристиках других линий сополимеров можно корректно изучить только при анализе спектров, основанном на декомпозиции. Мы планируем решить эту задачу в следующих работах.

На рис. 7 и 8 приведены спектры КР сополимеров пропилена с этиленом, бутеном-1, гексеном-1 и 4-метил-пентеном-1 с близким содержанием пропилена. Сополимеры пропилена с бутеном-1, гексеном-1 и 4-метил-пентеном-1 были синтезированы с использованием катализатора $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Сополимер пропилена с этиленом с содержанием этилена 5% был синтезирован в присутствии катализатора $\text{rac-[1-(9-}\eta^2\text{-Flu)-2-(5,6-C}_5\text{H}_5\text{-2-Me-1-}\eta^5\text{-Ind) C}_2\text{H}_4\text{]ZrCl}_2/\text{MAO}$, а сополимер пропилена с этиленом с содержанием этилена 4% – в присутствии катализатора $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Слева на рис. 7 указаны степень кристалличности сополимеров, измеренная методом ДСК, и отношение

интенсивностей I_{809}/I_{841} . Значение отношения интенсивностей I_{809}/I_{841} хорошо согласуется со степенью кристалличности и, таким образом, может быть использовано для оценки содержания моноклинной кристаллической фазы ПП в сополимерах пропилена.

Данные, приведенные на рис. 7 и 8, свидетельствуют о том, что степень кристалличности и вид спектров КР сополимеров пропилена зависят не только от типа и процентного содержания второго сомономера, но и от микроструктуры цепи, которая определяется типом используемого металлоценового катализатора. Так, в спектрах сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных в присутствии различных катализаторов, наблюдаются значительные отличия во всех спектральных областях. В частности, в спектре сополимера с содержанием этилена 5% отсутствует линия с частотой 809 см^{-1} .

При сравнении данных для сополимеров пропилена с бутеном-1 и гексеном-1 (рис. 7), синтезированных в присутствии одного катализатора, видно, что степень кристалличности и отношение интенсивностей I_{809}/I_{841} меньше для сополимера с гексеном-1. По-видимому, это объясняется большей длиной боковой цепи гексена-1 по сравнению с бутеном-1.

Сополимеры пропилена с гексеном-1 и 4-метил-пентеном-1 были синтезированы в присутствии одного катализатора и являются изомерами. Из данных, приведенных на рис. 7 видно, что степень кристалличности и отношение интенсивностей I_{809}/I_{841} меньше для сополимера с 4-метил-пентеном-1. По-видимому, более разветвленная структура 4-метил-пентена-1 сильнее препятствует кристаллизации ПП.

Итак, в данной работе представлены первые результаты наших исследований спектров КР сополимеров пропилена с этиленом и бутеном-1 с содержанием пропилена от 70 до 100 мол.%. Наблюдалось монотонное изменение спектров сополимеров с уменьшением содержания пропилена. Данные спектроскопии КР свидетельствуют об уменьшении содержания моноклинной кристаллической фазы изотактического ПП при уменьшении содержания пропилена. Этот вывод также подтверждается результатами исследования сополимеров методом ДСК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-02-16680-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Antipov E.M. // Polymer Bulletin. 2006. V. 56. С. 145.
2. Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярчук Б.Ф., Клейнер В.И., Антипов Е.М. // Пласт. массы. 2005. Т. 8.Р. 10.
3. Snyder R.G., Schachtschneider J.H. // Spectrochimica Acta. 1964. V. 20. P. 853.
4. Nielsen A.S., Batchelder D.N., Pyrz R. // Polymer. 2002. V.43. P. 2671.

УДК 541(64+66):539(25+26)

М.П. Перминова, Т.Е. Суханова, С.В. Бронников

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

МОРФОЛОГИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Методом растровой электронной микроскопии исследованы супрамолекулярные комплексы включения – полиротаксаны – на основе γ -циклодекстрина и полидиметилсилоксана. Влияние молекулярной массы линейного полимера и степени очистки комплексов на их морфологию изучено с использованием методов статистического анализа.

Супрамолекулярные комплексы включения (СМКВ) состоят из двух компонентов, между которыми отсутствуют ковалентные взаимодействия [1–3]. Первым компонентом СМКВ является длинная гантелеобразная макромолекула («гость»), вторым компонентом служит макроцикл («хозяин»), охватывающий линейный фрагмент гантели. При этом объемные группы на концах гантели предотвращают соскальзывание циклического компонента.

Для синтеза СМКВ в качестве «хозяина» широко используются циклодекстрины (ЦД), главной особенностью которых является способность к образованию комплексов включения с различными полимерными «гостями» [4; 5].

ЦД относятся к циклическим олигомерам глюкозы, молекулы которых построены из шести (α -ЦД), семи (β -ЦД) или восьми (γ -ЦД) *d*-глюкопиранозных звеньев, связанных между собой α -1,4-гликозидной связью [6; 7]. Молекула ЦД имеют форму усеченного конуса, полого внутри, длиной около 8 Å и внутренним диаметром от 4,5 до 9 Å. По окружности его нижнего основания расположены 6–8 первичных ОН-групп, а по окружности верхнего основания 12–16 вторичных ОН-групп [8; 9].

В настоящее время СМКВ уже нашли практическое применение в качестве переключателей на молекулярном уровне [10; 11], для направленного транспорта лекарственных препаратов [12], в качестве подложек для получения силикатных материалов, размеры пор которых зависят от рН среды, в которую они помещены [13], и др.

Целью данной работы являлось исследование морфологии супрамолекулярных комплексов включения на основе γ -циклодекстрина (γ -ЦД) и модифицированного полидиметилсилоксана различной молекулярной массы (ПДМСЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема синтеза СМКВ на основе γ -ЦД и ПДМСЭ представлена на рис. 1. СМКВ получали смешением насыщенных растворов γ -ЦД и ПДМСЭ в диметилформамиде (ДМФ) с последующей стабилизацией структуры путем реакции эпоксидных функциональных групп с блокатором – 4-аминофенилтрифенилметаном (АФТФМ). Далее смесь перемешивали в течение 8 ч при 65°C, осаждали в воде, затем промывали в этаноле и высушивали в диэтиловом эфире для удаления непрореагировавшего ПДМС. Для получения образцов СМКВ-1о и СМКВ-2о смесь дополнительно дважды переосаждали в водном растворе ДМФ.

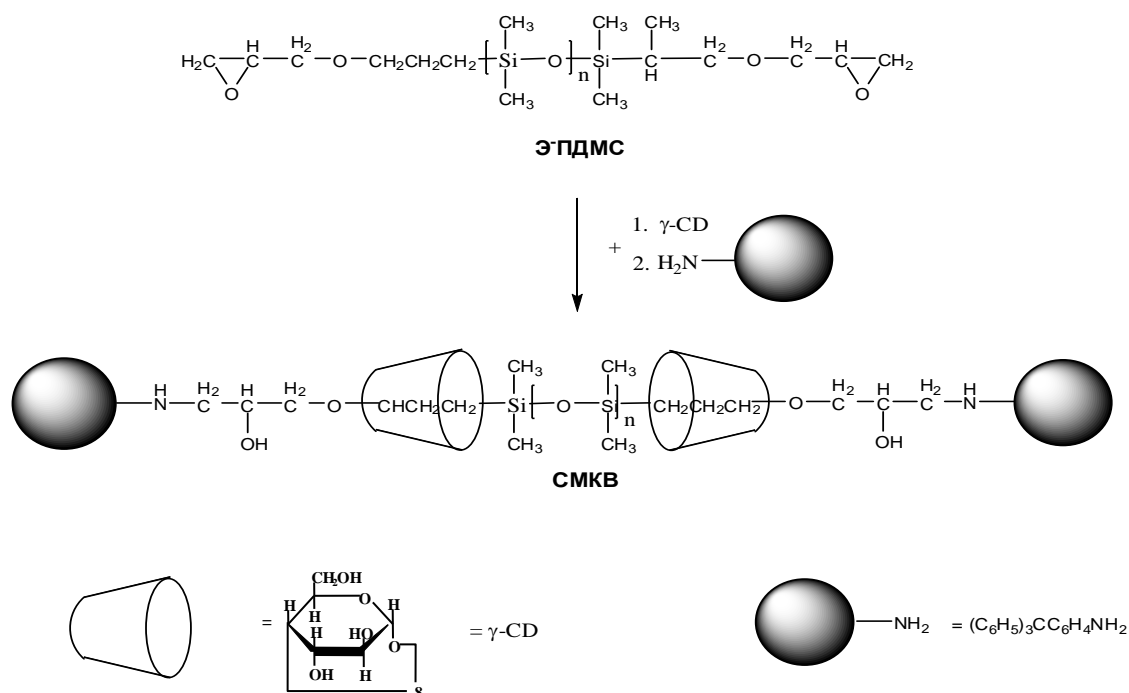


Рис. 1. Схема синтеза СМКВ на основе γ -ЦД и ПДМСЭ

Были синтезированы образцы СМКВ с молекулярной массой ПДМСЭ $M_n = 1000$ и 2000 до и после очистки ДМФ от остатков непрореагировавшего γ -ЦД. Исследовали следующие образцы: СМКВ-1о ($M_n = 1000$, очищенный), СМКВ-1н ($M_n = 1000$, неочищенный), СМКВ-2о ($M_n = 2000$, очищенный) и СМКВ-2н ($M_n = 1000$, неочищенный).

Морфологические исследования проводились на растровом электронном микроскопе «Akashi MINI-SEM-V» (Япония). Перед исследованием на поверхность образцов наносили слой золота толщиной порядка 15 нм для создания проводящего покрытия на установке «Emscope SC500» (Англия). Статистический анализ размеров морфологических объектов осуществляли с помощью программного обеспечения «Image Tool 3.0» (University of Texas, San Antonio, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а и 2б, представлены электронные микрофотографии исходного γ -ЦД. Как видно на рис. 2а (общий вид), γ -ЦД представляет собой совокупность кристаллических агрегатов различной формы, размеры которых изменяются в широких пределах: длина от 3 до 45 мкм, а ширина – от 2 до 12 мкм. Следует отметить, что микрофотографии обнаруживают наличие как стержнеподобных кристаллических частиц, так и пластинчатых агрегатов ромбической формы, т.е. γ -ЦД содержит кристаллы разных модификаций.

При большем увеличении (рис. 2б) хорошо видна слоистая морфология основной популяции кристаллических частиц; в то же время на поверхности некоторых частиц наблюдается более рыхлая пористая структура.

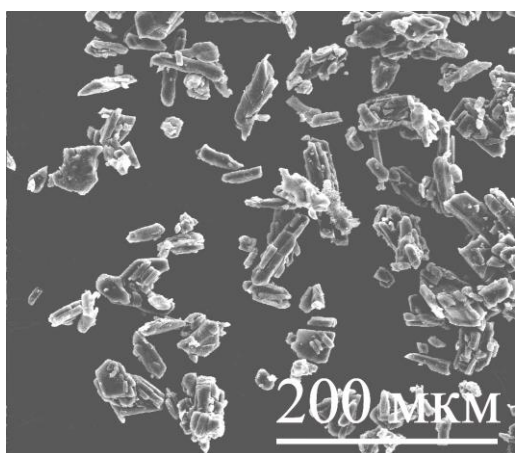
Результаты статистического анализа морфологии γ -ЦД представлены на рис. 2а,б в виде гистограмм, описанных в рамках модели обратимой агрегации [14; 16]. Наиболее вероятная длина кристаллических агрегатов, как следует из расчетов, составляет 21 мкм (рис. 2а), а ширина – 5.8 мкм (рис. 2б).

На рис. 2в представлена микрофотография комплекса СМКВ-1н. Видно, что кристаллические образования комплекса, в отличие от чистого γ -ЦД, имеют плотную упаковку и состоят из агрегатов квадратной и прямоугольной формы. Напротив, кристаллы СМКВ-1о (рис. 2г), очищенного от свободного γ -ЦД, имеют ромбическую форму и представляют собой пачки, образованные ламелярными кристаллитами.

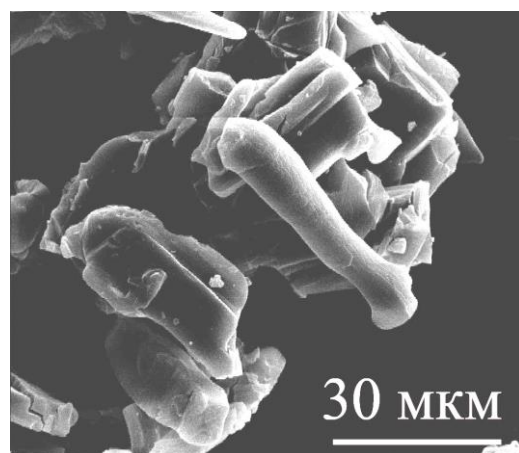
Анализ электронных микрофотографий комплекса СМКВ-2н (рис. 2д), содержащего избыток γ -ЦД, показал, что в данном случае образуются кристаллы идеальной кубической формы, размер граней которых также был проанализирован статистически (см. гистограмму на рис. 3в). Наиболее вероятный размера граней кубических кристаллов составляет 21 мкм.

На рис. 2е приведена микрофотография очищенного образца СМКВ-2о. Обнаружено, что данный комплекс включения кристаллизуется в виде параллелепипедов правильной формы. Это позволяет охарактеризовать размер кристаллов количественно (рис. 3г) и определить наиболее вероятный размер кристаллических агрегатов, который в данном случае равен 65 мкм. Таким образом, степень очистки СМКВ от избытка γ -ЦД оказывает значительное влияние на морфологию комплексов.

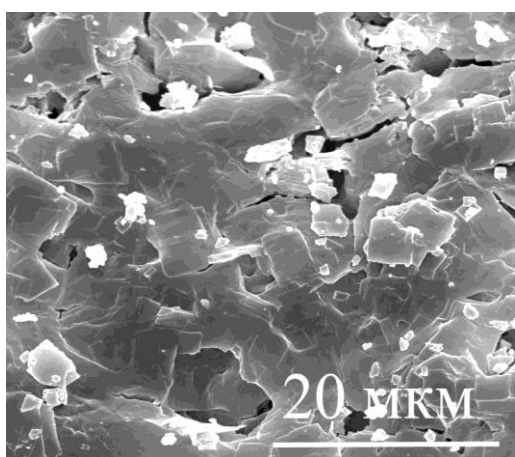
Интересно отметить, что аналогичная форма кристаллов была обнаружена в работе [3] по изучению кристаллической структуры и морфологии СМКВ на основе γ -ЦД и полиэтиленоксида (ПЭО). Кристаллы комплекса γ -ЦД-ПЭО также имели форму прямоугольных



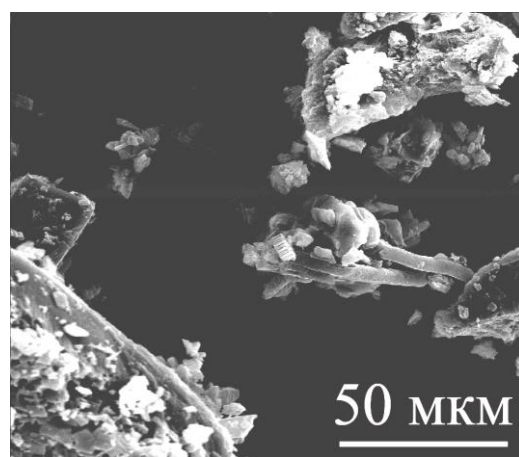
а



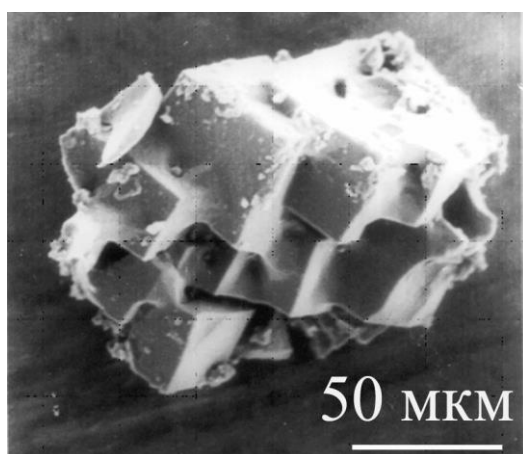
б



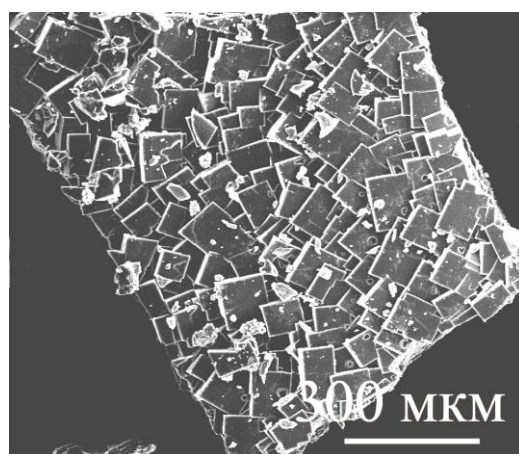
в



г



д



е

Рис. 2. Электронные микрофотографии γ -ЦД (а, б) и супрамолекулярных комплексов включения: СМКВ-1н (в), СМКВ-1о (г), СМКВ-2н (д) и СМКВ-2о (е)

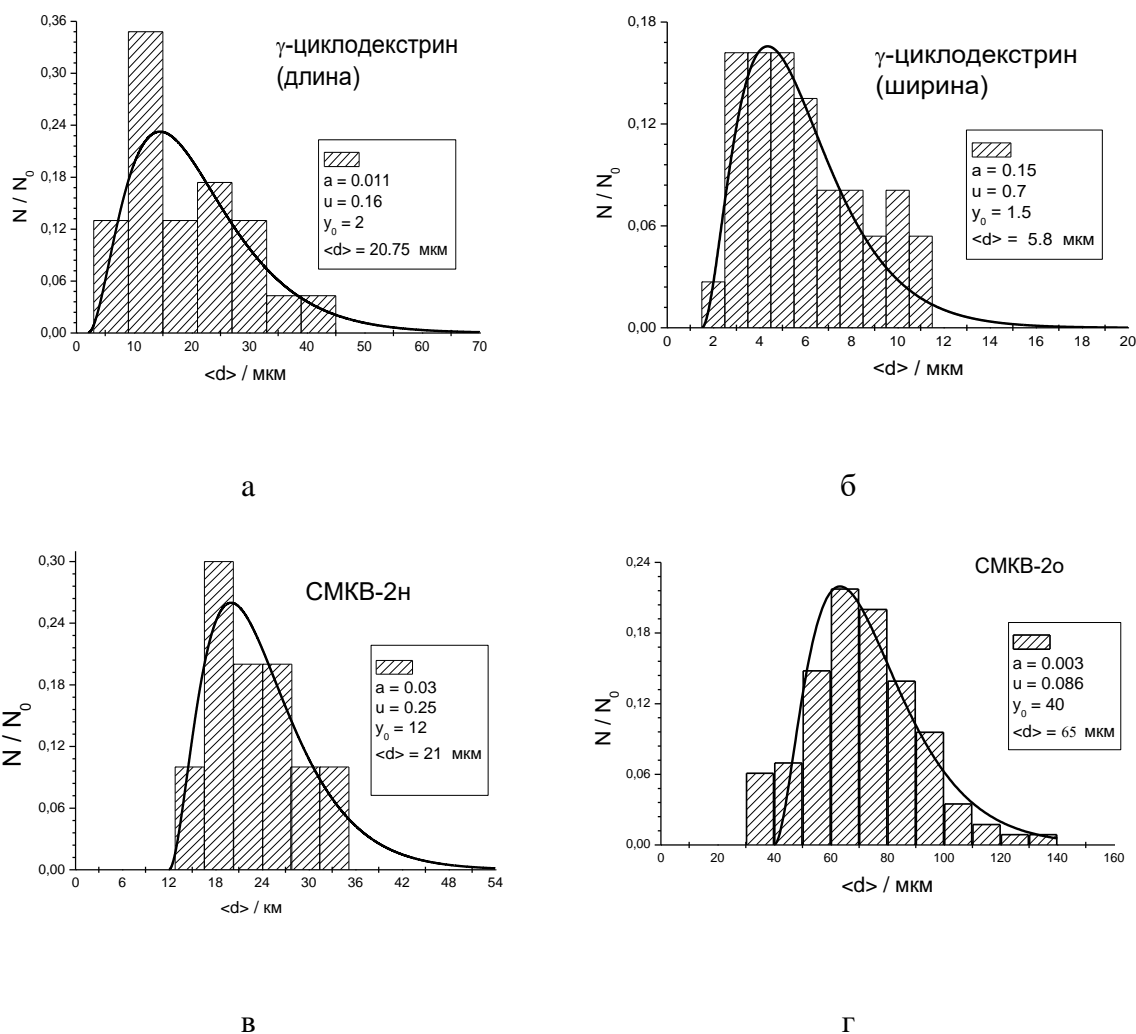


Рис. 3. Статистические распределения размеров кристаллических агрегатов в γ -ЦД (а и б), СМКВ-2н (в) и СМКВ-2о (г) и их описание в рамках модели обратимой агрегации

параллелепипедов, однако средний размер граней у них был значительно меньше – порядка 15 мкм.

В наших предыдущих работах [4; 17], была исследована морфология СМКВ на основе ПДМСЭ различной молекулярной массы и β -ЦД, имеющего меньший диаметр внутренней полости по сравнению с γ -ЦД. Было показано, что в случае использования в качестве «хозяина» β -ЦД увеличение молекулярной массы ПДМСЭ с $M_n = 1250$ до 3300 уменьшает вероятность образования кристаллических частиц СМКВ правильной геометрической формы. Напротив, в случае комплекса на основе γ -ЦД, увеличение молекулярной массы линейного компонента ПДМСЭ с $M_n = 1000$ до 2000, привело к формированию более крупных и более совершенных высококристаллических частиц кубической сингонии.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института макромолекулярной химии им. Петру Пони Румынской академии (г. Яссы,

Румыния) д-ру М. Пинтяла (Dr. M. Pinteala) и д-ру В. Харабаджу (Dr. V. Harabagiu) за предоставленные для исследования образцы супрамолекулярных комплексов включения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-91681).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. М., 1973.
2. Панова И.Г., Топчиева И.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 28.
3. Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашников Ф.А., Топчиева И.Н. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40Б, № 12. С. 2077.
4. Суханова Т.Е., Бронников С.В., Григорьев А.И., Губанова Г.Н., Перминова М.П., Марангочи Н., Пинтяла М., Харабаджу В., Симионеску Б. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 7. С. 1141.
5. Huang F., Gibson H.W. // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30, № 10. P. 982.
6. Philp D., Stoddart J.F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. 35. P. 1155.
7. Okomura H., Kawaguchi Y., Harada A. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 6338.
8. Szejtli J. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76, № 10. P. 1825
9. Wenz G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 803.
10. Balzani V., Gumez-Lipez M., Stoddart J.F. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 405.
11. Bissell R.A., Cordova E., Kaifer A.E., Stoddart J.F. // Nature (London). 1994. V. 36. P. 133.
12. Ooya T., Eguchi M., Ozaki A., Yui N. // Int. J. Pharm. 2002. V. 242. P. 47.
13. Han B.H., Antonietti M. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3477.
14. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107, №22. P. 8697.
15. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107, № 49. P. 13575.
16. Бронников С.В., Перминова М.П., Racles C., Cozan V. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2005. Вып. 11. С. 75.
17. Перминова М.П., Бронников С.В., Pinteala M. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13. С. 43.

Д.В. Багров, И.В. Яминский, Л.М. Ярышева, А.Л. Волынский

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Одноосная вытяжка полимерных пленок сопровождается их сжатием в перпендикулярном направлении. При малых деформациях величина этого сжатия определяется коэффициентом Пуассона. Описана методика измерения локальной деформации и коэффициента Пуассона полимерных пленок при помощи атомно-силовой микроскопии.

Исследование механических свойств полимерных пленок (измерение модуля Юнга, коэффициента Пуассона и т.д.) является важной практической задачей, связанной с существенными экспериментальными сложностями, которые особенно явно проявляются на тонких и гибких пленках. Для регистрации их деформаций требуются специальные методы, в частности, для описания деформаций поверхности пленок может быть использована атомно-силовая микроскопия, за которой в последние годы закрепился статус одного из основных методов исследования поверхности твердых тел [1; 2]. Хотя этот метод применяется для изучения чрезвычайно широкого класса объектов (макромолекул, биологических объектов, наноструктур), лишь в нескольких работах [3–7] он был использован для прямого изучения деформации полимеров.

Методика измерения деформаций пленок с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) состоит в следующем. Экспериментально измеряются профили поверхности свободного и нагруженного образцов, и затем, исходя из сравнения полученных изображений, описывается деформация образца на микро- и наноуровне. Такая методика представляется чрезвычайно перспективной для изучения распределения локальных напряжений в полимерах. Тем не менее, сегодня объем данных, накопленный с ее помощью крайне мал, отсутствует систематическое описание ее возможностей и спектра применений.

В данной работе указанная методика применялась для измерения величины локального сжатия образца (контракции) в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки.

Для вытяжки пленок было собрано специальное устройство с двумя подвижными зажимами, его принципиальная схема показана на рис. 1. Зажимы могут перемещаться вдоль оси вытяжки так, что центральная часть образца практически не смещается. Над пленкой устанавливается АСМ. Существенно, что используемый микроскоп сканирует

кантилевером и имеет большое поле сканирования (в данной работе до 100×100 мкм). Из исследуемой пленки вырезается полоска с размерами рабочей области 18×5 мм, она размещается между зажимами, кантилевер находится над центральной областью образца.

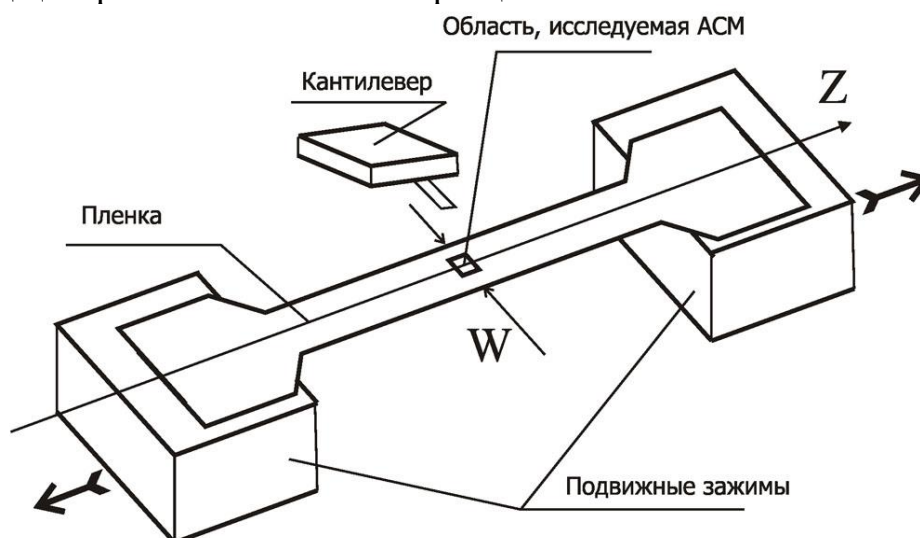


Рис. 1. Схема устройства для вытяжки пленок: W – ширина образца в центральной области, Z – ось вытяжки

Процесс измерений состоит в следующем. Вначале исследуется поверхность недеформированной пленки, затем кантилевер отводится от поверхности и образец вытягивается. После деформации пленки кантилевер подводится к поверхности и сканирование повторяется, оптическая система позволяет следить за тем, чтобы микроскоп все время исследовал одну и ту же область. Таким образом, происходит ступенчатое увеличение деформации образца, и при каждой степени деформации получается изображение поверхности. При сканировании пленка удерживается в натянутом состоянии, что позволяет исследовать материалы с большими обратимыми деформациями.

В качестве исследуемого образца был выбран поливинилхлорид (ПВХ) с содержанием пластификатора диоктилфталата 50%. При комнатной температуре он находится в высокоэластичном состоянии и деформируется без образования шейки. Сканирование проводилось на атомно-силовом микроскопе «Smena» фирмы NT-MDT в полуконтактном режиме кантилеверами $fpN11$, а обработка изображений – с использованием программы «FemtoScan Online». Ширина образца в его центральной области измерялась оптическим микроскопом «Webbers F2CN».

На рис. 2 показан участок поверхности ПВХ при различных степенях деформации. Ось вытяжки горизонтальна, цифрами отмечены хорошо заметные дефекты. Измеряя расстояние между ними, легко вычислить деформацию поверхности как в продольном, так и в поперечном

направлении. Посчитанная таким образом деформация является микроскопической и локальной, характерной для центральной области пленки, в которой проводятся измерения.

Зависимость локальной продольной деформации от макроскопической деформации образца, измеренной по расстоянию между зажимами, показана на рис. 3. Эта зависимость линейна и имеет угол наклона, близкий 45° . Это свидетельствует о том, что растягивающее усилие полностью передается от зажимов в центральную часть образца, где проводятся измерения.

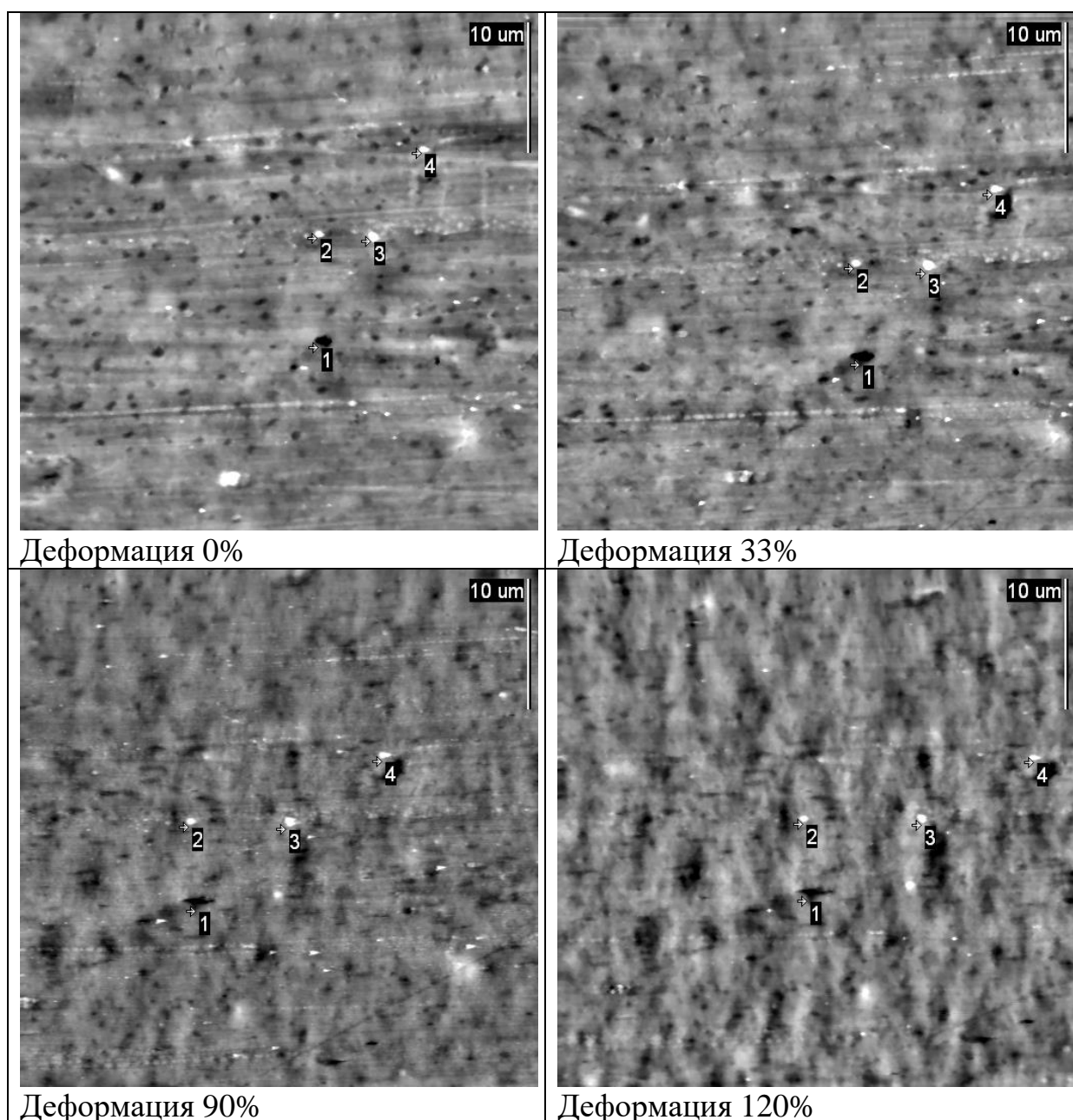


Рис. 2. Поверхность ПВХ при различных степенях деформации. Ось вытяжки горизонтальна. Размер кадров 40×40 мкм

На рис. 4 приводится график зависимости боковой контракции от степени вытяжки (темные кружки). Эта зависимость линейна до деформации ~70%, при больших деформациях она отклоняется от линейной. Начальный участок такой зависимости дает коэффициент Пуассона. Его среднее значение составило 0,47, измеряемые значения варьировались от 0,4 до 0,5.

В той же системе координат приведена зависимость макроскопического сжатия образца, вычисленная по изменению его ширины (светлые кружки). Видно, что локальное сжатие в центральной области немного больше по абсолютной величине, чем сжатие между краями образца, т.е. деформация в поперечном направлении происходит неоднородно, его величина варьируется на 2–5% по абсолютной величине. Можно предположить, что неоднородность распределения деформации вызвана краевыми эффектами [8].

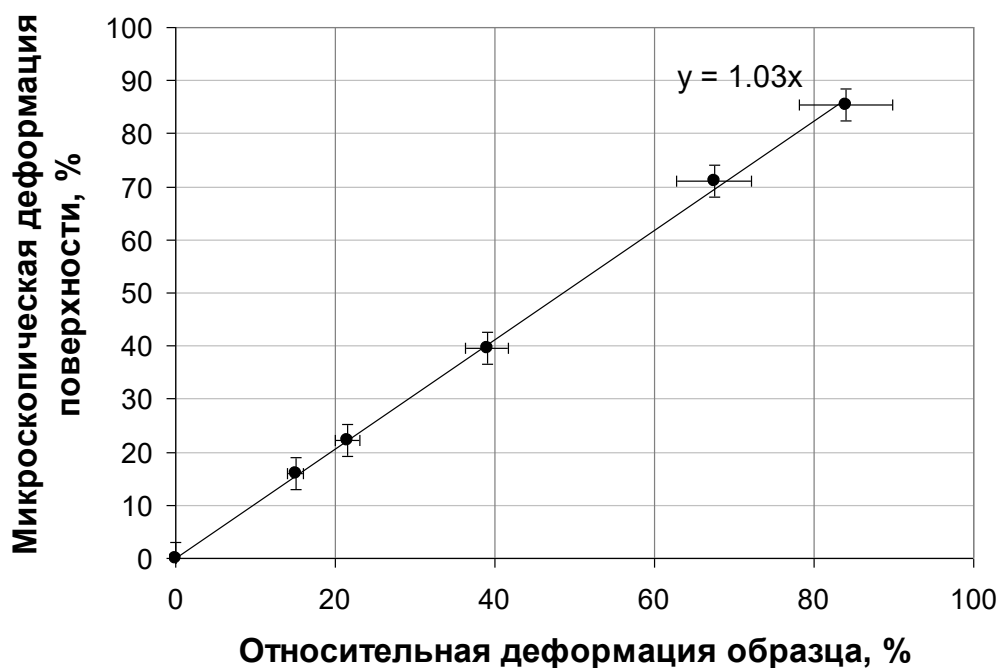


Рис. 3. Зависимость микроскопической относительной деформации, измеряемой по данным АСМ, от макроскопической деформации образца, измеряемой по расстоянию между зажимами

Обсудим точность измерения деформации предлагаемым методом. Формальная оценка разрешающей способности АСМ может быть сделана по формуле $\Delta = (\text{размер кадра}) / (\text{число точек})$ и дает значение $\Delta \sim 80$ нм для кадра 40×40 мкм, содержащего 512×512 пикселей. Для определения величины деформации используется положение дефектов, расстояние между которыми меньше размера кадра. Допустим, что в качестве меток были выбраны два дефекта на расстоянии 100 пикселей. Если образец деформирован на 5%, то относительная точность измерения смещения

дефектов составит всего 20%. А боковая контракция, которой будет соответствовать еще меньшее относительное смещение, будет измерена с еще меньшей точностью [3].

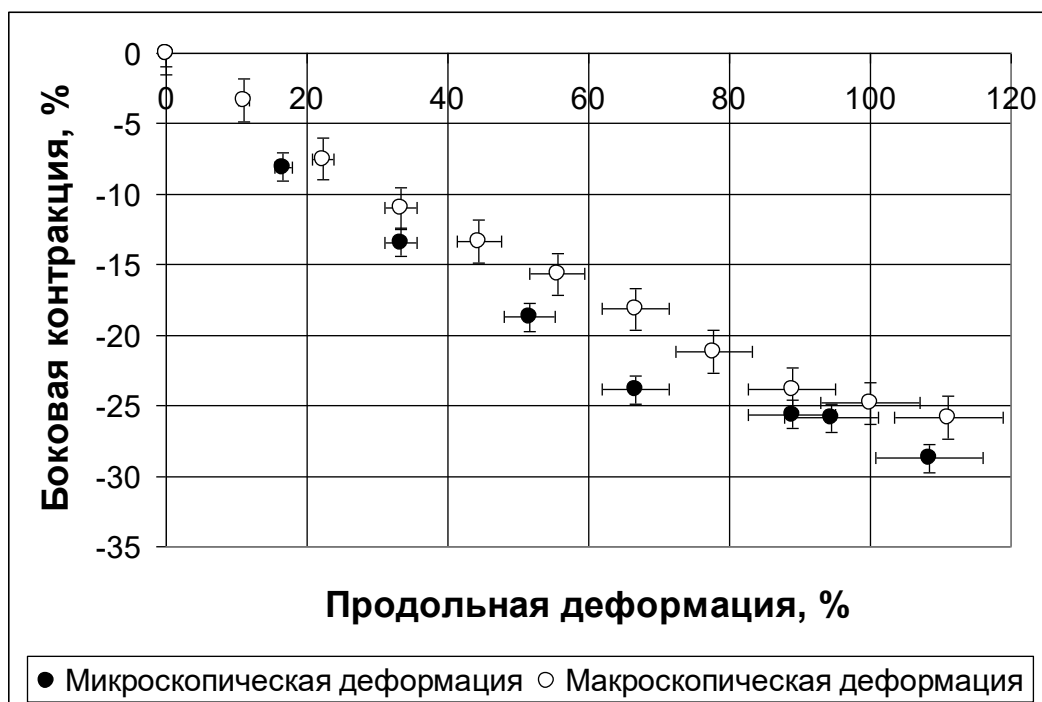


Рис. 4. Величина боковой контракции, измеренная по данным АСМ (темные кружки) и по данным оптической микроскопии (светлые кружки)

Из этих рассуждений следуют важные наблюдения. Во-первых, по мере роста деформации растет относительная точность измерений. Во-вторых, на начальных этапах деформации относительная точность измерений низка и поэтому коэффициент Пуассона измеряется при деформациях не менее 10% [3]. Для измерения коэффициента Пуассона при меньших деформациях с приемлемой точностью требуются специальные методы обработки изображений, например корреляционный анализ [4]. При этом оказывается, что в рамках малой области поверхности наблюдаемое значение локального коэффициента Пуассона может существенно варьироваться.

Отметим, что величина сжатия, измеренная между краями образца, не характеризует коэффициент Пуассона материала напрямую, поскольку она зависит от размеров рабочей области пленки. Это связано с тем, что зажимы, удерживающие края пленки, не дают ей сжиматься в поперечном направлении. Вблизи зажимов значения и продольной, и поперечной деформации оказываются меньше, чем в центральной области образца [8]. Если вычислить коэффициент Пуассона по макроскопической деформации, мы приходим к значению 0,35, что существенно меньше локального значения 0,47 для поверхности. Поскольку исследуемый образец находится в высокоэластичном состоянии, то можно ожидать, что

его коэффициент Пуассона будет близок к 0,5. Значение 0,5 характерно для каучуков и соответствует деформации с постоянным объемом [3].

Итак, в данной статье описана методика исследования деформации поверхности методом АСМ. С ее помощью получена зависимость локальной боковой контракции образца ПВХ от его продольной деформации. Экспериментально показано, что величина боковой контракции неоднородно распределена по ширине образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32452).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poggi M.A., Gadsby E.D., Bottomley L.A., King W.P., Oroudjev E., Hansma N. // *Anal. Chem.* 2004. V. 76, N. 12. P. 3429–3444.
2. Gadegaard N. // *Biotechnic and Histochemistry.* 2006. V.81, N.2-3. P.87-97.
3. B. Bhushan, P.S. Mokashi, T. Ma // *Rev. Sci. Instrum.* 2003. V. 74, N. 2. P. 1043–1047.
4. Li X., Xu W., Sutton M.A., Mello M. // *IEEE Transactions on Nanotechnology.* 2007. V. 6, N. 1. P. 4–12.
5. Nishino T., Nozawa A., Kotera M., Nakamae K. // *Rev. Sci. Instrum.* 2000. V. 71, N. 5. P. 2094–2096.
6. Nishino T., Nozawa A., Kotera M., Nakamae K. // *J. of the Society of Rheology (Japan).* 2004. V. 32, N. 4. P. 211–214.
7. Opdahl A., Somorjai G.A. // *J. of Polym. Sci. Part B: Polym. Physics.* 2001. V. 39, N. 19. P. 2263–2274.
8. Cerdal E., Mahadevan L. // *Phys. Rev. Letters.* 2003. V.90, N.7. P. 074302.1–074302.4.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

Изучено влияние водной обработки ориентированных поликапроамидных пленок на их деформацию при переориентации под углом в 90° к преимущественной ориентации макромолекул. Установлено, что деформация ориентированных пленок при переориентации протекает при напряжениях больших, чем напряжения деформации изотропных образцов.

Известно, что с увеличением кратности вытяжки ориентированных полимеров, и в частности поликапроамида, улучшаются их механические характеристики [1] (увеличиваются начальный модуль упругости и разрывная прочность). Один из способов увеличения кратности вытяжки – процесс переориентации ориентированных пленок под углом в 90° [2; 3]. В работах [2; 3] приводятся результаты исследования по переориентации полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) и полиэтиленовых (ПЭ) пленок. Представляет определенный интерес изучение переориентации поликапроамидных (ПА-6) пленок, так как, во первых, ПА-6 пленки в отличие от ПЭТФ и ПЭ характеризуются наличием водородных связей и, во-вторых, известно, что наличие сорбированной воды в изделиях из поликапроамида оказывает пластифицирующее действие при их растяжении, а также может привести к структурным изменениям [4]. В настоящей работе приводятся результаты исследования, связанные с изучением влияния предварительной водной обработки на деформируемость ориентированных ПА-6 пленок при их переориентации под углом в 90° к первоначальной ориентации макромолекул.

Ориентированные ПА-6 пленки получали путем холодной вытяжки ($t=21^{\circ}\text{C}$) промышленных изотропных пленок ПК-4 толщиной 150 мкм. В результате растяжения были получены пленки толщиной 50 мкм и шириной 35 мм с предельной кратностью вытяжки $\lambda_{\text{пр}} = 4$. Из полученных пленок под углом в 90° к преимущественной ориентации макромолекул вырубались образцы в виде лопаток, которые и были использованы для проведения исследований.

Изменение физико-механических свойств перед проведением переориентации пленок под углом в 90° осуществляли путем водной обработки ориентированных образцов. Механические испытания проводили на разрывной машине “Инстрон-1122”. Кратность вытяжки вычисляли по формуле:

$$\lambda = \frac{l}{l_0},$$

где l – длина образца после растяжения, l_0 – начальная длина образца.

Для применения формулы для расчета кратности вытяжки на образец перед его растяжением наносились метки. Кратность вытяжки в шейке и предельную кратность вытяжки определяли для образцов, находящихся в свободном состоянии.

Для оценки степени кристалличности ($C\%$) исследуемого полимера был применен метод, основанный на линейной зависимости данной величины от удельной теплоты плавления полимера. Степень кристалличности вычисляли по формуле

$$C = \frac{Q_n}{Q_0}$$

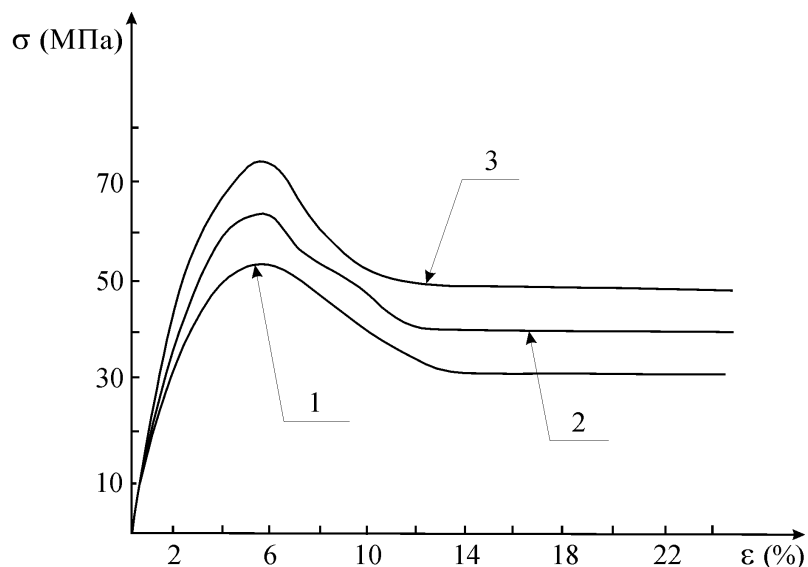
где Q_n – удельная теплота плавления полимера, Q_0 – удельная теплота плавления идеального кристалла.

За удельную теплоту плавления идеального кристалла ПА-6 взяли величину, равную 188 дж/гр. Одним из условий применимости данного метода для оценки степени кристалличности является отсутствие рекристаллизационных процессов при нагреве исследуемого объекта. Поэтому нагрев проводили со скоростью 20⁰С/мин. Измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре “Дю Понт - 1090”.

Для исследования структуры образцов была использована дифракция рентгеновских лучей в больших углах. Съёмки в больших углах провели на установке УРС-55 с точечной коллимацией первичного пучка и с регистрацией на плоскую кассету. Перед переориентацией ориентированные пленки выдерживали в дистиллированной воде от 10 до 120 мин при температуре 21⁰С, после водной обработки образцы сушили в сушильном шкафу в течение 5 ч при комнатной температуре, а затем в эксикаторе с хлористым кальцием в течение 6 суток.

На рисунке приведены диаграммы растяжения изотропной пленки и диаграммы растяжения, полученные при переориентации пленок с различной предысторией. Как следует из приведенного графика, с увеличением времени водной обработки пленок возрастают напряжения, при которых протекает процесс переориентации, причем процесс переориентации протекает при напряжениях больших, чем напряжения, возникающие при вытяжке изотропных образцов. Это отличает переориентацию ПА-6 от переориентации ПЭТФ пленок и ПЭ пленок, для которых показано, что их переориентация под углом $\geq 80^0$ к первоначальному направлению ориентации макромолекул протекает при напряжениях меньших, чем напряжения, возникающие при деформации изотропных образцов. Из анализа диаграмм растяжения также следует, что характер изменения напряжения от относительного удлинения для всех

образцов одинаков: есть предел вынужденной эластичности и плато, соответствующее постоянному напряжению. Такой вид диаграмм растяжения характерен для полимеров, деформирующихся с образованием шейки, что и наблюдалось при проведении эксперимента.



Фрагменты диаграмм растяжения ПА-6 пленок: 1 – исходной ориентированной пленки; 2 – ориентированной пленки после водной обработки в течение 20 мин; 3 – ориентированной пленки после водной обработки в течение 60 мин

В таблице приведены значения степени кристалличности и величины двулучепреломления.

Физические характеристики исходных пленок ПА-6 до переориентации и кратность вытяжки после переориентации

Время водной обработки t (мин)	0	20	40	60	120
Физико-механические характеристики					
C (%)	30.0	32.3	34.0	35.5	35.5
Δn	0.027	0.025	0.024	0.023	0.023
$\lambda_{ш}$	3.70	4.10	4.15	4.20	4.20
$\lambda_{пр}$	4.00	4.58	4.60	4.67	4.62

Из приведенных данных следует, что с увеличением времени водной обработки до 60 мин степень кристалличности увеличивается, в то время как величина двулучепреломления уменьшается. При превышении времени водной обработки (60 мин) перечисленные характеристики практически не изменяются с увеличением времени обработки.

Следует отметить, что из анализа полученных рентгенограмм следует, что во временном интервале водной обработки (10–60 мин) происходит изменение кристаллографической решетки: γ^* -форма переходит в α -форму (появление рефлексов α -формы (200) и (002)). В этом же временном интервале происходит и совершенство кристаллитов ($\gamma^* - \alpha$ переход). О совершенстве кристаллитов свидетельствует также смещение теплопоглощения в сторону высоких температур для образцов, обработанных в течение 60 мин, по сравнению с исходной ориентированной пленкой. Из анализа рентгенограмм, полученных параллельно оси вытяжки и перпендикулярно оси вытяжки, следует, что в процессе обработки пленки водой формируется плоскостная текстура кристаллитов α -формы. Последнее означает, что водородные связи в пленке после водной обработки располагаются преимущественно в плоскостях параллельных поверхности пленки и перпендикулярно предварительной оси вытяжки. Такое пространственное перераспределение водородных связей, по-видимому, и обуславливает отличие переориентации ПА-6 пленок от переориентации ПЭТФ и ПЭ пленок.

Из таблицы следует, что кратность вытяжки в шейке увеличивается при увеличении длительности предварительной водной обработки. Значение предельной кратности вытяжки в отличие от кратности вытяжки в шейке практически не зависит от временного интервала предварительной обработки водой. Из приведенного материала следует, что предельная кратность вытяжки при переориентации под углом в 90° в изотермических условиях не зависит от времени водной обработки и может быть выражена через кратность вытяжки в шейке λ_u и кратность вытяжки образца после его дотяжки λ_o следующей зависимостью: $\lambda_{np} = \lambda_u + \lambda_o = const.$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. 1989.
2. Мясникова Н.В., Саркисов В.Ш., Занегин В.Д., Смирнов В.Д., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. 1984. Т 26 Б, №6. С. 474.
3. Герасимов В.И., Иванов М.В. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38А, № 10. С. 1706.
4. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1983. Т 18. С.92.

А.Ш. Саркисов¹, П.Ю. Тер-Микаэлян², Н.Ш. Карапетян², В.Ш. Саркисов²

¹ Обнинский государственный университет атомной энергетики

² Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина

К МОДЕЛЬНОМУ ОПИСАНИЮ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Показано, что введение в математические модели, разработанные для описания нелинейной вязкоупругости ориентированных ПКА волокон, зависимости модуля упругости от деформации, обусловленной активационными процессами, позволяет расширить их применение.

При описании деформации ПКА и ПЭТФ волокон или нитей, как следует из работ [1;2], возникает задача, связанная с разработкой математических моделей, учитывающих увеличение модуля упругости волокон или нитей в процессе их деформации. При решении данной задачи возникает вопрос о выборе аргумента для функции, описывающей изменение модуля упругости в процессе деформации, и определяющего однозначность математического описания наблюдаемых явлений при деформации исследуемых объектов в области возрастания модуля упругости. Если предположить, что увеличение модуля упругости ПКА волокон и ПЭТФ нитей в процессе их деформации обусловлено конформационными изменениями макромолекул в аморфных областях, то из данного предположения следует, что в качестве аргумента для функции, описывающей увеличение модуля упругости волокна в процессе его деформации, следует выбрать деформацию, обусловленную активационными процессами, что, в свою очередь, предопределил однозначность учета изменения модуля упругости при описания процессов деформирования волокна при различных режимах деформации.

В данной статье приводятся результаты исследований, связанные с изучением деформации ориентированных ПКА волокон в контексте с построением математической модели, учитывающей увеличение модуля упругости в процессе деформации волокна.

Эксперименты по установлению закономерностей изменения модуля упругости в процессе деформации ПКА моноволокон (диаметр – 120 мкм, молекулярная масса $M_w = 20000$) проводили в режиме деформирования волокон с постоянной скоростью перемещения зажима на многофункциональной разрывной машине «Instron 1122» при температуре 21°С. База при испытаниях составляла 100 мм. Разрывное удлинение и разрывная прочность при скорости деформации $V = 1.25 \text{ мин}^{-1}$ равны соответственно: $\varepsilon_p = 15\%$, $\sigma_p = 1 \text{ ГПа}$.

Неоднозначность определения модуля упругости для ориентированных полимеров обусловлена зависимостью начального модуля E_H от скорости деформации V . Начальный модуль E_H определяется по начальному линейному участку диаграммы растяжения с применением формулы $E_H = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$ [1–3], где $\Delta\sigma$ – приращение напряжения, $\Delta\varepsilon$ – приращение деформации. Поэтому для решения задачи по установлению зависимости изменения модуля упругости в процессе деформации волокна вначале провели эксперимент по установлению зависимости E_H от V (рис.1). В интервале скоростей от $1.25 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ до 1.25 мин^{-1} наблюдается увеличение E_H с ростом скорости деформации V .

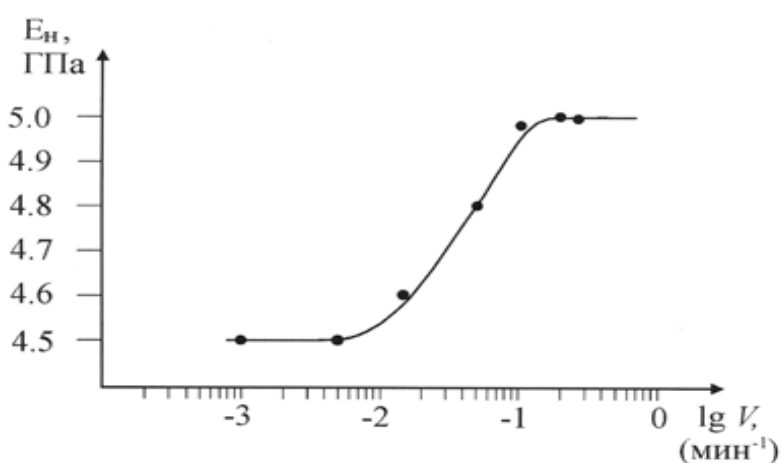


Рис.1. Зависимость E_H от $\lg V$ при $\varepsilon_{пр} = 0$

Вне приведенного интервала зависимость E_H от V достаточно слабая. Поэтому за величину модуля упругости волокна при малых деформациях приняли значение, равное значению начального модуля упругости, определенного при скорости деформации $V = 1.25 \text{ мин}^{-1}$, величина которой равна 5 ГПа. После определения модуля упругости волокна по начальному участку диаграммы растяжения, полученного при $V = 1.25 \text{ мин}^{-1}$, дальнейшие эксперименты проводили по схеме, приведенной в работе [1]. Образец сначала деформировали с постоянной малой скоростью $V_1 = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ мин}$. При достижении заданной деформации ε_i образец выдерживали в режиме релаксации напряжения в течение 2–4 сек, после чего образец растягивался со скоростью $V_2 = 1.25 \text{ мин}^{-1}$. По начальному линейному участку диаграммы растяжения, полученной при скорости V_2 , определяли величину начального модуля, значение которого принимали за величину модуля упругости при деформации ε_i . Необходимо отметить, что зависимость E_H от V при деформации ε_i аналогична зависимости, полученной при $\varepsilon_i = 0$.

На рис.2 приведена диаграмма растяжения исследуемого ПКА волокна, охватывающая область малых и средних деформаций и полученная при скорости деформаций $V_1 = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

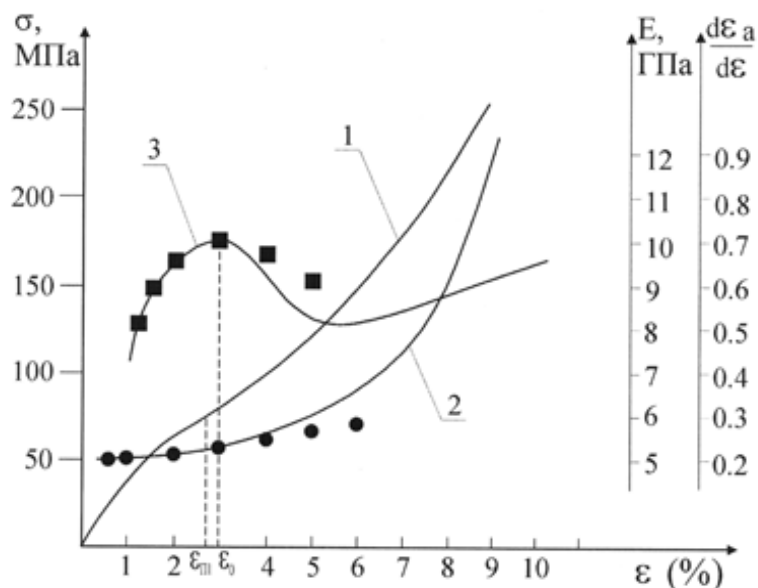


Рис. 2: 1 – фрагмент диаграммы растяжения ПКА волокна;

2 – зависимость E от ε ; 3 – зависимость $\frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon}$

На рис.2 также приведена зависимость E от ε . Как следует из приведенной зависимости, в области деформаций, превышающих значение $\varepsilon = 2.0\%$, функция E от ε является возрастающей функцией. Отметим, что в этой же области деформаций зависимости ε_y от ε и ε_a от ε также являются возрастающими функциями, причем ε_a от ε при $\varepsilon = 3\%$ имеет точку перегиба.

Для введения зависимости модуля упругости в аналитическое описание диаграмм растяжения ПКА волокон в переходной области и в области средних деформаций запишем выражение для общей деформации ε с использованием закона Гука следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E(\varepsilon_a)} + \varepsilon_a. \quad (1)$$

Здесь σ – напряжение, $E(\varepsilon_a) = E(\varepsilon_a - \varepsilon_a^*)$ – модуль упругости, зависящий от уровня ε_a – высокоэластической и остаточной деформации, ε_a^* – уровень деформации, обусловленной активационными процессами, выше которого начинается увеличение величины модуля упругости E при $0 < \varepsilon_a \leq \varepsilon_a^*$, E – постоянная величина, при $\varepsilon_a > \varepsilon_a^*$ величина $E(\varepsilon_a)$ – возрастающая функция.

После дифференцирования (1) получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E(\varepsilon_a)} \cdot \frac{d\sigma}{dt} - \frac{\sigma}{E^2(\varepsilon_a)} \cdot \frac{dE(\varepsilon_a)}{d\varepsilon_a} \cdot \frac{d\varepsilon_a}{dt} + \frac{d\varepsilon_a}{dt}. \quad (2)$$

Допустим, что $\frac{\sigma}{E^2} \cdot \frac{dE(\varepsilon_a)}{d\varepsilon_a} \ll 1$. Тогда из (2) следует, что

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E(\varepsilon_a)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{d\varepsilon_a}{dt}. \quad (3)$$

Для описания диаграмм растяжения волокон, полученных при постоянной скорости деформирования $\frac{d\varepsilon}{dt} = V$, с учетом равенств $\frac{d\sigma}{dt} = \frac{Vd\sigma}{d\varepsilon}$ и $\frac{d\varepsilon_a}{dt} = \frac{Vd\varepsilon_a}{d\varepsilon}$ представим уравнение (3) в виде

$$1 = \frac{1}{E(\varepsilon_a)} \frac{d\sigma}{d\varepsilon} + \frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon}. \quad (4)$$

Так как $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = E_T$, где E_T – текущий модуль, из (4) после проведения соответствующей замены и преобразований получим

$$\frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon} = 1 - \frac{E_T}{E(\varepsilon_a)}. \quad (5)$$

Для аналитического описания диаграмм растяжения положим, что $\frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon} = A \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$, где ε_0 – деформация, при которой зависимость $\frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon} = f(\varepsilon)$ имеет максимум, A – некоторая постоянная, V – постоянная скорость деформации. Тогда дифференциальное уравнение (4) примет вид

$$1 = \frac{1}{E(\varepsilon_a)} \cdot \frac{d\sigma}{d\varepsilon} + \frac{A}{V} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right). \quad (6)$$

Исследуем зависимость $\sigma - \varepsilon$ на наличие точки перегиба с учетом полученного дифференциального уравнения (6). После дифференцирования (6) по ε , принимая во внимание условия наличия точки перегиба $\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} = 0$, получим выражение для разности

$$\varepsilon_0 - \varepsilon = \frac{\varepsilon_0^2 V}{E(\varepsilon_a) \cdot A} \frac{dE(\varepsilon_a)}{d\varepsilon} \left[1 - \frac{A}{V} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \right] \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right). \quad (7)$$

Анализ правой части уравнения (7) показывает, что если $E(\varepsilon_a)$ является возрастающей функцией от ε , то координата точки перегиба не равна координате ε_0 , при которой скорость активационного процесса достигает максимального значения, а разность $\varepsilon_0 - \varepsilon_{II} > 0$ (ε_{II} – координата точки перегиба зависимости σ от ε). Также следует отметить, что при уменьшении отношения A/V или увеличении скорости деформации разность между деформациями ε_0 и ε_{II} увеличивается. Из последнего неравенства следует, что $\varepsilon_0 > \varepsilon_{II}$, что, в свою очередь, согласуется с полученными из эксперимента данными (рис. 2). Из (7) также следует, что $\varepsilon_0 = \varepsilon_{II}$ при условии постоянства величины модуля упругости в процессе растяжения волокна.

С целью получения аналитической зависимости для $\sigma - \varepsilon$ с учетом введенной зависимости скорости деформации, обусловленной активационными процессами от ε и $\frac{d\varepsilon}{dt} = V$, дифференциальное уравнение (2) запишем следующим образом:

$$V = V \frac{d \frac{\sigma}{E(\varepsilon_a)}}{d\varepsilon} + A \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right). \quad (8)$$

Из (8) для описания диаграммы растяжения в области малых деформаций $E = const.$ после проведения преобразований и интегрирования получим, что

$$\sigma = \varepsilon \cdot E - \frac{A}{V} \int_0^\varepsilon \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) d\varepsilon. \quad (9)$$

Из (9) следует зависимость σ от ε :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon - \frac{AE}{V} \left[\varepsilon_0 - \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) - \varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \right]. \quad (10)$$

Для описания переходной области и области средних деформаций диаграммы растяжения из (8) после проведения преобразований и интегрирования (пределы интегрирования по σ – от σ_1 до σ , пределы интегрирования по ε – от ε_1 до ε) получим

$$\sigma = \sigma_1 + E(\varepsilon_a) \left[\varepsilon - \varepsilon_1 - \frac{A}{V} \varphi(\varepsilon_a) \right], \quad (11)$$

где $\varphi(\varepsilon_a) = \varepsilon_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}\right) + \varepsilon_1 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}\right) - \varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) - \varepsilon_0 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$,

$E(\varepsilon_a) = F[\varphi(\varepsilon_a)]$, ε_1 – деформация соответствующая началу возрастания модуля упругости, σ_1 – напряжение соответствующее началу возрастания модуля упругости.

На рис. 3 приведены расчетные диаграммы растяжения с использованием выражений (10) и (11). Значение постоянной A определяли из построенной зависимости $\frac{d\varepsilon_a}{d\varepsilon}$ от ε . При расчете использовали экспоненциальную зависимость $E(\varepsilon_a)$ от $\varphi(\varepsilon_a)$

$$E(\varepsilon_a) = E \cdot \exp[\alpha \cdot \varphi(\varepsilon_a)], \quad (12)$$

где α – постоянная, E – модуль упругости при $\varepsilon = \varepsilon_1$.

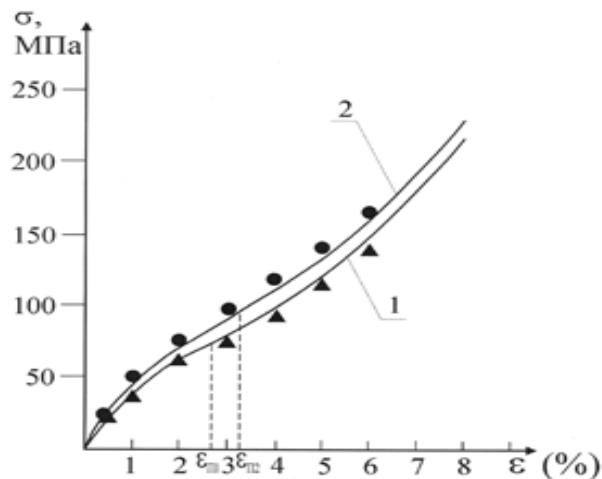


Рис.3. Диаграммы растяжения: 1 – $V_1 = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; 2 – $V = 1.25 \text{ мин}^{-1}$;
 — эксперимент, ● и ▲ – расчет

Из сопоставления расчетных и экспериментальных кривых диаграмм растяжения на качественном уровне в области малых и средних деформаций, следует достаточно хорошее их соответствие. Что касается количественного сопоставления, то наблюдаемые различия обусловлены примененными функциями для описания ε_a (рис.1) и соответственно $E(\varepsilon_a)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов А.Ш., Тиранов В.Г., Виноградов Б.А. // Хим. волокна. 1992. №6. С. 38-41.
2. Герасимов В.И., Иванов М.В. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А, №4. С. 621–627.
3. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М., 1985.

П.Ю. Тер-Микаэлян¹, А.Ш. Саркисов², Н.Ш. Карапетян¹, В.Ш. Саркисов¹

¹Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина

²Обнинский государственный технический университет атомной энергетики

К ВОПРОСУ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПУЧКА ПАРАЛЛЕЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫХ ВОЛОКОН ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Получено дифференциальное уравнение для описания нелинейной вязкоупругости пучка параллельно расположенных (ППР) волокон с различными упругими и вязкими характеристиками при одноосном растяжении. На основе полученного дифференциального уравнения и принципа напряженно-временной аналогии разработана методика для прогнозирования деформируемости ППР волокон при различных режимах нагружения по диаграммам ползучести волокон.

В работах [1–3] при изучении ползучести синтетических ориентированных волокон и нитей в изотермических условиях проведения эксперимента показано активирующее действие напряжения на процесс деформации исследованных объектов (ПЭТФ нитей, ПКА волокон). При применении наследственной теории [1] или механических моделей [2;4] для количественного описания ползучести исследованных объектов с применением принципа напряженно-временной аналогии, данный эффект учитывается введением в математическое описание теории зависимости времени запаздывания от напряжения. Очевидно, что при рассмотрении задачи, связанной с моделированием поведения пучка параллельно расположенных (ППР) волокон с различными упругими и вязкими характеристиками при одноосном нагружении возникают вопросы об установлении взаимосвязи упругих и вязких характеристик пучка волокон с упругими и вязкими характеристиками составляющих пучок волокон. Решение данных вопросов является основой для записи интегрального или дифференциального уравнения для описания поведения пучка волокон под нагрузкой с учетом вязко-упругих характеристик волокон.

На рис.1 приведено схематическое изображение ППР волокон. Моделирование поведения под нагрузкой i -того волокна рассматривается с позиции механической модели, учитывающей наличие упругой и высокоэластической деформации. При приложении нагрузки вначале реализуется упругая деформация волокна, которая моделируется упругим элементом 1. Модуль упругости элемента 1 равен E_{1i} . Высокоэластическая деформация моделируется упругим элементом 2, осложненным движением элемента 3 в вязкой среде. Модуль упругости упругого элемента 2 равен E_{2i} .

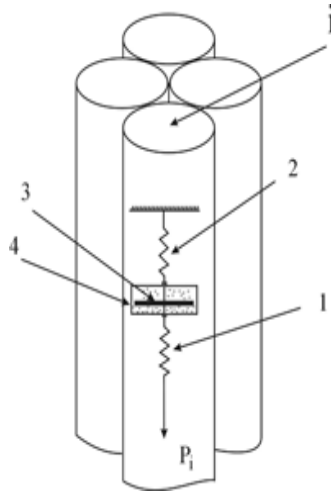


Рис.1. Схематическое изображение пучка волокон

Уравнение равновесия после приложения нагрузки к ППР волокнам запишем следующим образом:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots + P_n. \quad (1)$$

Здесь P – приложенная сила, P_i – усилие в i -том волокне ($i = 1, 2, 3, \dots, n$). Разделив правую и левую части равенства (1) на площадь поперечного сечения ППР волокон " S " получим

$$\sigma = \frac{P_1}{S} + \frac{P_2}{S} + \dots + \frac{P_i}{S} + \dots + \frac{P_n}{S} \quad (2)$$

После введения в (2) напряжений, возникающих в волокнах $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_n$, которые вычисляются по формуле $\sigma_i = \frac{P_i}{s_i}$, где s_i – площадь поперечного сечения i -того волокна, получим

$$\sigma = \sigma_1 m_1 + \sigma_2 m_2 + \dots + \sigma_i m_i + \dots + \sigma_n m_n, \quad (3)$$

где $m_i = \frac{s_i}{S}$.

Дифференциальное уравнение механической модели для описания процесса растяжения i -того волокна можно представить в виде [3]

$$\sigma_i = E_{2i} \left(\varepsilon_i - \frac{\sigma_i}{E_{1i}} \right) + \eta \frac{d\varepsilon_{ei}}{dt}, \quad (4)$$

где η – коэффициент вязкости, ε_{ei} – высокоэластическая деформация i -того волокна. После подстановки (4) в (3) получим

$$\sigma = \sum_{i=1}^n m_i \left[E_{2i} \left(\varepsilon_i - \frac{\sigma_i}{E_{1i}} \right) + \eta \frac{d\varepsilon_{ei}}{dt} \right]. \quad (5)$$

Так как суммарная деформация ППР волокон ε равна суммарной деформации i -того волокна ε_i и соответственно упругая деформация ППР волокон ε_y равна упругой деформации i -того волокна, а высокоэластическая деформация ППР волокон ε_e равна высокоэластической деформации i -того волокна, то для суммарной деформации ППР волокон можно записать следующие равенства:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1y} + \varepsilon_{2e}, \quad \varepsilon = \varepsilon_{2y} + \varepsilon_{2e}, \dots, \quad \varepsilon = \varepsilon_{iy} + \varepsilon_{ie}, \dots, \quad \varepsilon = \varepsilon_{ny} + \varepsilon_{ne}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{iy} + \varepsilon_{ie}). \quad (7)$$

Из равенства $\varepsilon_{iy} = \varepsilon_{jy}$, закона Гука и равенства (3) после проведения алгебраических преобразований следует, что

$$\sigma_i = \frac{\sigma E_{1i}}{\sum_{i=1}^n m_i E_{1i}}. \quad (8)$$

Из (5) и (7) с использованием (8) выводится дифференциальное уравнение модели для описания деформации ППР волокон, включающее в себя вязкоупругие характеристики составляющих волокон

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i}}{\sum_{i=1}^n m_i \eta_i} \varepsilon = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i E_{1i}} \frac{d\sigma}{dt} + \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i}}{\sum_{i=1}^n m_i E_{1i}} \right) \frac{\sigma}{\sum_{i=1}^n m_i \eta_i}, \quad (9)$$

где $\eta_i = \eta_i(\sigma_i, t, \varepsilon_{nei}, T)$, t – текущее время, ε_{nei} – уровень предварительной высокоэластической деформации i – того волокна, T – температура испытания.

При известных значениях упругих и вязких характеристик составляющих волокон, определенных из семейства кривых ползучести по методике, изложенной в работах [1;4] и из решения дифференциального уравнения (9) с учетом задаваемого режима нагружения, становится возможным описать поведение ППР волокон под нагрузкой с использованием упругих и вязких характеристик составляющих волокон.

Решая дифференциальное уравнение (9) при условиях $\sigma = const.$, $T = const.$, $\varepsilon_{n\sigma i} = 0$ относительно ε , получим уравнение для описания ползучести ППР волокон:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{\sum_{i=1}^n m_i E_{1i}} + \frac{\sigma}{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i}} \left[1 - \int_0^t \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i}}{\sum_{i=1}^n m_i \eta_i(\sigma, T, \xi)} d\xi \right) \right]. \quad (10)$$

Если $E_{11} = E_{12} = \dots = E_{1n} = E_1$, $E_{21} = E_{22} = \dots = E_{2n} = E_2$, $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_n = \eta$, то уравнение (10) принимает вид

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left[1 - \int_0^t \exp \left(- \frac{E_2}{\eta(\sigma, T, \xi)} d\xi \right) \right]. \quad (11)$$

В работах [1;2] для описания ползучести ориентированных волокон применялась функция Кольрауша

$$f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^k \right], \quad (12)$$

при использовании которой, как следует из [1;2], зависимость коэффициента вязкости η от текущего времени ξ имеет вид

$$\eta = \frac{E_2 \tau_\sigma^k}{k \xi^{k-1}} \quad (13)$$

где τ_σ – время запаздывания, k – постоянная. После подстановки (13) в (10) при условии $k_1 = k_2 = k$ (k_i – постоянная, входящая в функцию Кольрауша для описания ползучести i -того волокна) получим

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{\sum_{i=1}^n m_i E_{1i}} + \frac{\sigma}{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i}} \left[1 - \int_0^t \exp \left(- \frac{k \xi^{k-1}}{\tau_\sigma^k} d\xi \right) \right], \quad (14)$$

где $\tau_\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i} \tau_\sigma^k}{\sum_{i=1}^n m_i E_{2i}}$ – время запаздывания ППР волокон.

Чтобы проиллюстрировать вычисление упругих и вязких характеристик для описания деформируемости ППР волокон с применением напряженно-временной аналогии, рассмотрим определение перечисленных параметров для двух типов волокон. Уравнение ползучести (14) после вычисления интеграла и проведения алгебраических преобразований примет вид

$$\varepsilon(t) = \sigma \left\{ \frac{1}{m_1 E_{11} + m E_{12}} + \frac{1}{m_1 E_{21} + m_2 E_{22}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t^k}{\tau_\sigma^k}\right) \right] \right\}, \quad (15)$$

$$\text{где } \tau_\sigma^k = \frac{m_1 E_{21} \tau_{\sigma 1}^k + m_2 E_{22} \tau_{\sigma 2}^k}{m_1 E_{21} + m_2 E_{22}}.$$

Разделив правую и левую части выражения (15) на σ , получим что,

$$D = D_1 + D_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t^k}{\tau_\sigma^k}\right) \right], \quad (16)$$

где $D_1 = (m_1 E_{12} + m_2 E_{12})^{-1}$ – упругая податливость ППР волокон, $D_2 = (m_1 E_{21} + m E_{22})^{-1}$ – предельная высокоэластическая податливость. Из (16) следует, что в изотермических условиях испытания на ползучесть ППР волокон кривые податливости, построенные в координатах $D - \lg t$, при их горизонтальном сдвиге должны образовать обобщенную кривую. Если для описания ползучести волокон применим принцип напряженно-временной аналогии, то этот принцип в рамках рассматриваемой модели применим и для описания ползучести ППР волокон. Для иллюстрации применения модели к описанию ползучести ППР волокон, состоящих из ПА-6 и ПЭТФ, воспользуемся результатами исследований, приведенными на рис.2. На рис.2 приведена зависимость времени запаздывания от напряжения. Для вычисления численных значений времени запаздывания использовались следующие величины податливости для ПА-6 и ПЭТФ: ПА-6 – $D_{11} = 0.014(\% / \text{МПа})$, $D_{21} = 0.048(\% / \text{МПа})$; ПЭТФ- $D_{12} = 0.0065(\% / \text{МПа})$, $D_{22} = 0.0051(\% / \text{МПа})$.

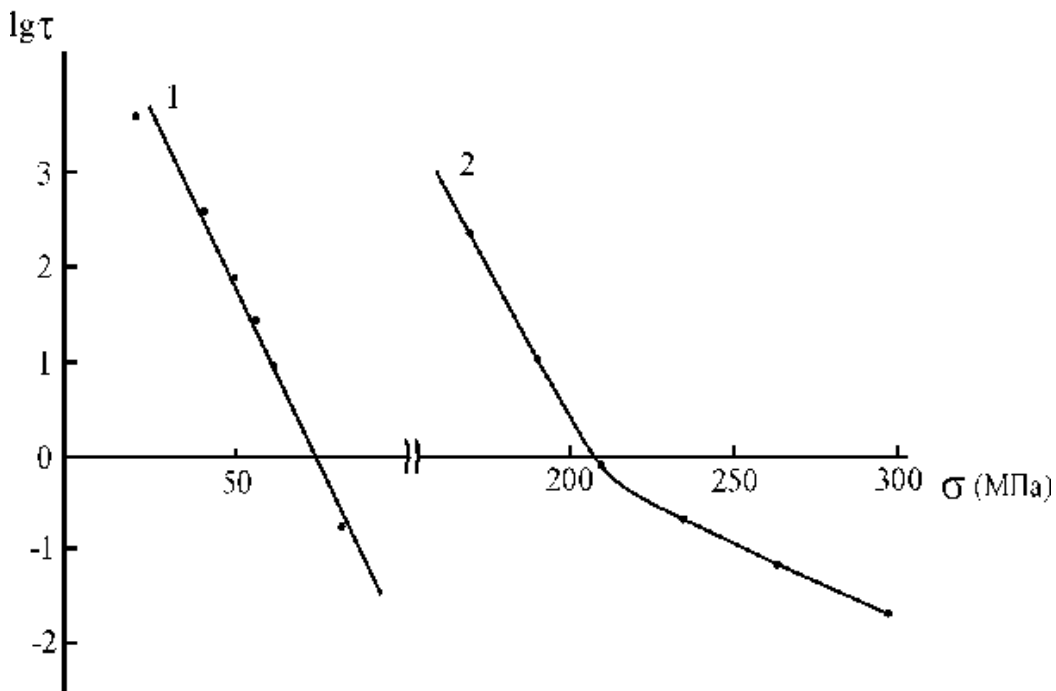


Рис.2. Зависимость $\lg \tau$ от σ : 1 – ПА-6 волокно, 2 – ПЭТФ волокно

На рис. 3 приведены расчетные кривые ползучести ППР волокон для $\sigma = 120$ (МПа), полученные с применением (15) и зависимости $\lg \tau$ от σ , приведенной на рис. 2, и следующих численных значениях, входящих в уравнение ползучести (15): $m = 0.5, k = 0.27, \sigma_1 = 50$ (МПа), $\sigma_2 = 190$ (МПа), $\tau_{\sigma_1} = 10$ (мин.), $\tau_{\sigma_2} = 63$ (мин.).

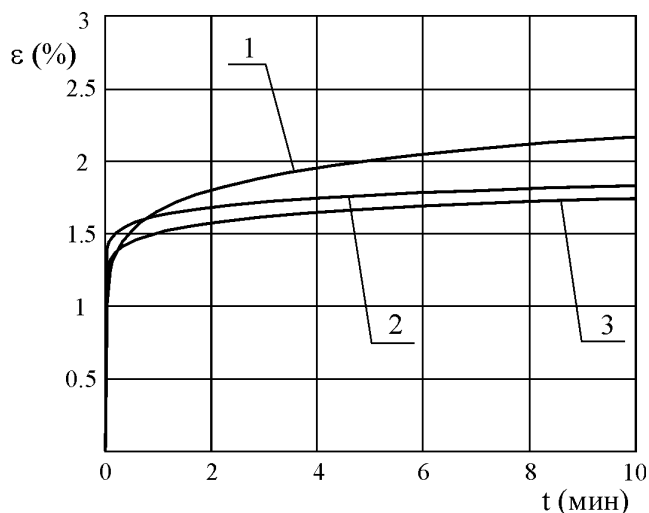


Рис. 3. Кривые ползучести: 1 – ПА-6 волокно при $\sigma_1 = 50$ (МПа); 2 – ПЭТФ волокно при $\sigma_2 = 190$ (МПа); 3 – ППР волокна при $\sigma = 120$ (МПа)

Из рис. 3 следует, что кривые ползучести ППР волокон при $t \geq 1.5$ (мин) располагаются между кривыми ползучести ПА-6 волокон и кривыми ползучести ПЭТФ волокон. Следует также отметить наличие пересечения кривых ползучести ППР волокон с кривыми ползучести ПА-6 и ПЭТФ волокон. Выявленные особенности с позиции разрабатываемой модели определяются двумя факторами: 1 – зависимостью упругих характеристик ППР волокон от величин упругих характеристик составляющих волокон; 2 – зависимостью времени запаздывания от времени запаздывания составляющих волокон, которые при изотермических условиях испытания являются функциями от напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов В.Ш., Тиранов В.Г., Виноградов Б.А. // Докл. Междунар. конф. по хим. волокнам-2000. Секция структуры и свойств волокон. 2000. Тверь, N41.
2. Саркисов В.Ш., Тиранов В.Г., Разумовская Е.А. // Докл. Междунар. конф. по хим. волокнам-2000. Секция структуры и свойств волокон. 2000. Тверь, N40.
3. Сталевич А.М. Деформирование высокоориентированных полимеров. Ч.2: Теория нелинейной вязкоупругости: Конспект лекций. 1997.
4. Sarkisov V.Sh., Tiranov V.G. 3-rd International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems". Saint-Petersburg, 1999. P.015.

А.В. Савицкий, И.А. Горшкова

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

ЭВОЛЮЦИЯ СЕТКИ ЗАЦЕПЛЕНИЙ ПРИ ФОРМОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРА

Методом термомеханического анализа изучены растворы ПЭ различных ММ и сформованные из них волокна. Показано, что структура динамической сетки зацеплений в растворе полимера в момент перехода его в высокоэластическое состояние при формовании волокна определяет способность образца к ориентационному упрочнению и свойства (модуль упругости, прочность при растяжении, линейный коэффициент теплового расширения вдоль оси волокна, ползучесть) ориентированного полимера.

Согласно разработанной авторами модели ориентационного упрочнения [1], степень вытяжки λ и прочность σ , рассчитанная в зависимости от λ , определяются динамической сеткой зацеплений, которая существует в растворе или расплаве полимера в момент перехода его в стеклообразное или высокоэластическое состояние при формовании образца. Авторы постулировали существование сетки, но не рассматривали природу и структуру узла. Среднее расстояние между узлами сетки, необходимое для расчёта λ и σ , оценивалось из экспериментальных значений прочности σ_0 неориентированного образца при 77 К. Измерения σ волокон ПЭ, ПАБИ и ПОД различных ММ, сформованных из растворов разных концентраций [2], хорошо согласовались с расчетом, выполненным на основании модели [1]. Однако экспериментальных данных о влиянии на свойства сетки величины ММ и ММР полимера, температуры Т и свойств растворителя в настоящее время практически нет. Данная работа имеет своей целью частично восполнить этот пробел.

Для изучения сеток выбран метод термомеханического анализа (ТМА) [3; 4], модифицированный авторами для растворов [5; 6] и волокон [7]. В работе использовались образцы ПЭВП, имеющие M_w $2 \cdot 10^6$ (ПЭ1) и $7 \cdot 10^4$ (ПЭ2).

Волокна получали формованием из растворов и расплавов и ориентировали по методикам [1; 2; 8]. Для изучения теплофизических и деформационно-прочностных свойств в широком интервале температур использовали лабораторные установки для термоградиентного ДТА [9] и измерения прочности [8].

На рис. 1 показаны термомеханические кривые (ТМК – температурные зависимости сопротивления F образца внедрению щупа специальной формы [6]) для растворов ПЭ1 и ПЭ2 при концентрациях С от 2 до 10 масс %.

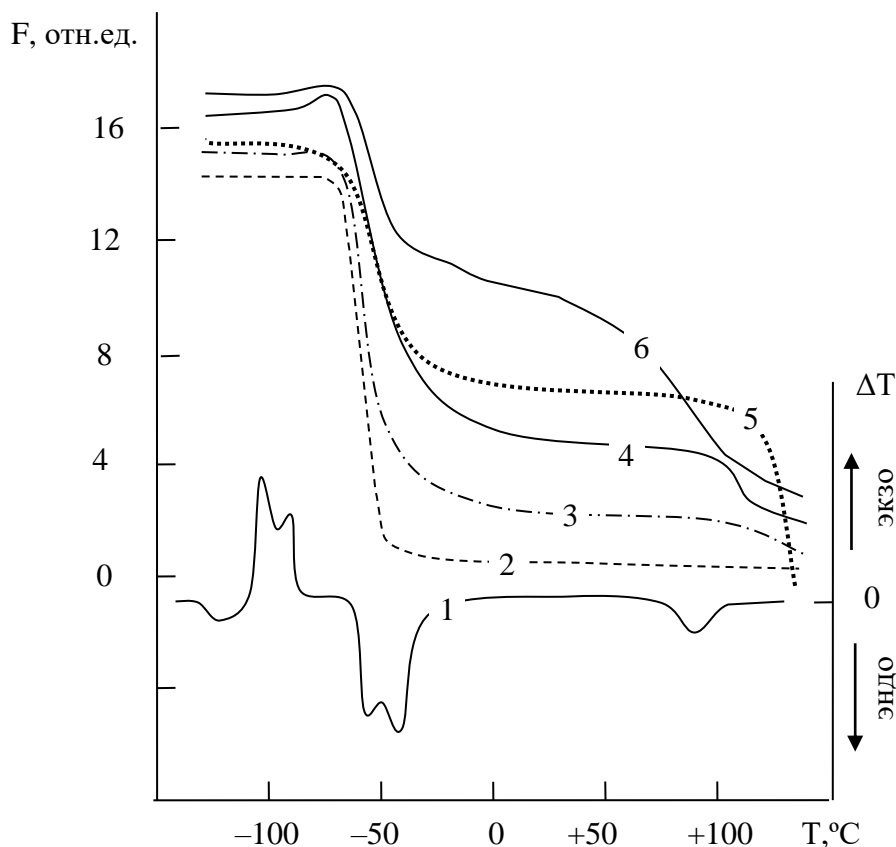


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТМА (2 – 6) для растворов в декалине ПЭ1 (1, 3, 4 и 6) и ПЭ2 (2 и 5)-и концентрации 2 (1, 3, 4 и 6), 2,7 (2) и 10 масс.% (5) при нагревании после охлаждения жидким азотом от 180 (1 и 6), 155 (3 и 4) и 23°C (2 и 5)

Кривая ТДТА (1) зарегистрирована при нагревании раствора ПЭ1 в декалине, закаленного охлаждением жидким азотом. Вид ТМК зависит от ММ, С, температуры, до которой был нагрет раствор перед закалкой, и условий охлаждения. Сравнение кривых 3, 4 и 6 показывает, что для ПЭ1 при С=2 % высота «ступеньки» постоянной F при температурах, превышающих температуру плавления декалина, увеличивается с повышением температуры, до которой был нагрет раствор перед закалкой. Для ПЭ2 при С=2-3 % «ступенька» постоянной F при температурах, превышающих температуру плавления декалина, наблюдается только для образцов, закаленных от $T > 100^{\circ}\text{C}$. Кривая (2) для раствора ПЭ2, охлажденного до комнатной температуры и затем закаленного жидким азотом, практически совпадает с ТМК декалина. При $c = 2,7\%$ и закалке от 155°C кривая для ПЭ2 совпадает с кривой (3) для раствора ПЭ1 (С=2 %), закаленного от комнатной температуры. Проиллюстрированное влияние ММ, С и термической предыстории образца на ТМК можно объяснить различной структурой динамической сетки зацеплений, существующей в растворах. Степень взаимного перекрывания молекулярных клубков возрастает с увеличением ММ, С и Т [10], соответственно увеличивается плотность сетки. При закалке в образце в значительной степени

сохраняется структура жидкости, поэтому плотность сетки тем больше, чем больше ММ, С и Т. При низкой концентрации (2–3 %) сравнительно низкомолекулярного полимера при охлаждении до комнатной температуры вследствие кристаллизации ПЭ сетка не образуется: образец представляет собой взвесь кристаллов ПЭ в декалине. Поэтому ТМК при нагревании таких образцов фактически воспроизводит кривую для декалина. На кривой ДТА для раствора ПЭ1 в декалине (кривая 1) отчетливо проявляется расстекловывание системы: ступенька при температуре Т около -140°C , последующий двойной экзопик кристаллизации декалина (использовалась смесь цис- и транс-изомеров), двойной эндо-пик его плавления и эндо-пик меньшей интенсивности при Т около 100°C , обусловленный плавлением–растворением ПЭ. Учитывая данные ДТА, можно сказать, что резкое уменьшение усилия F при Т около -40°C на кривых ТМК обусловлено плавлением декалина. Небольшое увеличение F, предшествующее его резкому уменьшению, можно объяснить кристаллизацией закаленного декалина, которая сопровождается увеличением объема, что и приводит к увеличению F. При С = 2,7 % для раствора ПЭ2, закаленного от комнатной температуры, F уменьшается до 0 практически сразу после плавления декалина. Увеличение концентрации ПЭ2 приводит к увеличению высоты ступеньки в закаленных образцах и появлению ступеньки и в случае предшествующего закалке охлаждения до комнатной температуры (кривая 5 рис. 1). При нагревании всех растворов ПЭ разрушение сетки завершается при температурах, близких к температуре плавления кристаллов ПЭ.

Анализ ТМК растворов позволяет выбрать интервал концентраций и температур для формования волокон. Очевидно, ПЭ2, растворы которого образуют сетку при С ~ 10 %, вообще не перспективен для получения волокон из растворов [1]. Для ПЭ1 подходящей концентрацией является 2 %, при бóльших С вязкость будет слишком высока, при меньших – не будет обеспечена связность цепей. Предельно ориентированные волокна ПЭ1 имели модуль упругости $E = 200$ ГПа и $\sigma = 7$ ГПа при комнатной температуре [1]. Добавка ПЭ2 в растворы для формования волокон приводила к уменьшению предельно достижимых λ и σ . При соотношении ПЭ1:ПЭ2 = 1:3 $\lambda = E = 70$ ГПа и $\sigma = 2$ ГПа.

На рис. 2 приведены ТМК ориентированных волокон, сформованных из растворов ПЭ1 и смеси ПЭ1 и ПЭ2, содержащей 25 % ПЭ1. Кривые записаны при натяжении образцов менее 1 кПа, такое напряжение может вызывать удлинение только вблизи температуры плавления T_m полимера, при $T \ll T_m$ можно оценить коэффициент теплового расширения β волокна вдоль оси. ТМК неориентированных волокон, сформованных из раствора ПЭ1 и из расплава ПЭ2, не приводятся, так как они не имеют существенных отличий при $T < 120^{\circ}\text{C}$. Волокна из ПЭ2 обрываются при

~120°C, волокна из ПЭ1 выдерживают нагрев до $T > 200^\circ\text{C}$, но утрачивают способность давать большие λ при вытяжке после отжига при $T > 140^\circ\text{C}$. Независимо от состава и ориентации при $T < 60^\circ\text{C}$ деформации полностью обратимы. При $T > 60^\circ\text{C}$ зависимость деформации от температуры становится нелинейной. Изотермическая экспозиция в интервале 60 – 110°C приводит к удлинению неориентированных волокон и сокращению ориентированных [11].

Изучение влияния температуры вытягивания на механические свойства ориентированных волокон СВМ ПЭ [8] показало, что наибольшие значения прочности и модуля достигаются, когда температура первой стадии вытяжки больше 60°C, но не превышает 120°C. Как видно из ТМК рис. 2, эти температуры являются особыми для ПЭ. В образцах из смеси сетка образована только цепями ПЭ1, именно этим можно объяснить изменение знака деформации, наблюдаемое при ~120°C на кривой 4.

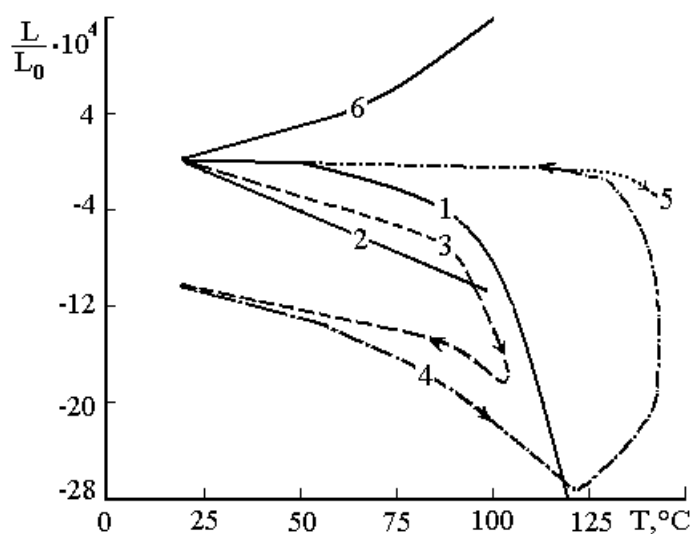


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ориентированных волокон, сформованных из раствора ПЭ1 (1 и 2) и смеси ПЭ1 и ПЭ2 (3–6): без дополнительных обработок после вытяжки (1 и 3), после отжига в течение 20 мин при 100°C (2) и в течение 3 мин при 145°C (6). Стрелками на кривых (3–5) показано направление изменения температуры

Частичное плавление ПЭ2 приводит к необратимому удлинению волокна при $T > 120^\circ\text{C}$. При записи кривой 4 максимальная температура нагрева составила 138°C. При охлаждении волокно также удлинялось, при $T < 120^\circ\text{C}$ температурная зависимость удлинения стала линейной и полностью обратимой в циклах нагрев – охлаждение. Значения σ и E не изменились. Отклонение от линейной зависимости при последующем нагреве (кривая 5) происходило при $T > 125^\circ\text{C}$. Нагревание волокна до 145°C привело к разориентации цепей ПЭ1, о чём свидетельствует его удлинение при повышении температуры (кривая 6). Ориентированные волокна из смеси после отжига имеют β (при $T < 120^\circ\text{C}$), близкий к 0 (кривая 5), в отличие от волокон ПЭ1, у которых $\beta = -(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

Формование и вытяжка волокон из ПЭ1 в условиях сохранения сетки зацеплений позволили получить образцы, отличающиеся низкой податливостью: при начальном напряжении 500 МПа деформация у волокон ПЭ1 была такая же, как у волокон из расплава при 100 МПа,

причем у последних установившаяся стадия крипа характеризовалась скоростью деформации $10^{-4} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [11], а у первых при таких напряжениях скорость деформации уменьшалась от 10^{-4} до $10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. После снятия нагрузки, в отличие от волокон, полученных из расплава, волокна из растворов ПЭ1 восстанавливали свою длину практически полностью за время, соизмеримое с длительностью нагружения [11]. При формировании из растворов в работах [1 и 11] концентрация полимера выбиралась таким образом, чтобы сетка зацеплений связывала все цепи, причем на каждой макромолекуле не было «лишних» зацеплений. Увеличение ММ при формировании из расплава не позволяет получить существенный прирост прочности именно потому, что макромолекулы в расплаве избыточно перепутываются, формирование и вытяжка сопровождаются их разрывами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 06-03-32609).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savitsky A.V., Gorshkova I.A., Frolova I.L., Shmikk G.N. // Polymer Bull. 1984. N. 12. P.195.
2. Савицкий А.В., Андреева Г.Н., Горшкова И.А., Окрочедлидзе Н.П., Фролова И.Л. // Препр. IV Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1986. С. 32.
3. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979.
4. Волынский А.П., Бакеев Н.Ф. // Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 67-87.
5. Савицкий А.В., Горшкова И.А. // Тез. докл. XV Всесоюз. симпоз. по реологии. Одесса, 1990. С.186.
6. Савицкий А.В., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т.39, N 3. С. 516.
7. Савицкий А.В., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т.34, N 8. С. 143.
8. Савицкий А.В., Андреева Г.Н., Горшкова И.А., Поздняков В.М., Фролова И.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, N9. С. 1865.
9. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Андреева Г.Н.// Высокомолек. соед. Б. 1996. Т.38, N6. С. 1084.
10. Busse W.F. // J. Polymer Sci. 1967. A2. P. 1267.
11. Горшкова И.А., Андреева Г.Н., Савицкий А.В., Фролова И.Л. // Механика композитных материалов. 1987. № 2. С. 326.

2. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ И СМЕСИ

УДК 541.64:539.3

Л.М. Ярышева, Н.И. Никонорова, О.В. Аржакова, А.А. Долгова,
Е.В. Семенова, С.С. Абрамчук, Т.А. Чердынцева, А.В. Артемов,
О.В. Шеляков, А.Л. Волынский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И СЕРЕБРА

На примере пленок и волокон ПЭТФ показано, что метод крейзинга позволяет ввести в полимер значительное количество серебра. Полученные нанокomпозиты характеризуются высоким уровнем дисперсности компонентов и обладают заметными биоактивными свойствами.

Создание металлополимерных систем имеет большое научное и прикладное значение. Такие материалы находят применение в ряде отраслей промышленности, данные об их свойствах и получении обобщены в ряде монографий [1–4]. Однако следует отметить, что для получения металлополимерных нанокomпозитов приходится преодолевать ряд трудностей. Главная из них заключается в создании компонентов высокой дисперсности, без которой невозможно достичь оптимальных электрических, магнитных и механических свойств указанных материалов. Для преодоления этих сложностей разработан комплекс способов получения коллоидных металлов, обладающих высокой удельной поверхностью и малым размером частиц.

Следующая не менее трудная задача заключается в стабилизации коллоидных суспензий металлов, поскольку такие системы термодинамически неустойчивыми и склонны к агрегации. И наконец, необходимо ввести высокодисперсный металл в полимер. Обычно этой цели достигают, вводя коллоидный металл в расплав или раствор полимера, а в некоторых случаях непосредственно в мономер с последующей его полимеризацией. Даже из столь краткого описания хорошо видно, что получение металлополимера является весьма сложным, длительным и дорогостоящим процессом. В связи с этим кажутся перспективными поиски новых нетрадиционных путей введения в полимеры модифицирующих добавок, которые позволили бы преодолеть указанные трудности и получить агрегативно устойчивые полимерные материалы, имеющие высокую дисперсность компонентов и хорошие механические свойства.

В настоящее время получил развитие новый метод создания нанокomпозитов, основанный на вытяжке полимеров в адсорбционно-активных жидких средах (ААС) по механизму крейзинга [5–12]. В

процессе такой вытяжки полимер деформируется с образованием множества крейзов, составленных из фибрилл ориентированного полимера и пустот между ними, имеющих размер до 20 нм.

Используя крейзованные полимерные матрицы, удалось получить и металлополимеры, в которых оба компонента диспергированы до наноуровня. Были разработаны несколько способов получения нанокомпозитов на основе металлов и крейзованных полимерных матриц: метод проведения реакции в полимерной крейзованной матрице, метод противоточной диффузии, метод электрохимического осаждения. Как показали проведенные исследования, полученные композиционные материалы обладают высокой степенью дисперсности компонентов и агрегативной устойчивостью [10–12].

Поскольку полимерные материалы (пленки и особенно текстильные изделия из волокон) являются основными конструктивными элементами в формировании среды обитания человека, необходимо обеспечить реализацию таких функциональных свойств этих изделий, которые реагировали на резкое изменение параметров окружающей среды и минимизировали бы последствия вредных воздействий. В связи с этим целью данной работы явилось исследование возможностей крейзинга для получения нанокомпозитов ПЭТФ с серебром и придания полимерным пленкам и волокнам бактерицидных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм и волокна ПЭТФ в виде комплексной нити. Деформирование пленок и волокон осуществляли в изопропанол-водных (отношение 3:2 по объему) растворах AgNO_3 различных концентраций (от 0.05 до 5 масс.%) при комнатной температуре до степени вытяжки 100%. Одноосное растяжение пленок осуществляли в ручных зажимах. Вытяжку волокон проводили на установке DEGA в непрерывном режиме. Величину эффективной объемной пористости пленок ПЭТФ при растяжении в жидких средах определяли по приращению объема образца в процессе деформации. Для восстановления AgNO_3 использовали лампу «Электроника УФО-01 250Н». Количество введенного серебра определяли двумя методами: гравиметрическим методом по изменению массы исходной пленки и термогравиметрическим методом по определению массы сухого остатка, образовавшегося после выжигания полимерной матрицы. Исследования проводили с помощью термоанализатора «ТА4000» фирмы «Mettler» с использованием приставки TG50. Фазовый состав композитов оценивали методом дифракции рентгеновских лучей в больших углах, используя диффрактометр «Дрон-4», излучение SiK_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). С полученных образцов готовили ультратонкие срезы алмазным ножом при комнатной температуре (ультрамикротом «Reichert-

Jung», Germany) [7]. Полученные срезы переносили на медные электронно-микроскопические сеточки со специальным формваровым покрытием. Просмотр образцов осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе «Leo-912» (АВ Omega, «Carl Zeiss», Германия). Данный прибор позволяет также измерить микродифракцию с определенного участка образца и провести его элементный анализ.

Для построения кривых распределения частиц по размерам была использована программа «ФемтоСкан», разработанная на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование антимикробных материалов позволяет создавать текстильные изделия, защищающие человека от действия болезнетворных бактерий и грибов или препятствующие их разрушению от действия плесневых грибов, определенных бактерий и актиномицетов. На протяжении долгого времени человечество использовало антибактериальные свойства серебра при изготовлении предметов домашнего обихода. Вокруг материалов, содержащих серебро, образуется «защитная зона», свободная от микроорганизмов. Так как серебро является одним из самых перспективных веществ в качестве антимикробной добавки, представляло интерес использовать его для введения в полиэфирное волокно.

Для модификации пленок и волокон ПЭТФ и введения в них серебра воспользовались разработанной ранее методикой проведения реакции в полимерной крейзованной матрице. Поскольку при крейзинге введение модифицирующих добавок осуществляется из жидкой фазы, используемый для вытяжки раствор должен удовлетворять двум требованиям. С одной стороны, модифицирующая добавка должна в достаточной степени растворяться в используемой жидкости. С другой стороны, если речь идет о водных растворах, а вода является инертной средой по отношению к ПЭТФ, необходимо присутствие жидкости, способствующей развитию деформации ПЭТФ по механизму крейзинга.

В связи с этим для получения нанокомпозитов и введения серебра в пленки или волокна ПЭТФ их деформирование проводили в водно-спиртовом растворе AgNO_3 . Присутствие изопропилового спирта обеспечивало деформирование ПЭТФ по механизму крейзинга, в результате чего в полимере формировалась пористая структура, заполненная модифицирующим раствором с AgNO_3 . Затем образцы сушили для удаления жидкой среды и облучали УФ светом для восстановления AgNO_3 до серебра.

Концентрация низкомолекулярных соединений, введенных из раствора в крейзованный полимер, определяется в общем случае пористостью полимера и содержанием модифицирующего вещества в

растворе [10–12]. Пористость ПЭТФ составляла величину, близкую к 50%, повышение концентрации AgNO_3 в растворе от 0.05 до 2.5% приводило к увеличению содержания серебра в нанокompозите от следового содержания до 2.5 %.

Известно, что разложение азотнокислого серебра до нуль-валентного серебра может происходить как в условиях термического отжига, так и при световом воздействии [13]. Реакция в свободном объеме протекает по схеме



Время УФ облучения предварительно было подобрано по глубине окраски пленки. В процессе облучения молочно-белая пленка приобретала коричневую окраску. Заметное окрашивание наблюдалось при времени облучения более 15 мин. Подтверждением того, что в процессе УФ облучения пленки с AgNO_3 происходит химическая реакция с образованием чистого серебра, служат данные рентгеноструктурного анализа. На дифрактограмме пленки с серебром можно видеть пики в области $2\theta=16.5$; 22.5 ; 26.67 , которые относятся к кристаллической решетке исходной ПЭТФ матрицы. Появление на дифрактограмме максимума в области $2\theta=38.2$ относится к кристаллической фазе серебра. Слабая интенсивность пика и его размытость связаны с малыми размерами кристаллитов.

Для установления структуры полученных нанокompозитов, определения размера частиц серебра и их распределения в полимерной матрице были проведены электронно-микроскопические исследования тонких срезов пленок. Как известно, процесс крейзинга ПЭТФ в спиртах и спиртово-водных растворах протекает по механизму классического крейзинга [5–9]. Такого рода деформация осуществляется в локальных зонах деформации – крейзах. Морфология такого пористого полимера представляет собой чередование участков недеформированного полимера и крейзов, состоящих из фибрилл ориентированного полимера и пустот между ними. Особенно наглядно чередование этих участков можно видеть при наблюдении за структурой деформированных волокон. Более толстые области соответствуют участкам недеформированного полимера, в то время как сами крейзы вследствие коллапса пористой структуры представлены более тонкими участками.

Ранее [8] структура крейзованных полимеров в основном была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа, однако только данные просвечивающей электронной микроскопии позволяют судить о тонкой структуре получаемого нанокompозита. В настоящей работе структурно-морфологические исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. В качестве объектов

исследования были использованы пленки ПЭТФ, содержащие 2.5 масс.% серебра.

Получение ультратонких срезов пористых материалов является довольно трудной задачей, поскольку в процессе резания может происходить сминание пористой структуры. Поэтому данные просвечивающей электронной микроскопии для исходных пористых полимерных матриц практически отсутствуют. Введение жесткого наполнителя (такowymi являются частицы серебра) в пористую полимерную матрицу позволило избежать указанных осложнений и наблюдать за структурой полученного нанокompозита.

На рис.1 представлены микрофотографии ультратонких срезов нанокompозита ПЭТФ, содержащего 2,5% серебра. Первое, на что следует обратить внимание, это неоднородность распределения металла по образцу. На рис.1а отчетливо видно чередование участков недеформированного полимера (однородно серые области), ширина которых составляет 200–300 нм, и крейзов с равномерно распределенными темными включениями. Граница между этими областями достаточно четкая. На рис.1б–в представлены микрофотографии при больших увеличениях участков крейзов, содержащих частицы серебра. Хороший контраст частиц металла определяется высоким порядковым номером элемента серебра. Как видно на представленных микрофотографиях, частицы серебра имеют форму близкую, к сферической. Следует отметить, что при валовом содержании серебра в полимерной матрице около 2.5 масс.% его локальная концентрация в крейзах значительно выше, поскольку участки недеформированного полимера совсем его не содержат. На рис. 2 представлена кривая распределения по размерам частиц серебра в виде гистограммы. Средний диаметр частиц составляет 4.6 нм, наименьший диаметр – около 2 нм, а наибольший размер составляет 8.6 нм.

Используя широкие возможности используемого электронного микроскопа, с определенного участка крейза была снята микродифракция (рис.3). Дифракционная картина представлена в виде одного четкого дифракционного кольца. Отсутствие максимумов более высоких порядков связано с малыми размерами частиц серебра (около 5нм). Было рассчитано межплоскостное расстояние для серебра, включенного в матрицу ПЭТФ. В качестве образца сравнения была использована дифрактограмма золя золота [14]. Межплоскостное расстояние, определенное по дифрактограмме, составляет 2.355.Å, характерно для плоскости отражения {111} серебра.

Таким образом, прямые электронно-микроскопические данные подтверждают, что предлагаемый метод вытяжки полимеров в жидких средах по механизму крейзинга позволяет получать нанокompозиты ПЭТФ с серебром с наноразмерным уровнем дисперсности компонентов в крейзованном материале. Малый размер частиц металла в полимерной

матрице обусловлен специфической фибриллярно-пористой структурой крейзов, в которых поры нанометрового размера, содержащие частицы серебра, разделены фибриллами полимера приблизительно того же размера.

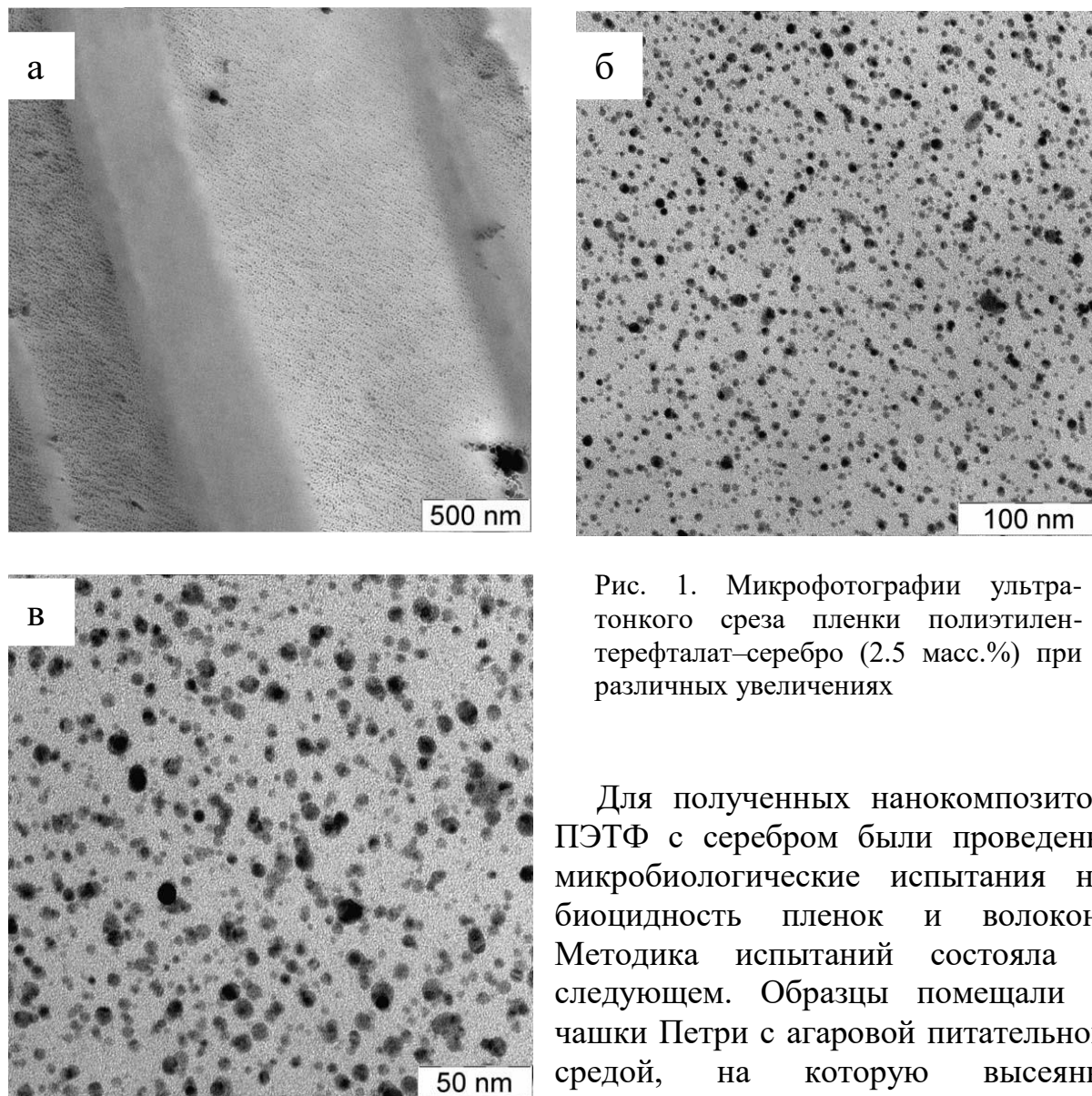


Рис. 1. Микрофотографии ультратонкого среза пленки полиэтилен-терефталат–серебро (2,5 масс.%) при различных увеличениях

Для полученных нанокомпозитов ПЭТФ с серебром были проведены микробиологические испытания на биоцидность пленок и волокон. Методика испытаний состояла в следующем. Образцы помещали в чашки Петри с агаровой питательной средой, на которую высеяны бактерии. Далее регистрировали диаметр зоны подавления роста микроорганизмов вокруг испытываемого образца (зона просветления). В качестве тест-культур использовали штаммы бактерий *Pseudomonas aeruginosa*.

Установлено, что область просветления для образцов ПЭТФ, содержащих 2,5 масс.%, наносеребра составляет 2–3 мм для пленок и около 13 мм для волокон приблизительно того же состава. Это указывает на то, что получаемые нанокомпозиты обладают ярко выраженными биоактивными свойствами. Более высокая биоактивность волокон связана

с геометрическим фактором испытываемых образцов, а именно с увеличением поверхности материала, контактирующего с бактериями.

Итак, на примере пленок и волокон ПЭТФ показано, что метод крейзинга позволяет ввести в полимер значительные количества серебра. Полученные нанокомпозиты характеризуются высоким уровнем дисперсности компонентов и обладают заметными биоактивными свойствами.

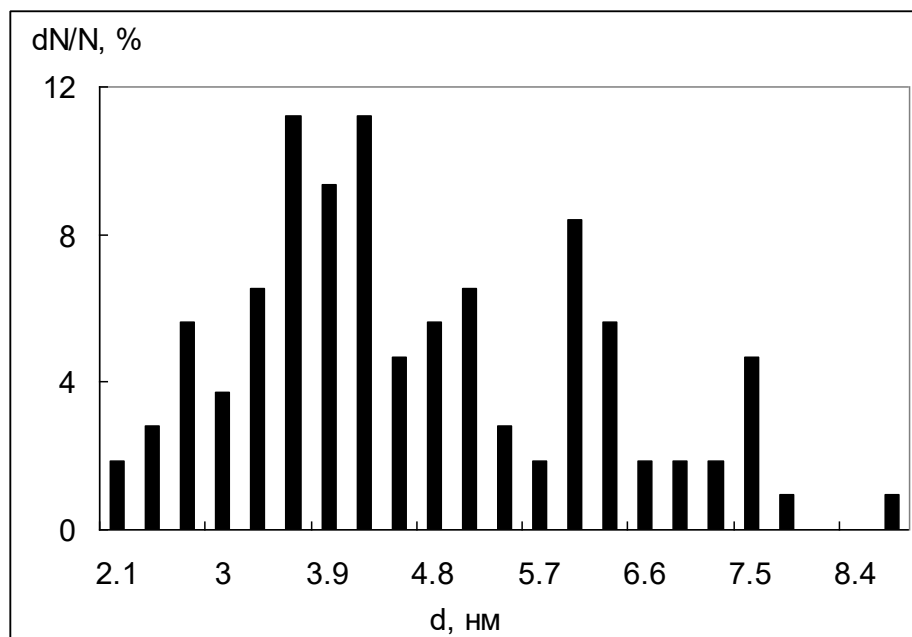


Рис. 2. Распределение частиц серебра, включенных в матрицу полиэтилентерефталата, по размерам

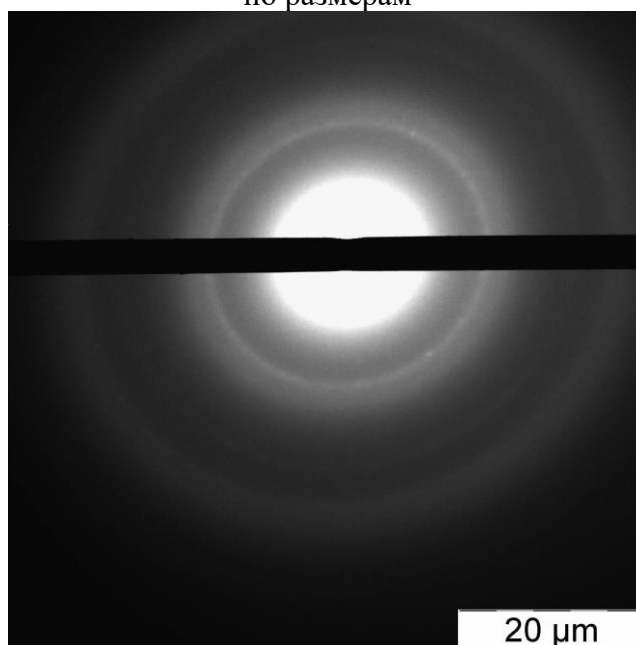


Рис. 3. Микродифракционная картина ультратонкого среза пленки полиэтилентерефталата с серебром

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 02.523.11.3009 от 15 августа 2007 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., 2003. С. 287.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. С.672.
3. Бронштейн Л.М., Сидоров С.И., Валецкий П.М. // Успехи химии. Т.73, №5. С. 542–558.
4. Daniel M.C., Astruc D. // Nanotechnology. Chem. Rev. 2004. V.104. P.293–346.
5. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1985.
6. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики М., 1992. С. 165.
7. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1993. Т.35 А, №7. С.913.
8. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent crazing of polymers. Elsevier: Amsterdam; New York; Tokyo, 1995. P. 410.
9. Volkov A.V., Moscvina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 1311.
10. Волынский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. // Ж. общей химии. 2002. Т.72, вып.4. С. 575–590.
11. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 2002. Т.44 С, №9. С. 1701.
12. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Российские нанотехнологии. 2007. №5–6. С. 58–68.
13. Ershov V.G., Henglein A. // J. Phys. Chem. B. V. 198, N 102. P. 10663.
14. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М., 1972.

С.Д. Хижняк¹, К.О. Воробьева¹, Е.В. Кудряшова¹, М.Н. Маланин¹,
С.Ю. Жаров³, D. Fischer², К.-J. Eichhorn², П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственный университет

²Institute of Polymer Research, Dresden, Germany

³Заочный институт текстильной и легкой промышленности, г. Тверь

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА РАССЕЙЯНИЯ ОТ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методами спектроскопии оптического диапазона (УФ, видимая, ближняя и средняя ИК области) исследованы полимерные композиты с неорганическими наполнителями различной природы и геометрической формы. Показано, что разработанный ранее для средней ИК области спектроскопический подход по оценке размера частиц наполнителя, их распределения по размерам, а также агрегации может быть успешно перенесен на весь оптический диапазон электромагнитного спектра.

В настоящее время производство полимерных композиционных материалов (особенно нанокompозитов) развивается быстрыми темпами. Путем введения в полимерную матрицу частиц наполнителя различной химической природы, геометрической формы, концентрации удастся в значительной степени изменить механические, термические, сорбционные и другие свойства готового композита. Чтобы целенаправленно варьировать свойства полимерного композита, важно контролировать размеры частиц наполнителя и их агрегацию внутри полимерной матрицы. Однако имеющиеся сегодня физико-химические методы не позволяют осуществить подобный контроль. Наиболее часто используемые визуальные микроскопические методы дают возможность анализировать только поверхность композита. Методика приготовления сколов с образца, позволяющая с помощью микроскопических методов «заглянуть внутрь образца», также не лишена многих недостатков. Справиться с указанной проблемой частично позволяет спектроскопический подход, активно развиваемый нами в последнее время как для пористых [1–6] так и наполненных [7–10] полимерных материалов. Суть этого подхода заключается в выделении и анализе компоненты рассеяния в спектре пропускания образца [9–10]. При совпадении размеров рассеивающих частиц с длиной волны падающего электромагнитного излучения наблюдается интенсивное упругое дифракционное или резонансное рассеяние. Первые ИК спектроскопические исследования на модельных образцах (трековые мембраны, перфорированные полимерные пленки) [2] позволили установить хорошую корреляцию между спектральными и микроскопическими данными по оценке среднего размера рассеивающих сквозных пор и их распределениями по размерам. Впоследствии ИК

спектроскопический подход был успешно использован не только для анализа пористых систем, но и для оценки частиц наполнителя в полимерных композитах и смесях [9–10], форменных элементов крови и липосом [11–12].

В настоящей работе на примере полимерных композитов с неорганическими наполнителями различной химической природы, геометрической формы (сферической, стержнеобразной, слоистой) и концентрации предпринята попытка провести спектральный анализ для оценки размеров частиц наполнителя, их распределения по размерам и агрегации в широком диапазоне длин волн, начиная от УФ до дальней ИК области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы полимерных композитов готовили путем экструзии из расплава, как описано ранее [9–10], а также на двухшнековом экструдере «Micro-Leistritz» (пр-во Германии) полупромышленного типа. Пленки композитов готовили из экструдатов при нагреве под давлением. Толщина пленок для среднего ИК диапазона составляла 15–35 мкм, для ближнего ИК диапазона – 2–5 мм, УФ и видимой области – 10–20 мкм.

В качестве матрицы в исследуемых композитах использовали такие промышленно выпускаемые полимеры, как полипропилен (ПП), полиметилметакрилат (ПММА), поликапроамид (ПКА), полибутилен-терефталат (ПБТ) и полистирол (ПС) с показателями преломления $n = 1,49$; $1,49$; $1,55$; $1,57$; $1,59$ соответственно. Наполнителями служили наночастицы двуокиси титана (TiO_2) с $n=2,7$; талька с $n=1,57$; карбоната кальция (CaCO_3) с $n=1,57$; оксида цинка (ZnO) с $n=1,90$; монтмориллонита (Mmt) с $n=1,51$ двух типов: «Dellite 67G» (Del), производство Италии и «Nanofill 919f», производство Германии. Кроме частиц Mmt, имеющих слоистую структуру, использовали частицы силиката игольчатого типа «Sepiolite» (Sep) производства Германия с продольным размером частиц $\sim 1\text{--}2$ мкм и диаметром ~ 10 нм и гидроксида алюминия сферической формы «Disperal 60» (Германия) со средним диаметром исходных частиц ~ 50 нм. Следует отметить, что в используемых порошках частицы наполнителя имеют большие размеры из-за агрегации. Так, например, агрегированные в порошке частицы «Disperal 60» (Dis) могут достигать 500 нм.

Запись ИК спектров в среднем диапазоне $400\text{--}7000$ см^{-1} ($1,4\text{--}25$ мкм) осуществляли на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55», «Bruker», в ближнем диапазоне $6500\text{--}9800$ см^{-1} ($1,02\text{--}1,65$ мкм) – на приборе «Sentronic» с оптоэлектронным кабелем, в видимой и УФ областях $190\text{--}900$ нм на спектрометре «Specord 40» «Carl Zeiss». Анализ среднего размера частиц наполнителя и их распределения по размерам проводили в соответствии с методикой, изложенной в работах [9–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средний ИК диапазон. В нашей предшествующей работе [9] было установлено, что при введении в полимерную матрицу наночастиц наполнителя за счет их агрегации можно наблюдать эффект рассеяния в среднем ИК диапазоне, например, для частиц TiO_2 в ПС матрице. Несколько слабее эффект рассеяния наблюдался для частиц CaCO_3 в ПП-матрице и практически отсутствовал для частиц Mmt и талька в ПП- и ПС-матрицах соответственно. Данные, представленные на рис.1, подтверждают ранее полученные результаты [9–10]. Действительно, для композита ПС–Mmt (рис.1а) наблюдается едва заметный спад

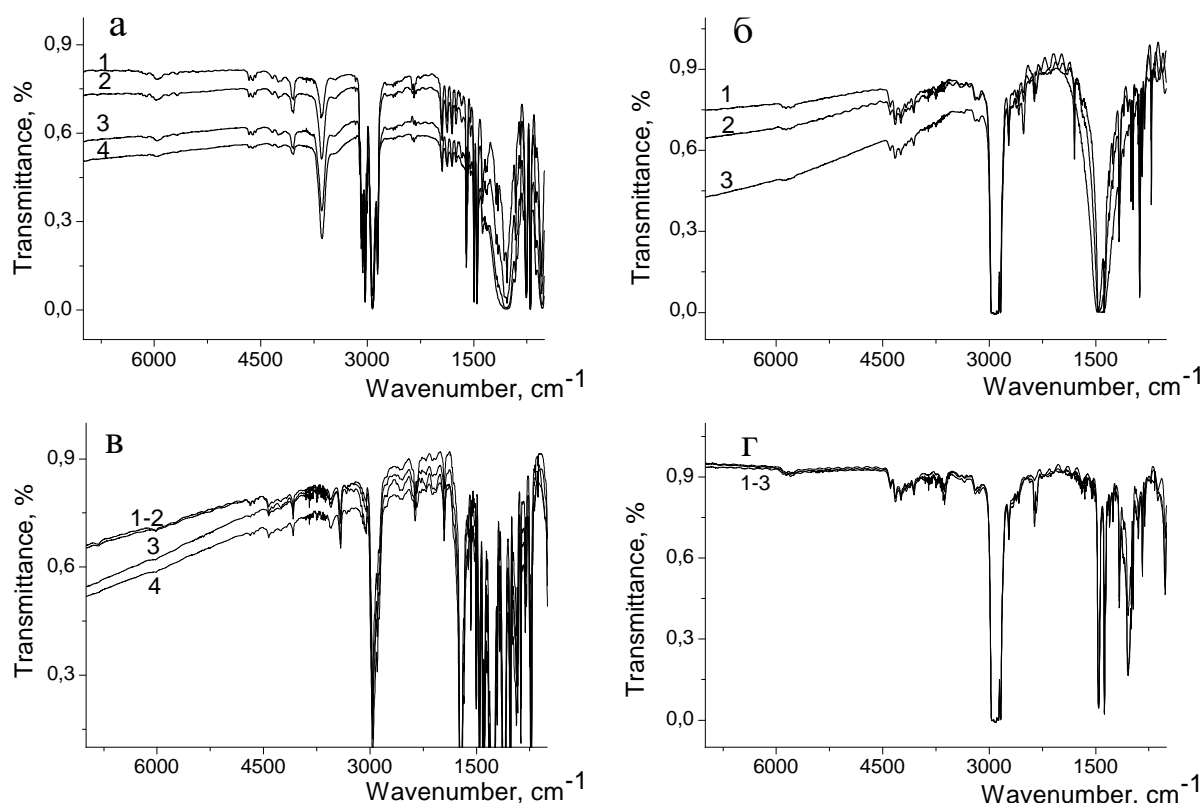


Рис. 1. Спектры пропускания для различных полимерных композитов в среднем ИК диапазоне: а – ПС–Mmt со степенью наполнения 10 (1); 20 (2); 30 (3) и 50% (4); б – ПП– CaCO_3 со степенью наполнения 10 (1); 20 (2) и 30% (3); в – ПБТ– ZnO со степенью наполнения 0 (1); 0,5 (2); 1 (3) и 2% (4); г – ПП–Del (Mmt) со степенью наполнения 10 (1); 4 (2) и 8% (3)

светопропускания в области высоких значений волнового числа при больших степенях наполнения (свыше 30%). В то же время светопропускание образцов во всем среднем ИК диапазоне пропорционально снижается с ростом концентрации наполнителя за счет рассеяния на частицах наполнителя. Обратная картина наблюдается для полосы поглощения на частоте $\sim 3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, характеризующей содержание Mmt в композите. Интенсивность этой полосы пропорционально увеличи-

вается с ростом степени наполнения образца. И тот и другой эффекты (рассеяние и поглощение), приводящие к снижению светопропускания, могут быть использованы для оценки степени наполнения композита. Следует, однако, отметить, что интенсивностью рассеяния для этих целей следует пользоваться с осторожностью, так как она является более сложной характеристикой по сравнению с величиной поглощения и зависит не только от коэффициента рассеяния, концентрации рассеивающих частиц, но также и от геометрии и ориентации рассеивающих частиц. Кроме того, вклад в рассеяние могут давать поры, кристаллические области в матрице и др.

Для частиц CaCO_3 в ПП–матрице (рис.1б) обнаружен более существенный спад светопропускания в области высоких частот уже при степенях наполнения 10–30% по сравнению с композитом ПС–Mmt (рис. 1а), однако средние размеры рассеивающих частиц все же расположены в ближнем ИК и видимом диапазонах. Для композита ПБТ–ZnO (рис.1в) наблюдается идентичная картина.

В композитах типа ПП–Mmt (Dellite) (рис.1г), ПП–тальк, ПП–Sep, ПКА–ZnO и ПКА–Mmt (Nanofill) практически не обнаружено заметных изменений в ИК спектрах образцов в среднем диапазоне. Во-первых, это обусловлено малой концентрацией вводимых наполнителей (до 10–12%) и их малыми размерами вследствие слабой агрегации, как это имеет место в случае Mmt, ZnO и Sep. Для композита ПП–тальк наблюдается едва заметный спад пропускания при высоких степенях наполнения (до 30%), что, по-видимому, обусловлено малыми размерами частиц талька в ПП–матрице.

Ближний ИК диапазон

Ближний ИК диапазон реже используется для спектрального анализа веществ, так как в нем проявляются не основные колебания, а преимущественно обертона и составные частоты. С другой стороны, в этой области легче изучать и моделировать процессы, протекающие в полимерных изделиях непосредственно при их получении и эксплуатации [13]. Дело в том, что при переходе от основного тона к 1-у обертому интенсивность полосы поглощения уменьшается приблизительно на порядок. Поэтому чтобы повысить существенно интенсивность обертоновых колебаний, спектроскописты увеличивают толщину образца до нескольких мм и даже см. В нашем случае толщина композиционных пленок составляла от 2 до 5 мм. В таких объемах вещества легче моделировать различные технологические стадии получения (синтез, кристаллизация и др.) или переработки (экструзия, ориентационное вытягивание и др.) конкретного полимерного изделия, что часто осуществляется на практике.

В ближней ИК области нам удалось записать спектры композитов с матрицей из ПП и ПКА, а в качестве наполнителей были использованы Mmt, Sep и Dis, имеющие различную геометрическую форму (пластинчатую, игольчатую, сферическую) (рис.2). Во всех рассмотренных случаях обнаружено заметное влияние концентрации частиц наполнителя (до 7–12%) на ИК спектр, заключающееся в снижении светопропускания за счет рассеяния на частицах наполнителя. Кроме того, для всех изученных композитов обнаружен значительный спад светопропускания в коротковолновой области, что свидетельствует о том, что средний размер

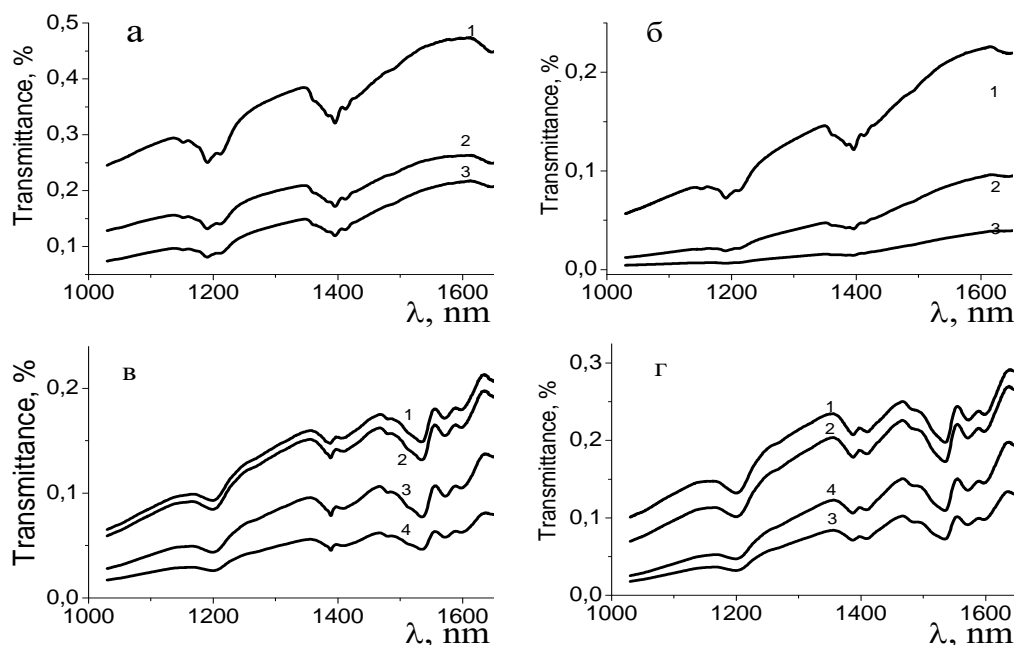


Рис. 2. Спектры пропускания полимерных композитов в ближнем ИК диапазоне для различных концентраций наполнителя: а – ПП-Del: 2 (1); 6 (2); 10% (3); б – ПП-Dis: 1 (1); 4 (2); 5% (3); в – ПКА-Sep: 1 (1); 4 (2); 6 (3); 8% (4); г – ПКА-Mmt: 4 (1); 6 (2); 7,5 (3); 10% (4)

указанных рассеивающих частиц лежит в ближней ИК или видимой областях спектра.

Заметное влияние на эффект рассеяния может оказывать не только концентрация рассеивающих частиц, но и геометрическая форма частиц и их ориентация по отношению к падающему свету [14]. Если сравнить влияние частиц сферической (рис.2б) и игольчатой формы (рис.2в) на ИК спектр пропускания при одной и той же концентрации наполнителя, то легко заметить, что частицы игольчатой формы оказывают меньшее влияние на спектр. Это можно объяснить тем, что частицы игольчатой формы имеют меньшее поперечное сечение к падающему свету по сравнению со сферами. Для Mmt с пластинчатой формой частиц (рис.2 а, г) также отмечено сильное влияние концентрации наполнителя на ИК спектр пропускания, которое, по-видимому, связано с тем, что плоскости пластинок Mmt расположены преимущественно в плоскости пленки

композита и тем самым имеет место большое поперечное сечение рассеяния.

Распределения рассеивающих частиц по размерам, рассчитанные из ИК спектров, представленных на рис.2, демонстрирует рис.3. Из этих данных следует, что средний размер агрегированных частиц Mmt и других изучаемых частиц лежит в ближнем ИК диапазоне. Однако размеры некоторых частиц простираются в средний ИК диапазон или, наоборот, в видимую область. Особенно много частиц своими размерами соответствуют видимому диапазону для случая игольчатого Sepiolite (рис.3в). В то же время некоторые частицы Mmt, особенно при высокой степени наполнения, своими размерами соответствуют среднему ИК диапазону, что согласуется с ранее представленными данными (рис.1а,г) и результатами работ [9–10]. Кроме того, следует отметить, что с ростом степени наполнения во всех анализируемых композитах происходит увеличение среднего размера частиц в результате их агрегации.

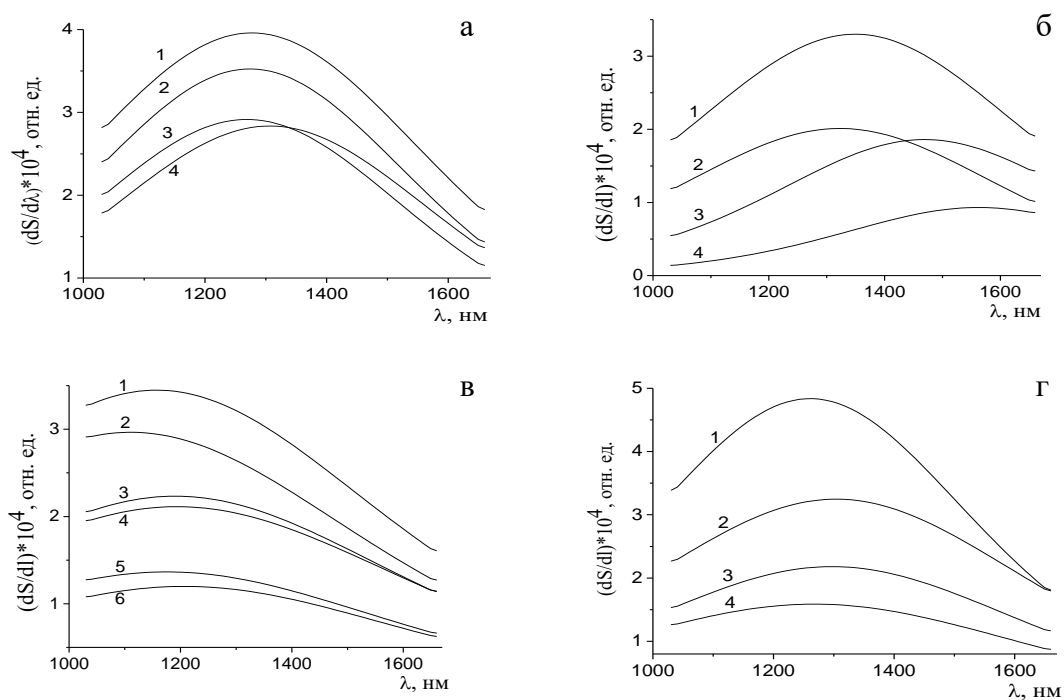


Рис. 3. Распределения частиц наполнителя по размерам для различных полимерных композитов в ближнем ИК диапазоне: а – композит ПП-Del со степенью наполнения 2 (1); 5 (2); 6 (3) и 8% (4); б – ПП-Dis со степенью наполнения: 1 (1); 3 (2); 4 (3) и 5% (4); в – ПКА-Sep со степенью наполнения 1 (1); 2 (2); 3 (3); 6 (4); 5 (5) и 7% (6); г – ПКА-Nanofill со степенью наполнения 5 (1); 8 (2); 12 (3); 7,5 (4)

Значительные средние размеры агрегированных частиц (1,0–1,3 мкм) могут быть обусловлены не только процессом агрегации исходных частиц, но и экранирующим влиянием, например, рассеяния кристаллических областей самой матрицы. Такими областями часто

выступают сферолиты, размеры которых при кристаллизации из расплава могут достигать нескольких микрон.

УФ и видимый диапазоны

Влияние различных неорганических наполнителей на спектр пропускания в УФ и видимом диапазонах иллюстрирует рис.4. Особенно сильное влияние на спектр пропускания во всем рассмотренном диапазоне длин волн оказывают частицы TiO_2 (рис.4в), Mmt (рис.4г) и CaCO_3 , а несколько меньшее – частицы оксида цинка (рис.4а) и Dis (рис.4б).

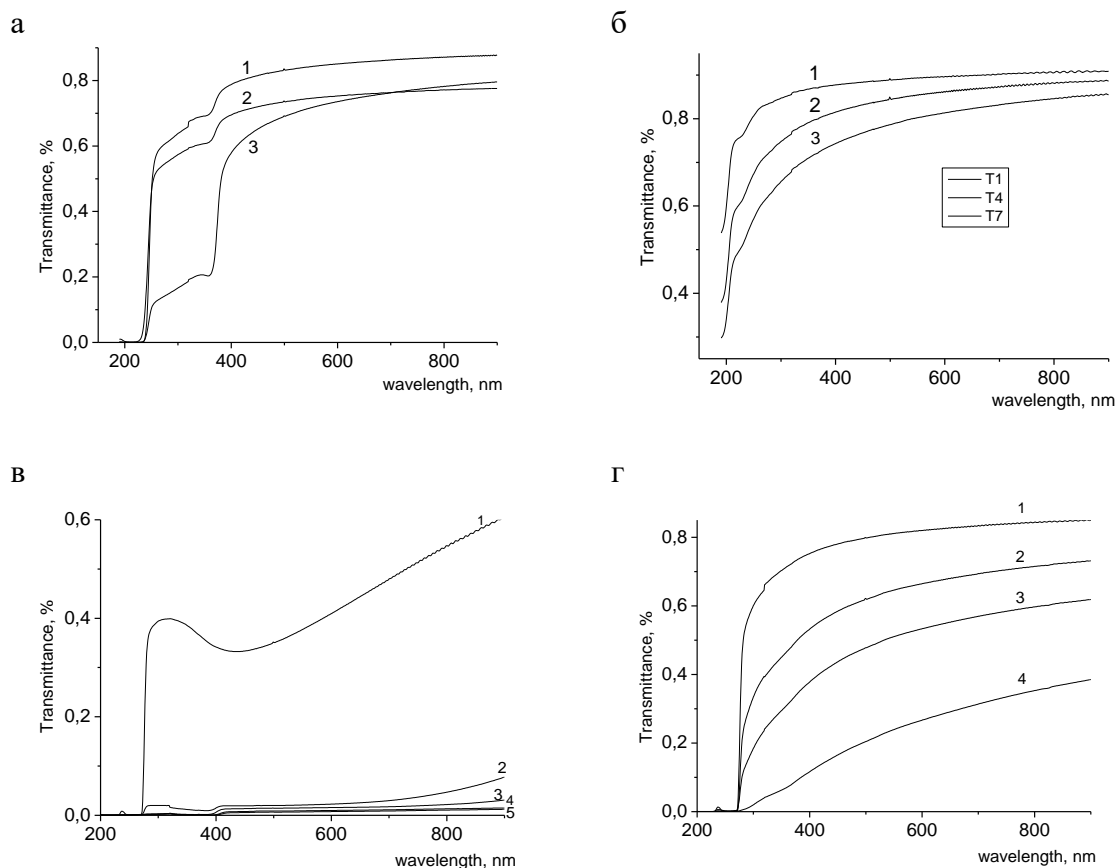


Рис.4. Спектры пропускания полимерных композитов в УФ и видимом диапазонах для различных концентраций наполнителя: а – ПММА-оксид цинка: 0,5 (1); 1 (2); 5% (3); б – ПП – Dis: 1 (1); 4 (2); 7% (3); в – ПС – оксид титана: 1 (1); 5 (2); 10 (3); 20 (4); 30% (5); г – ПС – монтмориллонит (Nanofil): 10 (1); 20 (2); 30 (3); 50% (4)

В других композитах, например ПП–тальк, вплоть до степени наполнения 30% наблюдалось слабое снижение светопропускания при сдвиге в УФ область. Для композитов с меньшей степенью наполнения (до 10%) и различной геометрией частиц, таких, как ПП–Sep, ПП–Dis, ПКА–Mmt, ПКА–ZnO, ПБТ–ZnO, также наблюдались слабые изменения в спектре. Обращает на себя внимание и факт существенного влияния на спектр полимерной матрицы во всем оптическом диапазоне частиц двуокиси титана. Только агрегацией частиц эти изменения в спектре объяснить нельзя. Не случайно, по-видимому, этот порошок используется

как краситель (титановые белила). Обнаруженные экспериментальные факты сильного влияния на оптические спектры частиц TiO_2 и CaCO_3 требуют дальнейших исследований.

Таким образом, методами оптической спектроскопии (УФ, видимый и ИК диапазоны) показано, что частицы наполнителя оказывают существенное влияние на спектр полимерной матрицы в результате рассеяния излучения на частицах наполнителя. Показано, что в результате агрегации наночастиц наполнителя их дифракционное (резонансное) рассеяние [10] может проявляться в оптическом диапазоне. Заметное влияние на рассеяние оказывает геометрия частиц, а также эффект рассеяния от частиц наполнителя может маскироваться рассеянием от кристаллических областей самой полимерной матрицы. Установлен факт сильного снижения пропускания света во всем оптическом диапазоне при использовании в качестве наполнителя наночастиц TiO_2 и CaCO_3 , которые, в свою очередь, часто применяются как красители. Полученные данные требуют дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2000. Т.42Б, №6. С.1081.
2. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2001. Т.43Б, №4. С.764.
3. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т.68, №5. С.31.
4. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2005. Т.47Б, №6. С.1066.
5. Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. // Патент РФ №2310188 от 05.10.2005.
6. Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. // Патент РФ №2301986 от 05.10.2005.
7. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Кузнецов А.Ю., Хижняк С.Д., Ананьева Т.А. // Журн. прикладной химии. 2006. Т.79, №6. С.1014.
8. Маланин М.Н., Moeller E., Пахомов П.М. // Журн. прикладной химии. 2007. Т.79, №6. С.983.
9. Хижняк С.Д., Воробьева К.О., Кудряшова Е.В. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13. С.75.
10. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn K.-J., Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. 2008. Т.50А (в печати).
11. Маккавеева Е.В., Перескокова Л.С., Преснова Т.В., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С.120.
12. Маланин М.Н., Овчинников М.М., Подгорный Г.Н., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13. С.148.
13. Пахомов П.М. Спектроскопия полимеров. Тверь, 1997.
14. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2008. Т.50Б (в печати).

УДК 621.763 : 537.634.2

А.Ю. Данилов, Н.О. Мамкина, Е.А. Базарева, Р.М. Гречишкин,
П.М. Пахомов

Тверской государственной университет

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Представлены результаты исследований, направленных на создание магнестрикционных и магнитоэлектрических композитных материалов на основе редкоземельных сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ и ферромагнитных сплавов Гейслера $Ni-Mn-Ga$. Описана методика получения композитов с пассивным (двухкомпонентные эпоксидные смолы) и активным (поливинилиденфторид) связующим.

Интерес к созданию композитов с использованием в качестве активного компонента магнестрикционных сплавов связан со стремлением к упрощению и удешевлению технологии их получения. Гранулированные композиты [1] (связность типа 0–3) из порошкового мелкодисперсного наполнителя со связующим (матрицей) из токонепроводящих полимеров позволяют значительно увеличивать рабочую частоту магнестрикционных элементов за счёт уменьшения вихревых токов. Кроме того, для различных микроэлектромеханических устройств необходимы также однонаправленные волокнистые композиты типа 1–3 с высокой жёсткостью и прочностью в направлении волокон и плоскотекстурированные слоистые (2–2) рабочие элементы, изотропные в плоскости, содержащей включения.

В настоящей работе предложена методика получения двух разновидностей композитных материалов на основе порошков магнестрикционных сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ [2–4] с пассивным (двухкомпонентные эпоксидные смолы) и активным (поливинилиденфторид) связующим. Композиты первого типа ориентированы на применение в качестве магнестрикционных элементов с расширенным рабочим диапазоном частот [5–10], в то время как композиты второго типа представляют собой искусственные магнитоэлектрические среды, перспективные для создания новых функциональных материалов [11–14].

ИСХОДНЫЕ СПЛАВЫ И МЕТОДИКА

Используемый сплав $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ получался методом индукционной плавки в атмосфере аргона. В качестве исходных материалов выбрали чистые металлы: диспрозий марки ДИМ-1, тербий ТБМ-1 и железо электротехническое рафинированное марки 015ЖРЮ. Режим плавки – форсированный, сразу после расплавления шихты расплав заливали в металлический кокиль. Полученный слиток зачищали. Последующая

направленная кристаллизация проводилась по методу Бриджмена в атмосфере аргона. Полученные заготовки отжигались при температуре $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч.

Исследования структуры и фазового состава методами металлографического, химического и рентгенофазового анализов показали, что после отжига содержание основной магнитоотрицательной фазы Лавеса составляет $\sim 90\%$. Использование метода Бриджмена с последующим отжигом позволило получить практически однофазный сплав $\text{Tb}_{0,27}\text{Dy}_{0,73}\text{Fe}_2$ со столбчатой структурой и с достаточно высокими магнитоотрицательными деформациями. Дополнительный контроль однородности и фазового состава сплава проводился с помощью анализа доменной структуры, выявляемой методом магнитных индикаторных плёнок [15] (рис. 1).

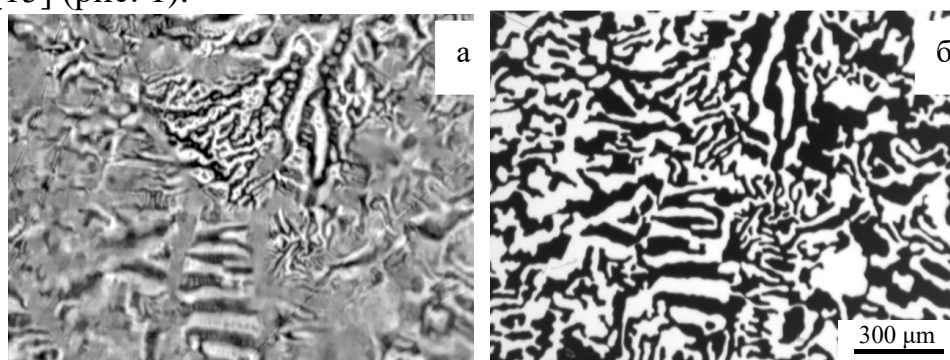


Рис. 1. Доменная структура одного и того же поля зрения исходного электролитически отполированного сплава $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$, выявленная с помощью планарной (а) и одноосной (б) магнитооптической индикаторной плёнки

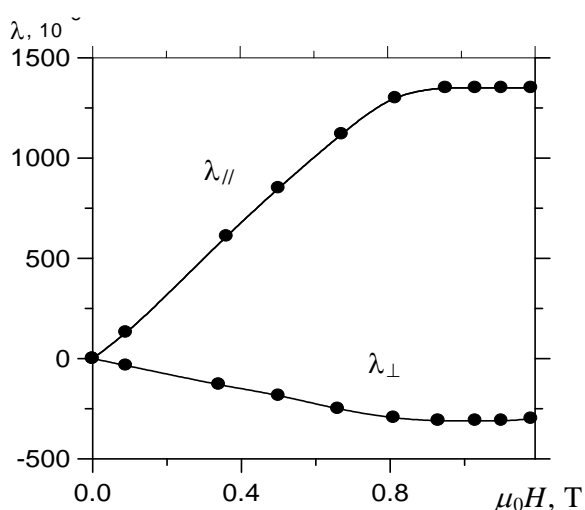


Рис. 2. Полевые зависимости продольной ($\lambda_{//}$) и поперечной (λ_{\perp}) магнитоотрицательности исходного сплава $\text{Tb}_{0,27}\text{Dy}_{0,73}\text{Fe}_2$, полученного методом направленной кристаллизации

Измерения магнитоотрицательности в магнитных полях до 1,2 Т проводились при комнатной температуре тензометрическим методом с использованием тензодатчиков ФНМ-1-300. Установка позволяла проводить измерения как продольной (внешнее магнитное поле приложено вдоль оси тензодатчика) так и поперечной магнитоотрицательности (поле перпендикулярно оси датчика).

На рис. 2 показаны полевые зависимости продольной $\lambda_{//}(H)$ и поперечной $\lambda_{\perp}(H)$ магнитоотрицательности. Как видно из графика, обе кривые выходят на насыщение при $\mu_0 H \geq 0,8$ Т. Максимальное значение продольной магнитоотрицательности $\lambda_{//}(H) = 1300 \times 10^{-6}$ до-

стигается в относительно сильных магнитных полях $\mu_0 H \sim 1 \text{ Т}$. В рабочем интервале полей магнитострикционная восприимчивость $d\lambda_{ij}/d(\mu_0 H)$ сравнительно невелика ($\sim 170 \times 10^{-4} \text{ Т}^{-1}$).

ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ С ПАССИВНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

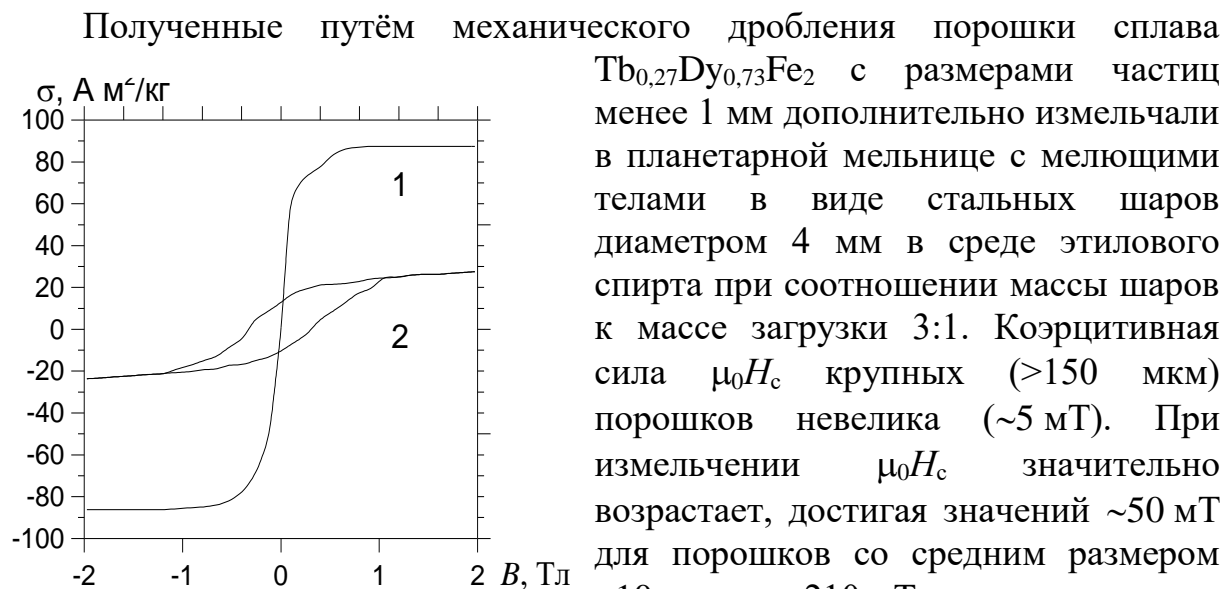


Рис. 3. Петли гистерезиса порошка $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$ крупностью 150–180 мкм (кривая 1) и $<1 \text{ мкм}$ (2)

Большие значения коэрцитивной силы препятствуют использованию порошков в магнитострикционных преобразователях, поэтому опыты по получению композитов проводились со сравнительно крупными порошковыми фракциями 50–75 мкм. Морфология частиц показана на рис. 4.

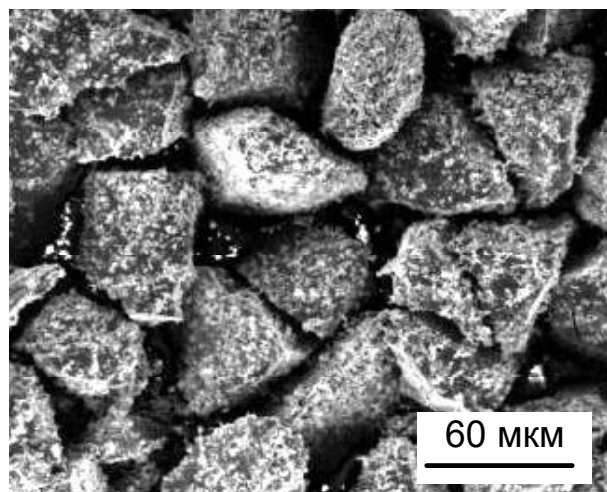


Рис. 4. Морфология частиц $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$, полученных механическим измельчением. Средний линейный размер 60 мкм

Образцы композитов с различным содержанием наполнителя приготавливались путём смешивания необходимого количества подготовленной фракции (50–75 мкм) порошка $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$ с эпоксидным связующим. Приготовленная смесь помещалась в бронзовую прессформу и подвергалась вакуумному обезгаживанию в течение 30 мин для удаления пузырьков воздуха. Для магнитной ориентации (текстурирования)

порошка применялась магнитная система на основе постоянных магнитов из сплава Nd-Fe-B, создающая в рабочем объёме прессформы поле 0,15–0,2 Т. Для разжижения эпоксидной смеси применялся чистый ацетон. Прессование заготовки при давлении около 10 МПа проводилось в направлении, перпендикулярном оси текстуры. Полимеризация эпоксидного связующего осуществлялась при температуре 70 °С в течение трёх часов.

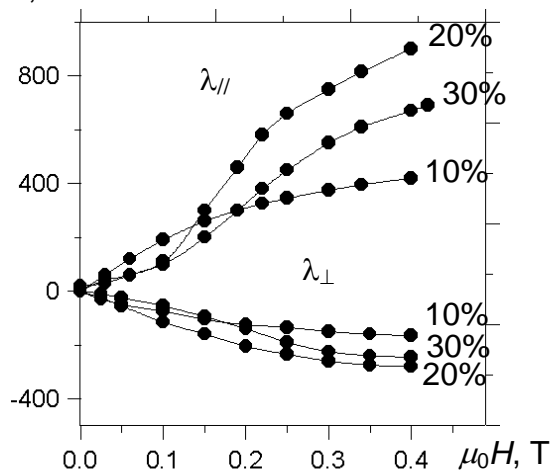


Рис. 5. Полевые зависимости продольной ($\lambda_{//}$) и поперечной (λ_{\perp}) магнитострикции текстурированных порошковых композитов $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$ с объёмным содержанием наполнителя 10, 20 и 30 %

направлении, перпендикулярном оси текстуры. Полимеризация эпоксидного связующего осуществлялась при температуре 70 °С в течение трёх часов.

Измерения магнитострикции полученных образцов выявили наличие насыщения $\lambda_{//}$ при объёмном содержании наполнителя ~20–25% (рис. 5). При металлографическом исследовании микроструктуры композитов с небольшими (менее 30%) степенями заполнения наблюдаются цепочки частиц, образовавшихся в результате магнитного текстурирования. Образование таких цепочек следует считать благоприятным фактором, облегчающим процесс намагничивания за счёт локальных изменений анизотропии формы (снижении коэффициентов размагничивания вдоль длины цепочек) в дополнение к анизотропии, обусловленной ориентированием кристаллографических осей лёгкого намагничивания вдоль оси текстуры.

В целом характер зависимости $\lambda_{//}$ от коэффициента заполнения сложным образом зависит от ряда факторов. К их числу относятся, в частности, значения модулей Юнга компонент композита, разности коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя, а также разность между рабочей температурой и температурой, при которой проводилась полимеризация связующего.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в индуцировании электрической поляризации в материале во внешнем магнитном поле или в появлении намагниченности во внешнем магнитном поле [16]:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j, \quad \mu_0 M_i = \alpha_{ji} E_j,$$

где P_i – электрическая поляризация, M_i – намагниченность, E_j и H_j – электрическое и магнитное поля, α – МЭ коэффициент. В системе единиц СИ α имеет размерность $c \cdot m^{-1}$. В литературе получил также распространение коэффициент магнитоэлектрического напряжения $\alpha_E = E \cdot H^{-1}$, имеющий размерность $(V \cdot m^{-1}) / (A \cdot m^{-1})$.

В ряде работ (см., например, [17–20]) описаны различные варианты реализации магнитоэлектрического эффекта в композитных структурах, состоящих из магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов. Наиболее высокие МЭ коэффициенты получены в слоистых композитах типа (2-2) с использованием тонких пластин, вырезанных из массивных поликристаллических и монокристаллических заготовок [17–20]. Ниже описываются результаты опытов по получению МЭ гранулированных композитов по более простой технологии с использованием порошков магнитострикционного сплава $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$, пьезоэлектрика цирконата-титаната свинца (ЦТС) и поливинилиденфторида (ПВДФ).

ПВДФ выпускается под торговым названием «фторлон-2» или «фторопласт-2». К его зарубежным аналогам по свойствам и применению относятся марки фирмы «Elf Atofina–Kynar» (например, Kynar-5200) и фирмы «Solvay–Solef» (например, Solef-11010). ПВДФ кристаллизуется с образованием трех кристаллических форм β , α и γ . Полимер, охлажденный при атмосферном давлении после экструзии из расплава, кристаллизуется с образованием кристаллической α -формы (сферолиты размером до 400 нм) или γ -формы (более мелкие сферолиты размером до 100 нм). Сферолиты имеют типичную звездообразную структуру, в них есть как кристаллические, так и аморфные области, причем кристаллические образования имеют вид пластин – ламелей, толщина которых составляет 10–20 нм, что в 100 раз меньше длины макромолекул.

Сополимеры винилиденфторида (ВДФ) с трифторэтиленом (ТрФЭ) $[-CH_2-CF_2-]_n-[-CHF-CF_2-]_m$ получают радикальной полимеризацией. Звенья ВДФ случайно располагаются в сополимере, однако кристаллизация приводит к образованию полярных кристаллов, строение которых изоморфно β -кристаллам в ПВДФ. Кристаллизация такого типа происходит только в тех случаях, когда в сополимере содержится 37–91% (мол.) ВДФ. Получающиеся при этом сополимеры являются сегнетоэлектриками.

Трёхфазный композит $(ЦТС_{1-x}RFe_2x)_{0,7}ПВДФ_{0,3}$ изготавливался из смеси порошков цирконата-титаната свинца крупностью ~ 5 мкм, $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$ (RFe2) ~ 60 мкм и ПВДФ. Из подготовленной смеси методом горячего прессования под давлением ~ 10 МПа при температуре $190^\circ C$ формовались цилиндрические брикеты диаметром 12 мм, из которых вырезались дисковидные образцы толщиной 0,8 мм, на которые наносились измерительные электроды из серебряной пасты. Образцы поляризовались в поле 5 кВ mm^{-1} при температуре $70^\circ C$ в направлении, перпендикулярном плоскости. Постоянное поле смещения создавалось с помощью электромагнита. Для измерения коэффициента α_E на образец дополнительно к постоянному полю воздействовали небольшим (~ 0.5 мТ) переменным полем на частоте 90 Гц. Значение выходного напряжения с

учёт толщины образца даёт значение поля E , необходимое для вычисления α_E .

На рис. 6 представлены зависимости коэффициента магнитоэлектрического напряжения α_E от поля смещения и от состава трёхфазного композита $(\text{ЦТС}_{1-x}\text{RFe}_2)_0,7\text{ПВДФ}_{0,3}$.

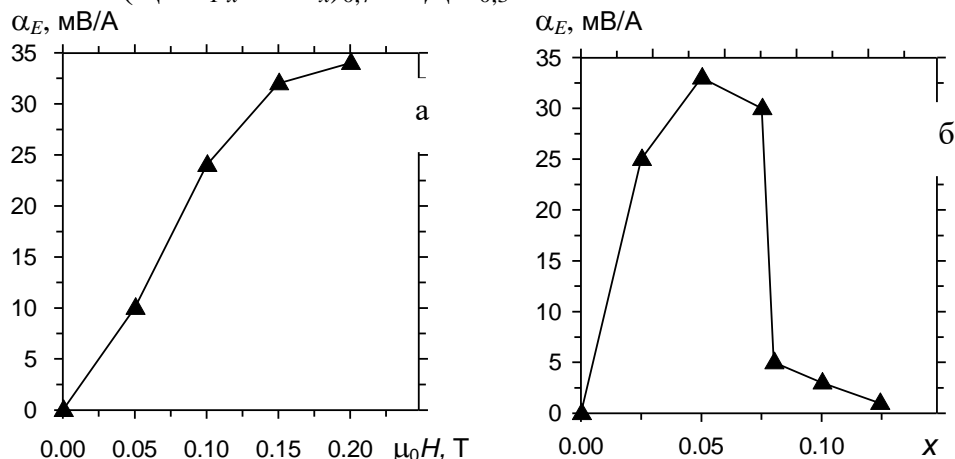


Рис. 6. Зависимость коэффициента магнитоэлектрического напряжения α_E от поля смещения для образца $(\text{ЦТС}_{0,95}\text{RFe}_{2,0,05})_{0,7}\text{ПВДФ}_{0,3}$ (а) и от состава трёхфазного композита $(\text{ЦТС}_{1-x}\text{RFe}_{2,x})_{0,7}\text{ПВДФ}_{0,3}$ (б)

Из рис. 6а видно, что α_E является нелинейной функцией поля смещения, стремящейся к насыщению в полях $>0,25$ Т, что объясняется нелинейной зависимостью продольной магнитострикции от внешнего поля. При увеличении содержания порошка $\text{Tb}_{0,27}\text{Dy}_{0,73}\text{Fe}_2$ при фиксированном значении относительного объёма ПВДФ коэффициент α_E сначала увеличивается, а затем круто спадает к практически нулевому значению при концентрации $x > 0,075$ (рис. 6б). Возрастание α_E при увеличении содержания $\text{Tb}_{0,27}\text{Dy}_{0,73}\text{Fe}_2$ естественным образом объясняется возрастанием обусловленных магнитострикцией механических напряжений в композите. Эти напряжения продолжают возрастать и при $x > 0,075$, однако выходной пьезоэлектрический сигнал резко спадает из-за наступления порога перколяции для электропроводящих частиц $\text{Tb}_{0,27}\text{Dy}_{0,73}\text{Fe}_2$ в диэлектрической среде ЦТС+ПВДФ. Максимальное значение α_E составило около $35 \text{ мВ} \cdot \text{А}^{-1}$. Это значение меньше, чем для слоистых композитов, описанных в литературе, но оно много больше, чем в естественных магнитоэлектриках и вполне достаточно для многих применений. Достоинствами трёхфазного композита является простота его получения и возможность изготовления сложных форм, в частности, гибких листов. Улучшение свойств может быть достигнуто при оптимизации состава композита и повышении однородности распределения $\text{Tb}_{0,27}\text{Dy}_{0,73}\text{Fe}_2$ в материале, что увеличит перколяционный порог.

Продемонстрированы возможности получения достаточно высоких магнитострикционных и магнитоэлектрических параметров гранулирован-

НЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ СПЛАВА С ГИГАНТСКОЙ МАГНИТОСТРИКЦИЕЙ ВИДА $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$. Магнитное текстурирование существенно повышает магнитострикцию порошковых брикетов, приближая их к свойствам волокнистых композитов со связностью типа (1–3). К достоинствам гранулированных композитов относятся повышение рабочего диапазона частот, технологичность производства, высокие механические свойства, температурная стабильность, возможность получения изделий сложной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сендецки Дж. Механика композиционных материалов. М., 1978.
2. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. М., 1980.
3. Jiles D.C. // *J. Phys. D., Appl. Phys.* 1994. V. 27. P. 1–11.
4. Clark A.E. // *Ferromagnetic Materials / Wohlfarth E.P. (Ed.). Amsterdam, 1980. V. 1. P. 531.*
5. Or S.W., Yung C.S., Lo C.Y. // *IEEE Trans. Magn.* 2006. V.42(1). P.47-50.
6. Sandlund L., Fahlander M., Cedell T., Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M. // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 5656–5658.
7. Hudson J., Busbridge S.C., Piercy A.R. // *Sensors & Actuators.* 2000. V. 81. P. 294–296.
8. Ruiz de Angulo L., Abell J.S., Harris I.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 157–158. P. 508–509.
9. Duenas T.A., Carman G.P. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87(9). P. 4696–4701.
10. Herbst J., Capehart T., Pinkerton F. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70(22). P. 3041–3044.
11. Quandt E., Stein S., Wuttig M. // *IEEE Trans. Magn.* 2005. V. 41. P. 3667–3669.
12. Ueno T., Higuchi T. // *IEEE Trans. Magn.* 2005. V. 41. P. 3670–3672.
13. Vopsaroiu M., Blackburn J., Cain M.G. // *J. Phys. D.* 2007. V. 40. P. 5027–5033.
14. Dong S., Zhai J., Xing Z., Li J.-F., Viehland D. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 881E. P. C6.7.1.
15. Grechishkin R., Chigirinsky S., Gusev M., Cugat O., Dempsey N. Magnetic imaging films // *Azzerboni B. et al. (Ed.). Magnetic Nanostructures in Modern Technology. Springer, 2007. P. 195–224.*
16. Fiebig M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V.38. P. R123–R152.
17. Mori K., Wuttig M. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P.100–101.
18. Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Ostashchenko A.Y. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272–276. P.2064–2066.
19. Shi Z., Nan C.-W., Zhang J., Ma J., Li J.F. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2007. V. 966. P. T03–28.
20. Jia Y., Or S.W., Chan H.L.W., Zhao X., Luo H. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 242902.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО 0–3 КОМПОЗИТА

Для пьезоэлектрического композита со связанностью 0–3 типа были получены теоретические значения диэлектрической постоянной по формуле Кернера, которая учитывает взаимодействие между частицами полимера и керамики. Показано, что эта модель дает наилучшее согласие между экспериментальными данными и теоретическими моделями, предложенными ранее.

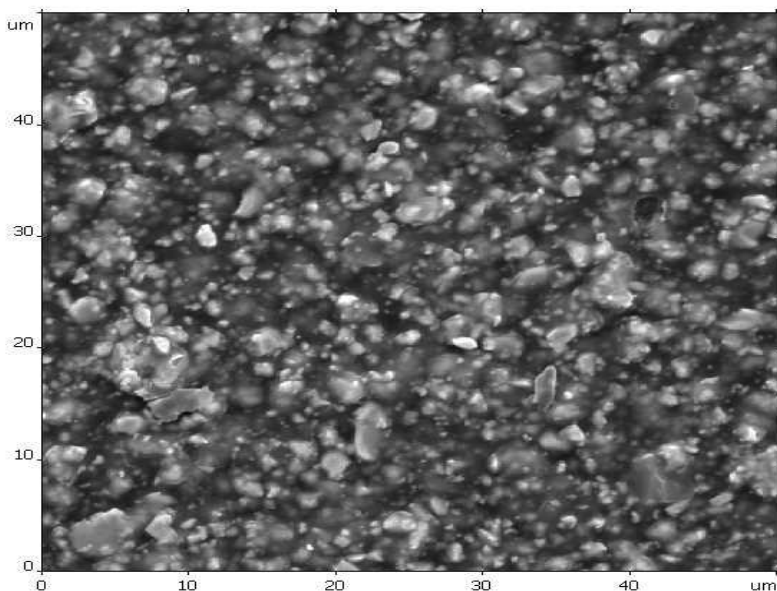
В данной работе рассмотрим композиционные материалы, состоящие из матрицы-полимера (фаза 1) и наполнителя-керамики (фаза 2), считая, что фаза 2 распределена в фазе 1 со связанностью 0–3 типа. Диэлектрические свойства таких композитов определяются диэлектрическими свойствами каждой составляющей фазы и процентным содержанием наполнителя в полимере, так называемой объемной фракцией наполнителя. В последние годы большое внимание в печати уделяется теоретическому и экспериментальному определению диэлектрических свойств таких систем.

В нашей работе проведены исследования композиционного материала на основе термостойкого ароматического пленкообразующего полиамида Армос с сегнетоэлектрическим наполнителем ниобатом-цирконатом-титанатом свинца (НЦТС-1) со связанностью 0–3 типа. Образцы представляли собой пленки толщиной 10–40 мкм. Диэлектрическая проницаемость исходного сополиамида равна 3,75, относительная диэлектрическая проницаемость сегнетокерамики $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ не менее 3000 (для поляризованной керамики).

В работе [1] приведены экспериментальные значения диэлектрической проницаемости для пленок этого композита, содержащих 21, 40, 30, 52 и 60 % объемного наполнения НЦТС-1. В работе [2] были предложены уравнения Максвелла–Гарнетта и Бруггемана для расчета диэлектрической постоянной композиционного материала Армос+НЦТС. Было показано, что при малых значениях концентрации керамики в композите экспериментальные значения лежат между точками распределений, рассчитанных по формулам Бруггемана и Максвелла–Гарнетта. При увеличении процентного содержания керамики в композите расхождение увеличивается в 1,5–2 раза. Эти формулы позволяют получить точные значения для диэлектрической постоянной композита, считая, что частицы наполнителя имеют сферическую форму. На основании этого результата было высказано предположение, что частицы керамики имеют не сферическую, а произвольную форму и что

при увеличении числа частиц керамики в полимере возникают одномерные агломератные образования, взаимодействующие между собой, и предложенные модели применять нельзя. Чтобы проверить правильность предположений, для образцов был проведен микроструктурный анализ.

Микрофотографии композитных материалов были получены на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-520» (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для просмотра использовалась стандартная процедура приготовления: на образцы методом ионно-плазменного напыления (прибор «Eiko IB 3», Япония) наносилась тонкая пленка золота (10 нм). Данные электронной микроскопии были обработаны с помощью программного обеспечения «ФемтоСкан Онлайн». На рисунке представлено изображение композита с 21% содержанием керамики. Размер изображения 50x50 мкм. Размер включений 0,3–2,0 мкм.



Изображение композита с 21 % содержанием керамики

Как показал микроструктурный анализ, керамические частицы на всех микрофотографиях имеют неправильную форму, далекую от сферической. В основном с увеличением содержания керамики в композите растут максимальный размер и плотность включений в образце. Следовательно, модели, предложенные в работе [2], не применимы для наших образцов.

В работе [3] для расчета диэлектрической постоянной пьезоэлектрического 0–3 композита была предложена формула Кернера. На основании модели FEM была высказана гипотеза о существовании взаимодействия между частицами керамики и матрицы. Чем больше процент содержания наполнителя, тем сильнее это взаимодействие. Кроме того, предполагалось, что диэлектрические константы керамики и полимера связаны соотношением $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$. С учетом этого была получена формула для расчета диэлектрической константы композита

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 v_1 + \varepsilon_2 v_2 \left[3\varepsilon_1 / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) \right] \left[1 + 3v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) \right]}{v_1 + v_2 (3\varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) \left[1 + 3v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) \right]}$$

где ε – диэлектрическая проницаемость композита, ε_1 – диэлектрическая проницаемость фазы 1, ε_2 – диэлектрическая проницаемость фазы 2, v_1 – процентное содержание фазы 1 в композите, v_2 – процентное содержание фазы 2 в композите.

Используем эту формулу для наших композитов. Результаты представлены в таблице.

Зависимость диэлектрической проницаемости от состава композита

Образец	Содержание порошка НЦТС-1, % об.	Толщина образца, мкм	Диэлектрическая проницаемость ε	
			теор.	экспер.
НЦТС-1		740	2980	-
Армос	0	10	4.0	-
Армос	21	13	8.6	8.8
Армос	40	22	11.4	12.9
Армос	52	32	17.5	18.3
Армос	60	43	19.9	21.7

Как видно, экспериментальные и теоретические значения диэлектрической проницаемости находятся в хорошем согласии. Это позволяет предположить, что и в нашем случае между частицами матрицы и керамики существует взаимодействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платонова И.В., Горшков С.Н., Тараскин С.А. и др. // Научные технологии. 2004. Т.5, №1. С.9.
2. Платонова И.В. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып.12. С.85.
3. Jayasunders N., Smith B.V. // J. Appl. Phys. 1993.V.73, N.5. P. 2464.

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

А.Л. Тренисова, И.В. Аношкин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

Последнее время широкое применение находят новые композиционные материалы – нанокомпозиты [1–3]. Улучшение эксплуатационных характеристик – повышенные значения модуля упругости, теплостойкости, электропроводности [4–7] – создает предпосылки для дальнейшего использования нанокомпозитов полимер–углеродные нанотрубки в качестве конструкционных материалов. Эффект усиления или модификации достигается при низких степенях наполнения, т.е. при незначительном увеличении плотности системы в целом. Нанокомпозиты на основе различных видов углеродных нанотрубок, в частности однослойных и многослойных, и полимерной матрицы представляют интерес как с научной точки зрения, так и с позиции их потенциального применения в различных областях современной техники [8; 9].

Нанокомпозиционным материалам предсказывают большое будущее. Изучение их свойств является необходимым для установления технологических параметров переработки. Наибольшим эффектом являлось бы снижение себестоимости продукта при его изготовлении из наноматериалов. В любом случае выявление новых положительных эффектов при наполнении полимера наночастицами принесет улучшение качества изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе эпоксидианового олигомера, отвердителя и углеродных нанотрубок. В качестве основы исследуемых систем была выбрана эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), молекулярная масса M_n 390, M_w/M_n 1,10, содержание эпоксидных групп 21%, содержание гидроксильных групп не более 1,7 %, динамическая вязкость при 25⁰С – 18,4 Па*с, плотность 1,13 кг/м³, содержание летучих не более 1 %.

В качестве отвердителя использовался 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС), который представляет собой слегка окрашенное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спиртах, ацетоне, разбавленных кислотах, плохо растворимо в воде. Температура плавления 174⁰С, содержание азота 10±0,2%.

В настоящей работе отвердитель использовался в количестве 30 м.ч. на 70 м.ч. эпоксидного олигомера, что соответствует стехиометрическому

соотношению. В качестве наполнителя использовали углеродные нановолокна с диаметром 20–100 нм, $S_{уд}$ около 100 м²/г. Процесс отверждения исследовали с помощью крутильного маятника МК-3. Маятник предназначен для измерения динамического модуля сдвига (G') и тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) пластмасс. Измерения G' и $tg\delta$ осуществляли в интервале температур от 60°С до 200°С. Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца. Для определения температуры стеклования использовался также термомеханический метод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Композиционные материалы, включающие в состав углеродные нанотрубки, часто демонстрируют интересные физико-механические свойства уже при малых концентрациях наполнителя (до 1% масс.), что выгодно отличает материалы этого типа от «традиционных» композиционных материалов. Однако несмотря на малое содержание наполнителя, у таких систем наблюдаются улучшение термостабильности, повышение прочности, упругости, улучшение ряда других свойств [10].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминдифенилсульфона. Исследовали влияние нанотрубок на температуру стеклования связующего методами ДМА (рис.1 и 2) и термомеханическим методом (рис.3).

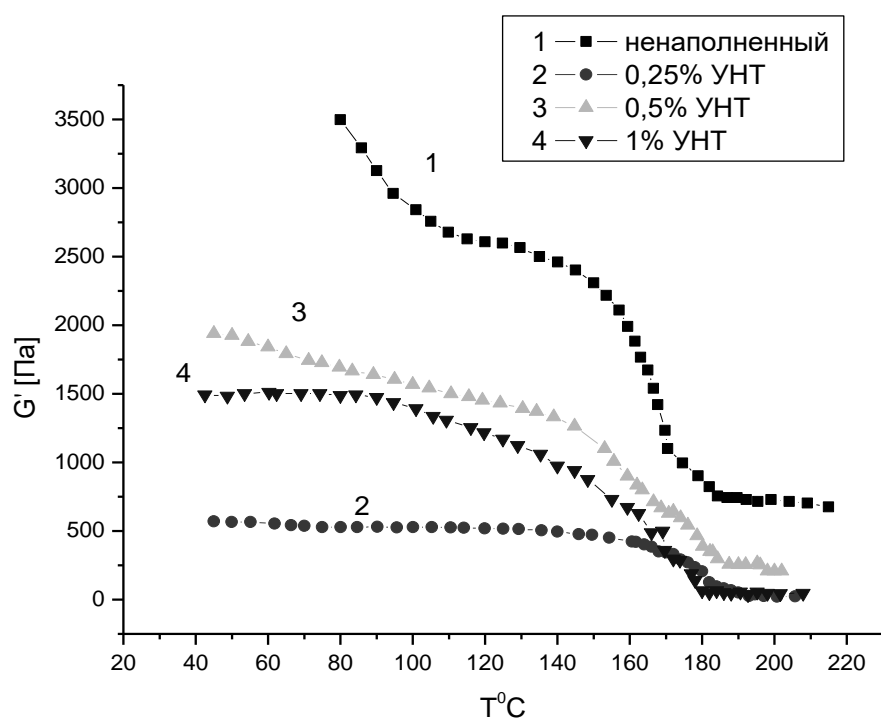


Рис.1. Сравнение зависимостей модулей упругости от температуры при различном содержании наполнителя

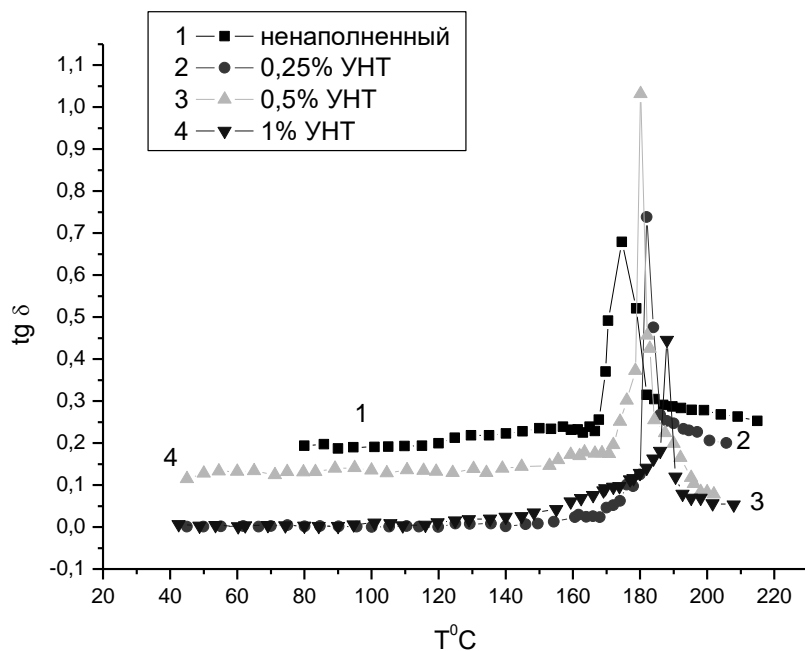


Рис.2. Сравнение зависимостей тангенса угла механических потерь от температуры при различном содержании наполнителя

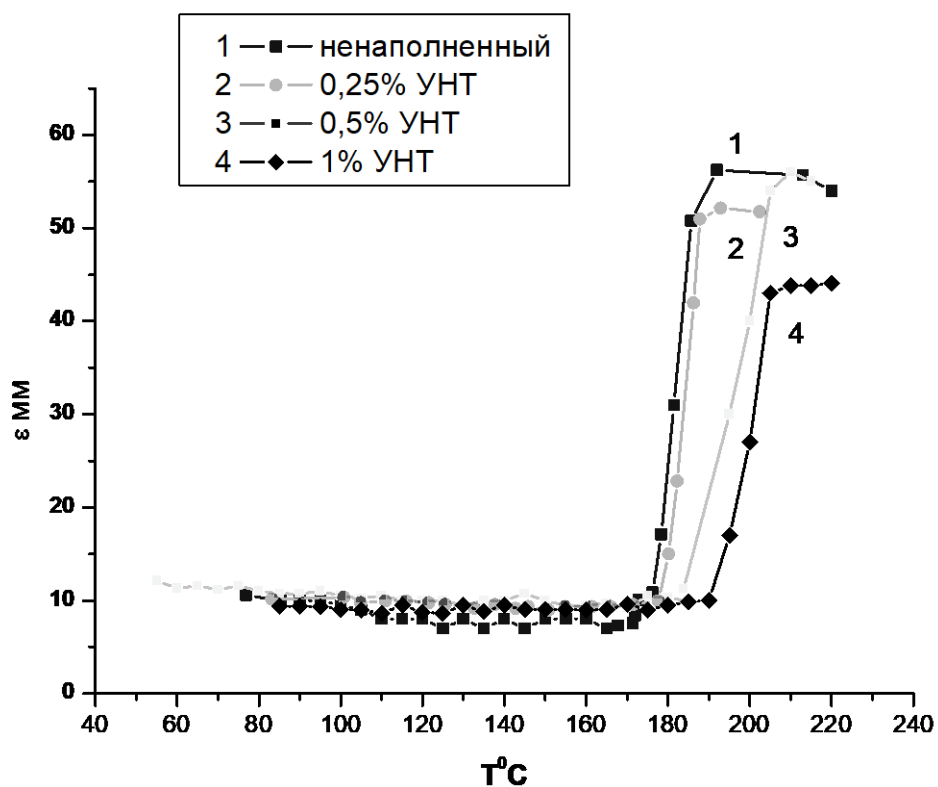


Рис.3. Сравнение зависимостей деформации образцов с различным содержанием УНТ от температуры

Наполнитель вводился в количестве 0,25, 0,5 и 1 масс.%. Введение наполнителя свыше 2% представлялось нецелесообразным из-за значительного повышения вязкости. Сравнительная характеристика данных, полученных независимыми методами, представлена в таблице.

Сравнительная таблица $T_{ст}$, определённых независимыми методами

	$T_{ст}$ по ДМА, $^{\circ}\text{C}$	$T_{ст}$ по Хепплеру, $^{\circ}\text{C}$
ЭД-20 + ДАДФС	175	175
ЭД-20 + ДАДФС + 0,25% УНТ	178	179
ЭД-20 + ДАДФС + 0,5% УНТ	180	181
ЭД-20 + ДАДФС + 1% УНТ	187	191

Как видно из рисунков, с увеличением количества наполнителя $T_{ст}$ несколько возрастает. Это свидетельствует о том, что введение углеродных нанотрубок повышает теплостойкость эпоксидного полимера. Однако повышение температуры стеклования существенно ниже, чем по данным, приведенным в работе [10]. Из этого можно сделать вывод о том, что распределение нановолокон в эпоксидном полимере является недостаточно однородным и желательно использовать дополнительные методы воздействия на систему, чтобы получить лучшее распределение наполнителя.

Для лучшего связывания с полимерной матрицей и распределения наполнителя прибегли к карбоксилированию нановолокон, а также подвергали композицию до отверждения ультразвуковому воздействию, в результате чего распределение наполнителя увеличилось на несколько порядков, что было определено путем оптической микроскопии. На рис. 4 представлены данные влияния карбоксилированных нановолокон на температуру стеклования.

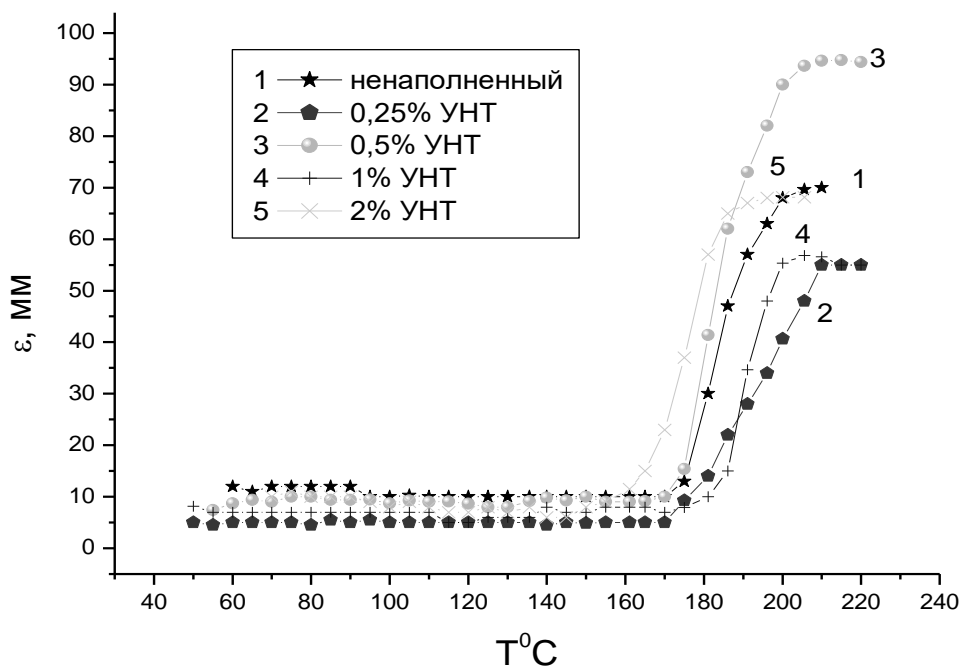


Рис. 4 Сравнение зависимостей деформации образцов с различным содержанием карбоксилированных УНТ от температуры

Таким образом, в работе было показано, что введение углеродных нанотрубок в эпоксидный полимер приводит к повышению теплостойкости материала, обработка нанокомпозита способствует более равномерному распределению наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Edelstein A.S., Cammarata R.C. (ed). Nanomaterials: Synthesis, properties and applications. Bristol, 1998.
2. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
3. Reneker D.H., Chun I. // Nanotechnology. 1996. V. 7. P. 216.
4. Jia Z., Wang Z., Xu C., Lang J. // Materials Science and Engineering. 1999. V. A271. P. 395.
5. Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T. // Appl. Physics Letters. 2000. V. 76, N 20, P. 2868.
6. Fisher F.T., Brinson L.C. Viscoelasticity and physical aging of carbon nanotube reinforced polymers.
7. Franklanda S.J.V., Harikb V.M., Odegarda G.M., Brennerc D.W., Gatesd T.S. The stress–strain behavior of polymer–nanotube composites from molecular dynamics simulation.
8. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego, 1998.
9. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London, 1998.
10. Jiang Zhu, JongDae Kim, Haiqing Peng, Jonh L. Margrave, Valery N. Khabushesku. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization.

УДК 691.175.2+52-334.7+539.3+543.42

А.С. Баланев, Е.С. Цобкалло, А.А. Михалчан

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИПРОПИЛЕН-ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Получен композиционный материал на основе полипропиленовой матрицы и наполнителя – технического углерода. Исследованы структурные, механические и электрические характеристики композиционного материала в зависимости от массовой доли наполнителя, выявлен пороговый характер изменения этих характеристик.

Наполненные электропроводящие полимеры – это довольно обширный класс композиционных материалов, все более широко используемый во многих областях – от текстильной промышленности до электротехники и электроники. Электрическая проводимость данных композитов обусловлена введением в полимерную матрицу проводящих наполнителей: технического углерода, графита, углеграфитовых волокон, порошков металлов [1]. Полимер в такой структуре играет роль связующего, обеспечивая механическую прочность материала, определяя его физико-химические свойства. В качестве полимерной матрицы часто выбираются термопласты из-за простоты и экологичности их переработки. Полипропилен – один из самых распространенных термопластов, и при этом он отличается от других термопластов высокой степенью кристалличности [2]. Композиты на основе пары полипропилен-технический углерод могут иметь высокие электрические [3; 4] и механические [5] характеристики при относительно низкой стоимости и представляют несомненный интерес для исследования, однако несмотря на это, работ по их изучению мало.

Цель данной работы – получение и исследование структурных, механических и электрических свойств композиционного материала на основе полимерной матрицы из полипропилена с различными значениями процентного содержания технического углерода в качестве дисперсного наполнителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались полученные нами блочные образцы полипропилена с различной степенью наполнения техническим углеродом. В качестве матрицы был использован изотактический полипропилен Бален марки 01270 в гранулах. Наполнителем служил технический углерод марки П-805Э, обладающий электропроводящими свойствами. Степень наполнения техническим углеродом (К) в работе составляла: 0, 5, 10 и 20%

(здесь и далее указана доля наполнителя в процентах от массы полимера). Удельное электрическое сопротивление технического углерода, измеренное нами по четырехконтактной методике с использованием ячейки, описанной в [6], составляло $3,7 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Приготовление образцов композиционного материала осуществлялось в несколько этапов. Вначале небольшие порции полипропилена и технического углерода, смешанные в требуемой пропорции, засыпались в пробирку и нагревались в парафиновой бане до температуры 200°C. После расплавления полипропилена смесь перемешивалась в течение 30 мин при постоянной температуре 200°C. Полученная таким образом смесь охлаждалась до комнатной температуры и измельчалась до получения порошка с характерным размером частиц менее 1 мм. Далее из полученного порошка методом горячего прессования изготавливались блочные композиты размером 2x50x100 мм. Для этого порошок композита засыпался в специальную форму, которая нагревалась до температуры 230–250°C. После полного расплавления полимера производилось его прессование под нагрузкой 70–90 кгс/см² в течение 5 мин при постоянной температуре 230–250°C. Сразу после этого форма вместе с отлитым блоком композита быстро охлаждалась в холодной воде. Использование метода «заковки» (быстрого охлаждения) связано с реализацией дальнейших задач по ориентационной вытяжке композиционного материала с целью получения ориентированных структур (волокон).

ИК спектры поглощения композиционных материалов были получены методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One» фирмы «Перкин–Элмер». Метод количественной обработки ИК спектров основан на законе Ламберта–Бера [7]

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = KCb,$$

где I_0 и I – интенсивность падающего и проходящего через образец света соответственно; D – оптическая плотность; K – коэффициент поглощения данной полосы; C – концентрация поглощающих осцилляторов; b – толщина поглощающего слоя. С помощью сравнения оптических плотностей D полос поглощения, относящихся к упорядоченным областям полипропилена, исследовались структурные особенности полимерной матрицы в исследуемом композите.

Твердость композиционного материала определялась по способу Бринелля [8]. Для этого в образец вдавливался закаленный стальной шарик диаметром $d = 5$ мм с усилием $P = 53,9$ Н. При этом измерялась глубина h вдавливания шарика в образец в зависимости от времени после приложения нагрузки. Также были исследованы релаксационные процессы в режиме нагружения–эластического восстановления образцов по изменению величины h во времени после снятия нагрузки. Твердость по

Бринеллю определялась делением усилия P на площадь поверхности лунки через 30 с после приложения нагрузки:

$$HB = \frac{P}{\pi dh}.$$

Электрическое сопротивление образцов определялось по четырехконтактной методике (ГОСТ 20214-74). Данный метод позволяет исключить из результата контактные сопротивления между электродами и образцом, что особенно важно при исследовании образцов с относительно высокими удельными объемными сопротивлениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК спектры поглощения в области частот 650–1500 см^{-1} образцов композиционного материала полипропилен-технический углерод с различной степенью наполнения K . При анализе спектров использовались полосы поглощения 841 и 998 см^{-1} , оптические плотности которых пропорциональны содержанию вытянутых сегментов макромолекул полипропилена, содержащих более 4 и 12 мономерных звеньев соответственно, и отражающие структурные изменения полимерной матрицы; полоса поглощения 1453 см^{-1} характеризует антисимметричные деформационные колебания CH_3 -группы и выбрана в качестве внутреннего стандарта. В таблице приведены результаты измерений оптических плотностей анализируемых полос поглощения. Анализ спектра поглощения образца с величиной наполнения $K=20\%$ не проводился, поскольку рассеяние излучения в нем слишком велико и полосы поглощения выражены крайне слабо.

Величина D_{841}/D_{1453} практически не изменяется в зависимости от степени наполнения K , т.е. можно считать, что количество упорядоченных областей, сформированных из относительно коротких сегментов макромолекул, не зависит от введения наполнителя в композиционный материал. В то же время анализ изменения величины D_{998}/D_{1453} показывает, что количество упорядоченных областей, сформированных из достаточно длинных (более 12 элементарных звеньев) сегментов макромолекул, уменьшается при введении наполнителя. Такое различие можно объяснить следующим образом. Частицы технического углерода, помещенные в полимерную матрицу, являются центрами кристаллизации полипропилена [9]. Поэтому введение в композит дисперсного наполнителя в достаточно большом количестве (в данном случае при $K=10\%$) приводит к образованию кристаллических областей, сформированных из относительно коротких сегментов макромолекул.

На рис. 2 представлены кривые, характеризующие деформационные процессы в режиме нагружения, а затем процессы эластического восстановления после снятия нагрузки для образцов с различной степенью наполнения техническим углеродом. Следует отметить, что при данных

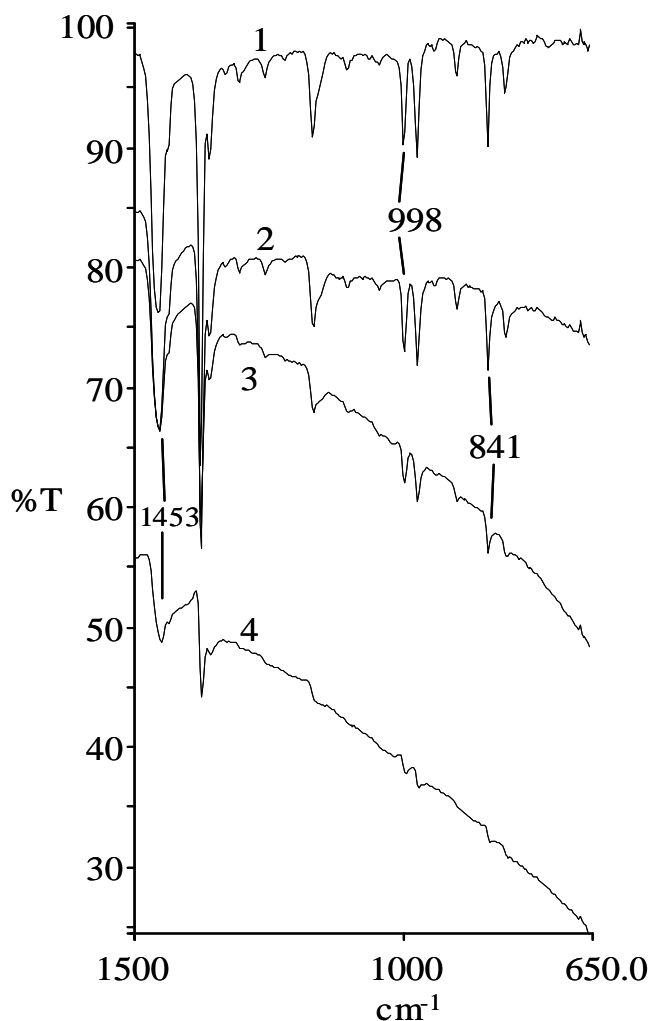


Рис. 1. ИК спектры поглощения композиционных материалов полипропилен-технический углерод с различной степенью наполнения: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 %

нагрузках наблюдаются незначительные релаксационные явления в полимерном композиционном материале, что подтверждается небольшими изменениями деформации в прямом процессе нагружения и малыми значениями остаточных деформаций после снятия нагрузки.

Для исследуемых образцов была определена твердость по методу Бринелля, описанному выше. Полученные результаты (рис. 3) указывают на то, что при малых значениях концентрации наполнителя (в данном случае от 0 до 5%), твердость материала практически не изменяется. Дальнейшее увеличение степени наполнения K приводит к резкому увеличению твердости композитов. Так, при $K = 20\%$ наблюдается увеличение твердости более чем на 60%. Можно сделать вывод о существовании порогового эффекта в изменениях механических свойств композитов полипропилен-технический углерод при увеличении степени наполнения K .

Результаты измерения оптических плотностей

Оптическая плотность	Полосы поглощения	Содержание технического углерода, К%		
		0	5	10
D_{1453}	1453 cm^{-1} – внутренний стандарт,	0.148	0.149	0.116
D_{841}	841 cm^{-1} – упорядоченный полипропилен,	0.052	0.055	0.038
D_{998}	998 cm^{-1} – упорядоченный полипропилен,	0.046	0.048	0.03
D_{841}/D_{1453}	Относительное содержание вытянутых сегментов макромолекул длиной более 4 мономерных звеньев	0.35	0.37	0.33
D_{998}/D_{1453}	Относительное содержание вытянутых сегментов макромолекул длиной более 12 мономерных звеньев	0.31	0.33	0.26

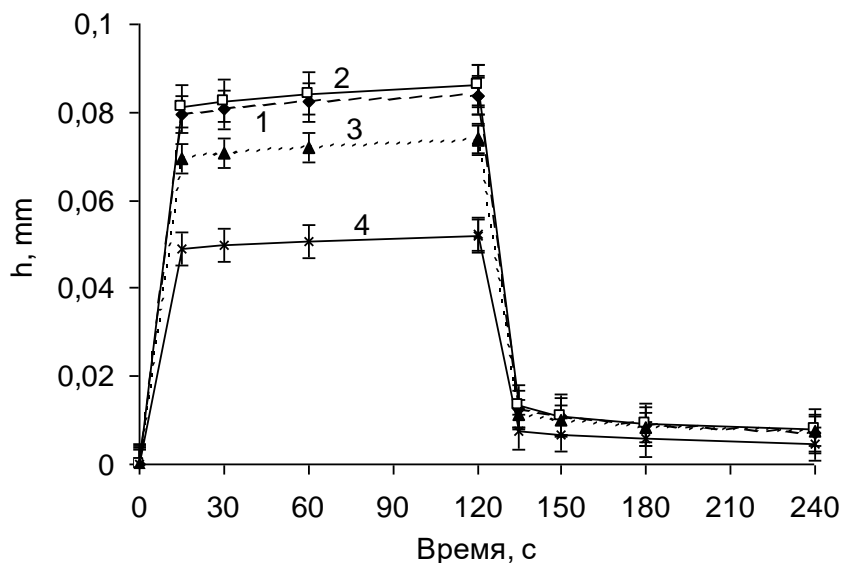


Рис. 2. Кривые нагружения при вдавливании шарика по методу Бринелля и эластического восстановления после снятия нагрузки для образцов полипропилена с различной степенью наполнения техническим углеродом: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20%

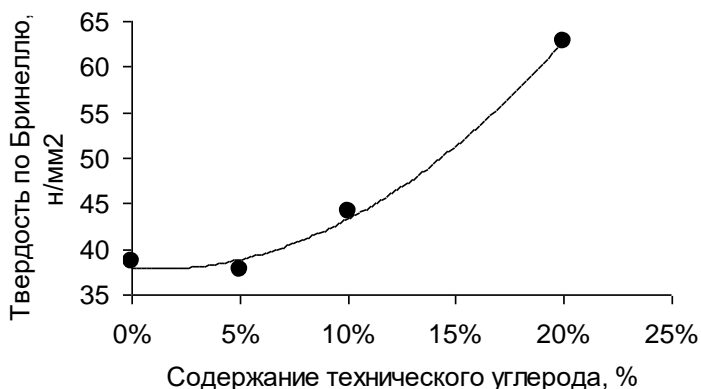


Рис. 3. Твердость по Бринеллю композитов полипропилен-технический углерод в зависимости от степени наполнения техническим углеродом

Для всех образцов проводилось измерение их удельного объемного электрического сопротивления по методике, указанной выше. Достаточно низкое сопротивление было выявлено у композиционного материала с 20% наполнением техническим углеродом и составило около 20 Ом·м, т.е. данный полимерный материал может быть отнесён к электропроводящим. Уменьшение степени наполнения К приводит к достаточно резкому уменьшению электропроводности, близкой по значению к электропроводности ненаполненного полипропилена. Существуют данные [4], свидетельствующие о том, что величина электрического сопротивления композитов полипропилен-технический углерод зависит от степени кристалличности полимерной матрицы, рост степени кристалличности приводит к увеличению электропроводности. Поэтому следует ожидать увеличения электропроводности при изменении условий получения композиционного материала, т.е. при переходе от режима «закалки» к режиму медленного отжига.

Таким образом, можно обобщить полученные результаты:

1. Установлена взаимосвязь между структурными, механическими и электрическими характеристиками композита полипропилен-технический углерод при изменении массовой доли технического углерода.
2. Показана стабильность структурных и механических характеристик композита при небольших значениях степени наполнения (до $K = 5\%$).
3. Выявлены структурные изменения матрицы, выраженные в преобладании кристаллических областей полимера, сформированных из относительно коротких сегментов макромолекул при увеличении значений K . Такие изменения могут быть причиной обнаруженного резкого возрастания твердости композиционного материала при увеличении концентрации технического углерода более 10%.
4. Изменение электропроводности носит пороговый характер, наблюдается ее резкое увеличение при K более 20%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М., 1984.
2. Уайт Дж.Л., Чой Д.Д., Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Пер. с англ. яз. под ред. Цобкалло Е.С. СПб., 2006.
3. Drubetski M., Siegmann A., Narkis M. // J. of Materials Science. 2007. V. 42. P. 1.
4. Yu J., Zhang L.Q., Rogunova M., Summers J., Hiltner A., Baer E. // J. of Appl. Polymer Science. 2005. V.98. P. 1799.
5. Omatsova M., Chodak I., Pionteck J. // Synthetic Materials. 1999. V. 102. P. 1251.
6. Галюков О.В. // Химия твердого топлива. 1981. №2. С. 155.
7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров./ Пер. с нем. под ред. Э.Ф. Олейника. М., 1976.
8. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.А. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978.
9. Mucha M., Marszalek J., Fidrych A. // Polymer. 2000. V. 41. P. 4137.

Д.А. Панчук, Д.В. Багров, Л.М. Ярышева, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Растяжение полимерных пленок с нанесенными на их поверхность тонкими жесткими покрытиями сопровождается разрушением покрытия на множество отдельных фрагментов, преимущественно ориентированных перпендикулярно оси вытяжки. В зависимости от физического состояния полимера-подложки поверхностный слой полимера также может приобретать регулярный микрорельеф. Исследована структура поверхностного слоя ПЭТФ с углеродным покрытием, деформированного выше температуры стеклования. Установлены зависимости ширины фрагментов разрушения и периода микрорельефа от толщины нанесенного слоя. Изучены механические свойства углерода в тонких нанометровых слоях.

В настоящее время бурно развивается наука о фундаментальных свойствах вещества, измельченного до наноразмеров. В этой связи несомненную актуальность приобретает развитие новых подходов, способных дать информацию о свойствах «нановещества», в частности о его деформационно-прочностных характеристиках. Для практического решения данной проблемы предложен новый подход, основанный на изучении процесса деформации композитов, состоящих из полимера-подложки и нанесенного на него тонкого слоя покрытия нанометровой толщины. При деформировании такого нанокompозита происходит разрушение покрытия на фрагменты определенного размера, величина которых определяется толщиной покрытия и соотношением напряжений в покрытии и полимерном субстрате [1; 2]. Подход, связанный с определением размеров фрагментов деформируемого нанокompозита, был использован для определения разрывного удлинения и разрывного напряжения металлов в тонких слоях [3; 4]. Однако представляло интерес определить, насколько данный подход определения механических свойств материалов в нанослоях применим к покрытиям другой природы. С этой целью были получены и исследованы структурно-механические аспекты деформации нанокompозитов ПЭТФ с углеродным покрытием. Углерод был выбран в связи с тем, что в отличие от металлов, способных к значительным пластическим деформациям (до 50%), его разрушение не сопровождается значительным деформированием, что позволит уточнить и более корректно использовать уравнения, предложенные для вычисления разрывного напряжения покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6×20 мм. Тонкие слои углерода наносили на поверхность пленок с помощью метода термического напыления в вакууме. Толщину слоя углерода определяли с помощью атомно-силового микроскопа «Nanoscope-111a» («Digital Instruments», Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования. Методика заключалась в исследовании высоты царапины в слое углерода, нанесенного предварительно на стеклянную подложку. Микрофотография и профиль по сечению, приведенные на рис.1, поясняют суть методики. Светлая часть на микрофотографии слева – это слой углерода, темная часть справа – это поверхность стекла.

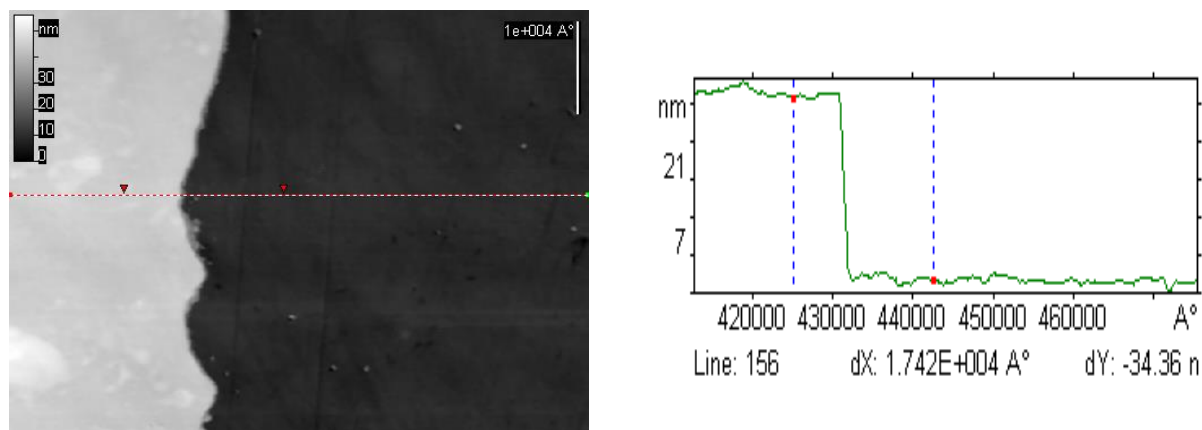


Рис. 1. АСМ–изображение и профилограмма поверхности стекла с тонким углеродным покрытием

Растяжение пленок на 100% со скоростью 10 мм/мин осуществляли на динамометре «Instron-1122» при температуре выше температуры стеклования (для ПЭТФ $T_c = 75^\circ\text{C}$), а именно при 90°C . Структуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-52». Численные значения средних размеров фрагментов разрушения покрытия определяли из электронных микрофотографий с использованием программы FemtoScan Online.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена микрофотография поверхностного слоя ПЭТФ с углеродным покрытием, деформированного на 100% при температуре выше температуры стеклования полимера-подложки. Как видно на рисунке, изменение структуры углеродного покрытия при деформировании ПЭТФ в общих чертах аналогично структуре поверхностного слоя металлов на том же полимере [1–5]. Наблюдаются разрушение покрытия с образованием фрагментов в виде лент,

ориентированных перпендикулярно оси вытяжки, и регулярное рельефообразование, связанное с боковой контракцией полимера при вытяжке.

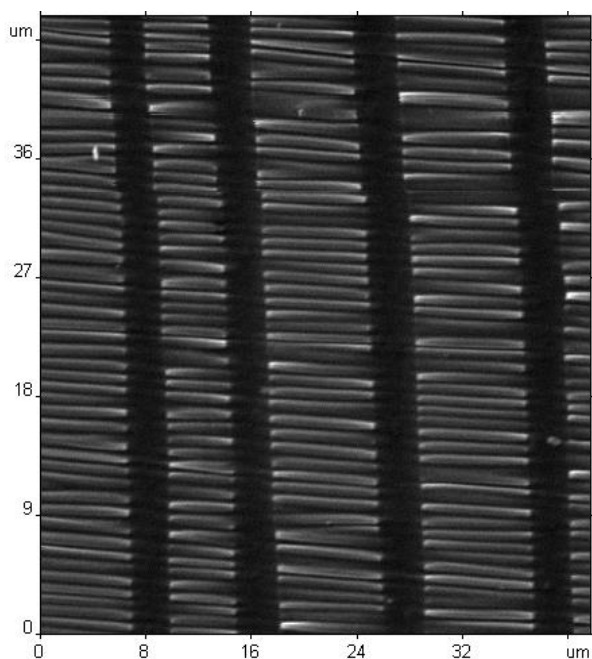


Рис. 2. Микрофотографии ПЭТФ с углеродным покрытием толщиной 22 нм, деформированного на воздухе на 100% со скоростью 10 мм/мин при 90°C. Размер кадра 42×46 мкм

Для определения механических свойств углерода в слоях нанометровой толщины был использован подход, основанный на изучении особенностей фрагментации покрытия при деформировании полимера-подложки. Ранее [5;6] было установлено, что преобладающим при фрагментации покрытия, нанесенного на полимерную подложку, независимо от физического состояния полимера-подложки (каучукоподобное или стеклообразное) является механизм деления фрагментов пополам. Этот механизм был проанализирован впервые в работах [1;2]. Показано, что средний размер фрагмента разрушения в направлении оси растяжения, т.е. его ширина, равен

$$L = 3h\sigma^*/\sigma_0, \quad (1)$$

где L – ширина фрагментов разрушения, h – толщина нанесенного слоя, σ^* – напряжение в покрытии, σ_0 – напряжение в полимере-подложке. Таким образом, зная ширину фрагментов разрушения L , которую легко получить из анализа микрофотографий, зная толщину покрытия h , которую можно определить с помощью атомно-силового микроскопа, а также напряжение полимера σ_0 , которое несложно рассчитать исходя из деформационно-механических кривых, полученных при вытяжке образца на динамометре, можно определить величину разрывного напряжения в покрытии по формуле

$$\sigma^* = L\sigma_0/3h. \quad (2)$$

Отметим, что этот простой на первый взгляд подход сегодня является единственным способом оценки прочностных характеристик покрытий при растяжении в слоях нанометровой толщины. Данная методика была проверена ранее в работах [3;4] для металлических покрытий золота и платины, которые, как известно, способны к пластической деформации. Поэтому интерес к углеродному покрытию

обусловлен его хрупкостью и, следовательно, отсутствием способности к деформации в процессе растяжения.

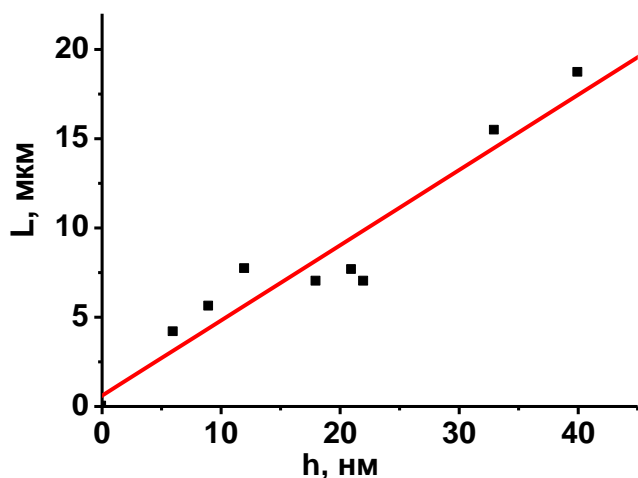


Рис. 3. Зависимость ширины фрагментов разрушения L углеродного покрытия от толщины покрытия h при растяжении ПЭТФ-подложки при 90°C на 100% со скоростью 10 мм/мин

Прежде чем перейти к непосредственному расчету прочности покрытия, были исследованы параметры структуры, образующейся в результате деформации, в зависимости от толщины покрытия. На рис. 3 представлена зависимость среднего размера фрагментов разрушения углеродного покрытия от толщины покрытия, деформированного при 90°C со скоростью 10 мм/мин.

Хорошо видно, что, несмотря на некоторый разброс экспериментальных данных, наблюдается четкий рост среднего размера фрагментов

разрушения по ширине с увеличением толщины слоя углерода, что согласуется с уравнением (1) и свидетельствует о правомерности его использования для определения прочности углеродного покрытия.

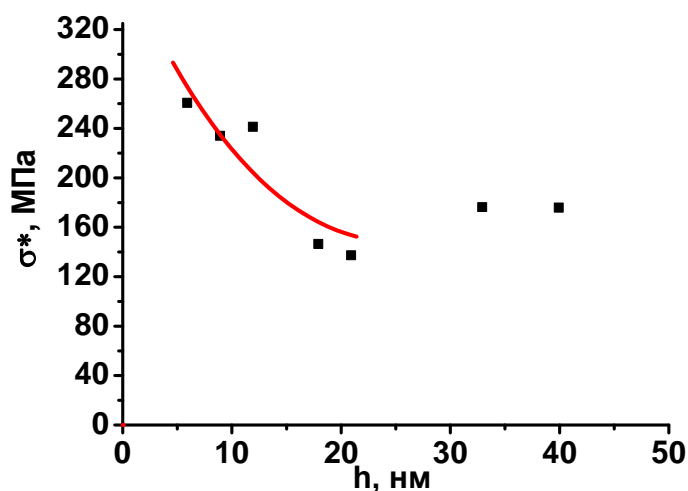


Рис. 5. Зависимость прочности углеродного покрытия от толщины напыленного слоя при растяжении ПЭТФ-подложки при 90°C на 100% со скоростью 10 мм/мин

На рис.5 представлен график зависимости прочности углеродного покрытия от толщины. Данные получены с использованием уравнений (1) и (2). Напряжение вытяжки полимерной подложки определено из динамометрических кривых растяжения и составило 1,5 МПа. Из данных, представленных на рисунке, видно, что, так же как и для металлических покрытий (платина, золото) [3;4], в области малых толщин (5–15 нм) наблюдается резкое увеличение напряжения, возникающего в

покрытии при растяжении. Для слоев более 20 нм прочность покрытия перестает зависеть от толщины слоя.

В классической механике прочность материала не зависит от его размера. Однако для наноразмерных слоев кристаллических материалов наблюдается резкое увеличение прочности по сравнению с блочным материалом [7–10]. Для объяснения наблюдаемого явления было высказано несколько предположений. Прежде всего, следует отметить наиболее часто используемый дислокационный подход. Дело в том, что в тонких слоях металла происходит уменьшение размера зерна до такой степени, что он становится соизмеримым с толщиной слоя и может составлять лишь несколько нанометров. Такое уменьшение размеров зерен приводит к изменению характера дислокаций в таком материале и их подвижности, что важно, поскольку именно перемещение дислокаций определяет пластическую деформацию металла. Однако дислокационный подход к объяснению повышенной прочности в кристаллических телах не является единственным. Некоторые авторы [11] считают, что это связано с влиянием гибкой подложки, которая способствует однородной вытяжке металла. Подложка, прочно связанная с металлом, предотвращает его локальную деформацию с образованием узкой зоны (шейки), которая характерна для растяжения металла в свободном состоянии и в которой происходит разрыв покрытия. Действительно, при плохой адгезии металла к подложке упрочнения поверхностного слоя не наблюдается. Таким образом, в настоящее время не существует единого мнения относительно природы наблюдаемого явления. Во многом это связано с тем, что сегодня не существует методов измерения механических характеристик материалов (в частности, прочности при растяжении) при сверхтонких толщинах, и данный подход – единственный в своем роде, который позволяет количественно оценить эту величину.

Итак, установлена взаимосвязь между параметрами структуры поверхностного слоя композита и толщиной нанесенного слоя при деформации его выше температуры стеклования. Определены механические свойства углеродного покрытия в слоях нанометровой толщины. Показано, что разрабатываемый подход к оценке механических свойств нанометровых слоев носит универсальный характер и применим к покрытиям различной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32452-а, 06-03-81035-Бел_а) и Ведущей школы (гранта № 4897.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356, № 2. С. 199.
2. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В. и др. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39 А, № 11. С. 1827.

3. Лебедева О.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.
4. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Моисеева С.В. и др. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L, № 5. С. 126.
5. Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Моисеева С.В., Лебедева О.В., Большакова А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48 А, № 5. С. 1.
6. Волынский А.Л., Хэ Цзянпин, Баженов С.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 747.
7. Shaver N., Benzerga A. // TiiMS. 2005. P.1
8. Uchic M.D., Dimiduk D.M., Florando J.N., Nix W.D. // Science. 2004. V.305. P.986.
9. Suo Z., Vlassak J., Wagner S. // China Particuology. 2005. V.3. N.6. P.321.
10. Burghard von Blanckenhagen. Dislocations in thin metal films.
11. Xiang Y., Suo Z., Vlassak J. // Appl. Phys. Letters. 2005. V. 87. P. 161910.

УДК 678.664+661.683

Е.В. Лебедев, С.С. Ищенко, В.Л. Будзинская

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТА НАТРИЯ И ИЗОЦИАНАТОВ

Синтезированы гибридные орано-неорганические композиты на основе модифицированного ϵ -капролактамом силиката натрия и изоцианатсодержащих уретанов при разных соотношениях исходных компонентов. Методом ИК спектроскопии и термогравиметрии показано, что при взаимодействии модифицированного силиката натрия с изоцианатами по сравнению с чистым силикатом увеличивается выход полиуретанмочевин и полимочевин. Значительное увеличение относительного удлинения при разрыве и существенное понижение водопоглощения таких ОНК обусловлено образованием дополнительных химических связей и особенностями формирования структуры орано-неорганических композитов.

За последнее десятилетие область орано-неорганических гибридных материалов приобрела значительное развитие благодаря потенциальным возможностям применения новых наноматериалов. Такие материалы имеют уникальные способности благодаря комбинированию свойств традиционных материалов, таких, как органические и неорганические полимеры. Свойства орано-неорганических гибридных материалов зависят от природы, относительного содержания органического и неорганического компонентов, а также от экспериментальных условий проведения золь-гель процесса [1–6]. Нами [7;8] были получены гибридные орано-неорганические системы путём совместной полимеризации органических и неорганических олигомеров. В процессе формирования таких гибридных систем происходит взаимодействие между функциональными группами составляющих, что приводит к образованию композитов со свойствами, которые не характерны исходным компонентам [9].

Цель работы состояла в создании гибридных орано-неорганических композитов (ОНК) на основе модифицированного ϵ -капролактамом (ϵ -КЛ) силиката натрия и изоцианатсодержащего олигоуретана с улучшенными физико-механическими показателями и водостойкостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были продукты взаимодействия модифицированного ϵ -КЛ силиката натрия с изоцианатсодержащим уретаном при разных соотношениях исходных компонентов. Модифицировали СН водным раствором ϵ -капролактама (360 г ϵ -КЛ на 100 г воды), вводя разное количество ϵ -КЛ (1, 2,5, 5, 10, 15 и 20%) в СН.

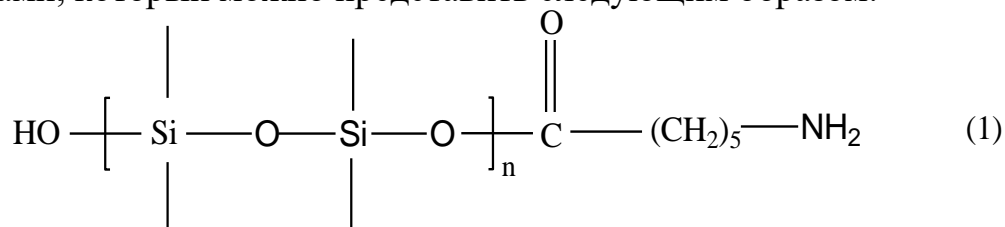
Силикат натрия имел силикатный модуль $2,85 \pm 0,5$ (силикатный модуль – отношение количества г/моль SiO_2 к Na_2O). Процент свободной

воды в СН составлял 60 ± 3 мас. %. Для синтеза ОНК использовали макродиизоцианат (МДИ) на основе полиоксипропиленгликоля ММ 1052 и толуилендиизоцианата (смесь изомеров 2,4 – 65% и 2,6 – 35%). МДИ содержал $7 \pm 0,5\%$ NCO-групп. Все реакции проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. ИК спектры исходных и конечных продуктов реакции снимали на спектрофотометре “Specord M80” в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе «Derivatograph-Q-1500D» системы «Paulik-Paulik-Erdei» в режиме термоокислительной деструкции. Образцы нагревали в корундовом тигле со скоростью $10^\circ/\text{мин}$. до 900°C в атмосфере воздуха с отводом летучих продуктов. Навеска составляла 50 мг. Определение прочности и относительного удлинения при разрыве проводили соответственно ГОСТу 18299 после старения образцов в течение 14 суток при комнатной температуре на разрывной машине Р-5 при скорости 50 мм/мин. Водопоглощение образцов определено в соответствии с ГОСТом 4650 после старения образцов в течение 14 суток при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [10] было показано, что при модификации силиката натрия водным раствором ϵ -капролактама образуются Na-соль аминокaproновой кислоты и органосиликатный олигомер с OH- и NH₂-группами, который можно представить следующим образом:



Создание ОНК на основе такого олигомера и изоцианатсодержащих уретанов и было предметом представленного исследования. Если сравнивать чистый силикат натрия с модифицированным ϵ -капролактамом, то нетрудно отметить, что в модифицированном силикате имеем больше функциональных групп, которые активны по отношению к NCO-группам. Поэтому при взаимодействии модифицированного таким образом СН с МДИ следует ожидать образование большего количества полиуретан-мочевин, полимочевин.

Действительно, анализ ИК спектров (рис. 1) продуктов взаимодействия модифицированного СН ϵ -капролактамом с МДИ свидетельствует об увеличении выхода полимочевины. Интенсивность полос $1690\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ увеличивается с ростом количества ϵ -капролактама. Существенных

изменений претерпевают ИК спектры в областях 1200–1000 см⁻¹ (Si-O-Si и Si-O-C связи), а также полосы 450 см⁻¹ (Si-O связи в цепи); появляется новая полоса 840 см⁻¹, которая соответствует колебаниям связей Si-O-C (уретаноподобные структуры).

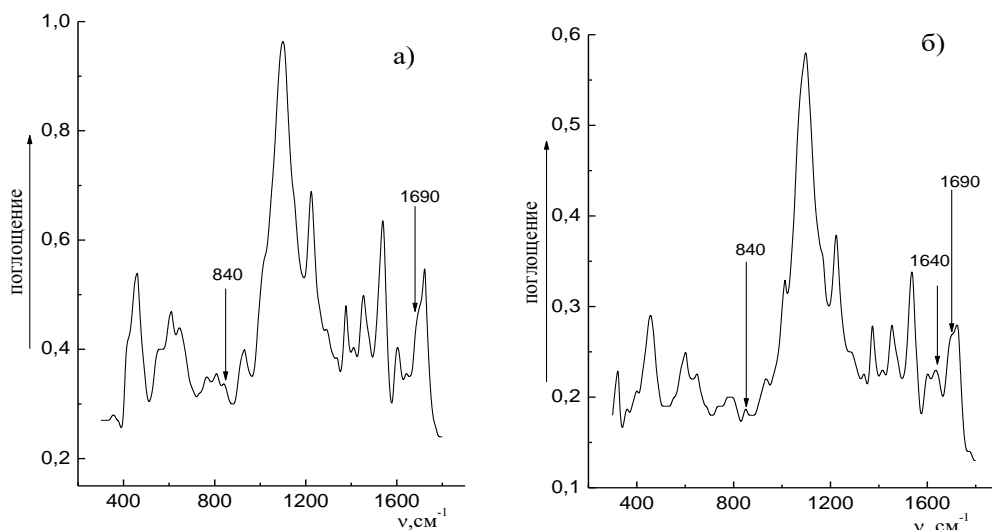
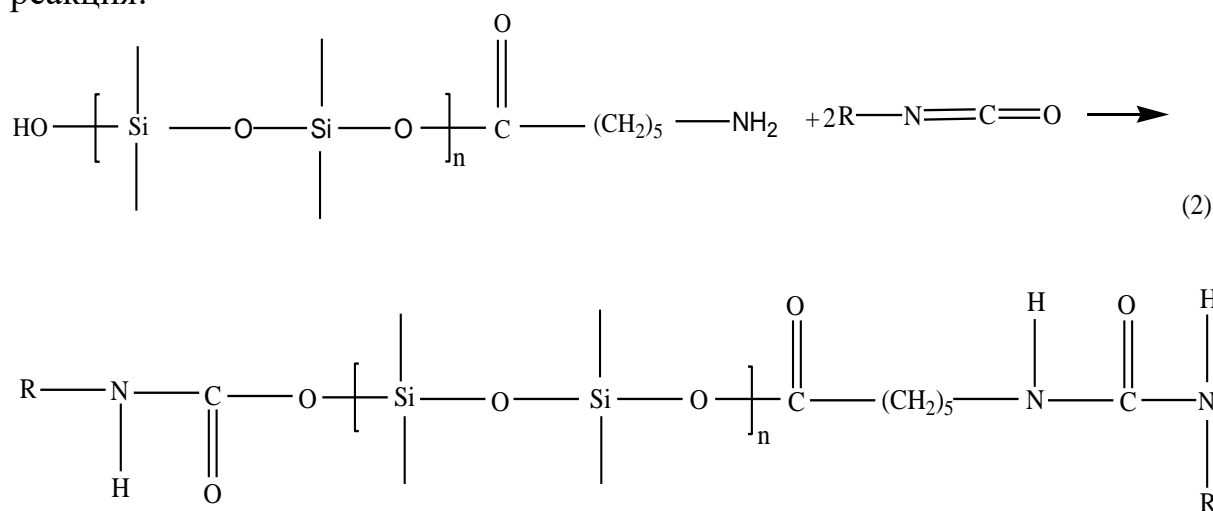


Рис.1. ИК спектры продуктов взаимодействия МДИ с СН модифицированного разным количеством КЛ: а) – 2,5%; б) – 20%

Всё это свидетельствует о том, что при взаимодействии МДИ с модифицированным ε-КЛ силикатом натрия по сравнению с чистым СН увеличивается выход полиуретанмочевин и полимочевин. Всё это позволяет заключить, что при определённых соотношениях между модифицированным силикатом натрия и МДИ происходит следующая реакция:



Непрямым доказательством образования дополнительных химических связей при прохождении представленной реакции есть результаты термогравиметрических исследований. Анализируя кривые ДТА (рис. 2), нетрудно отметить, что они существенно отличаются. Кривая

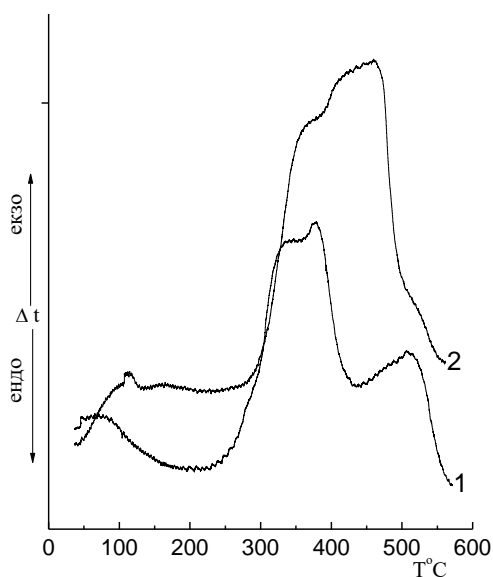


Рис. 2. Термограммы ДТА: 1 - МДИ, 2 - МДИ+(СН+20% ε-КЛ).

ДТА (1) имеет три экзотермических пика распада – 300, 380 и 505°C. Первый пик характеризует термоокислительную деструкцию уретановых групп, второй (380°C) – мочевиновых групп, а третий (505°C) – деструкцию углеродного скелета молекул [11]. Кривая (2) имеет дополнительный максимум при ≈420°C. Все экзотермические пики на кривой 2 ДТА чётко не разделяются, а плавно переходят один в другой, что может быть непрямым доказательством образования дополнительных связей между органической и неорганической составляющими.

Прохождение дополнительных химических реакций при формировании ОНК должно было повлиять и на свойства композиций. В таблице приведены значения прочности и относительного удлинения при разрыве разных по составу композиций.

Прочность и относительное удлинение при разрыве разных образцов ОНК

№	Состав композиции	$\sigma_{14 \text{ сут}}$, МПа	$\epsilon_{14 \text{ сут}}$, %
1	40% СН + 60 % МДИ	5,92	430,2
2	(40% СН + 1 % КЛ) + 60 % МДИ	3,58	592,5
3	(40% СН + 2,5 % КЛ) + 60 % МДИ	3,35	862,5
4	(40% СН + 5 % КЛ) + 60 % МДИ	3,1	993,5
5	(40% СН + 10 % КЛ) + 60 % МДИ	3,5	838,7
6	(40% СН + 15 % КЛ) + 60 % МДИ	3,1	962,0
7	(40% СН + 20 % КЛ) + 60 % МДИ	3,55	832,0

Как видно из данных таблицы, в системе с разным количеством ε-КЛ значения прочности (σ) при разрыве практически не изменяются, а относительное удлинение (ϵ) имеет очень высокие значения. Такие значения параметров характерны для полимеров в высокоэластическом состоянии. Можно предположить, что ОНК на основе модифицированного ε-капролактамом силиката натрия и МДИ связаны не только с природой происходящих реакций, но и с особенностями формирования пространственной структуры. Ранее [12] методом рентгенографии объяснено, что деформационные свойства ОНК на основе силикополифосфата и изоцианатов определяются отсутствием сплошных

массово-фрактальных агрегатов армированного неорганического материала, а также свойствами полимерных прослоек между фрагментами таких агрегатов, иными словами структурой ОНК.

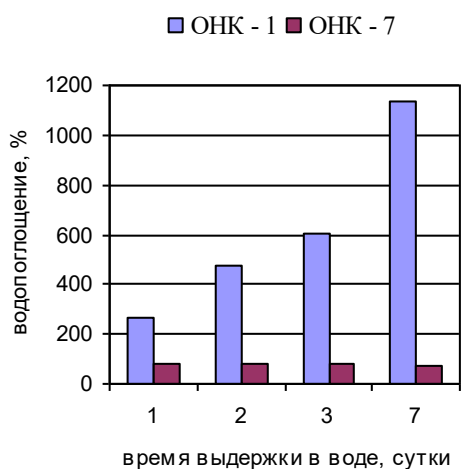


Рис. 3. Диаграмма водопоглощения во времени образцов ОНК-1 и ОНК-7 (нумерация согласно с таблицей)

На рис. 3 приведена диаграмма изменения водопоглощения ОНК на основе МДИ и модифицированного СН и немодифицированного СН во времени. На диаграмме чётко видно, что композиция на основе модифицированного ϵ -КЛ силиката натрия на седьмые сутки поглощает воды значительно меньше, чем система на основе силиката натрия. Известно, что возможность ОНК адсорбировать большие количества воды вызвана присутствием гидрофильной неорганической компоненты [13]. Следует отметить, что органический компонент служит эластичной матрицей для объёма неорганической фазы и такой

органический компонент расширяется во время адсорбции воды [14].

В неорганической фазе присутствуют ионы Na^+ , кремний-кислородные анионы разного состава, гидроксилы OH^- и группы $\equiv\text{Si-OH}$, которые являются центрами адсорбции и взаимодействуют с водой. В нашем случае при модификации силиката натрия ϵ -капролактамом мы уменьшаем поверхность неорганической фазы за счёт образования связей между силикатом натрия и ϵ -КЛ, в результате образуется органо-силикатный олигомер, который имеет меньше центров адсорбции. Органо-неорганические композиты на основе такой модифицированной неорганической составляющей и МДИ меньше поглощают воду в результате того, что уменьшается поверхность неорганической фазы, имеем более «защиту» систему.

Механизм адсорбции зависит и от строения органо-неорганической системы. Так как система у нас более «защита», то уменьшается количество как микропор, так и макропор, в которых удерживается вода за счёт капиллярных сил [14]. Также следует отметить, что способность ОНК адсорбировать воду зависит и от структуры композита в целом.

Таким образом, при формировании гибридных органо-неорганических композитов на основе модифицированного ϵ -КЛ силиката натрия и олигомерных изоцианатов при разных соотношениях исходных компонентов по сравнению с немодифицированным силикатом натрия образуется большее количество полимочевин, полиуретанмочевин и

уретансиликатов со связями Si-O-C, что формирует сложную пространственную структуру и влияет на свойства конечных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brennan A.B., Wilkes G.L. // *Polymer*. 1991. V. 32. P.733.
2. Novak B.M. // *Adv. Material*. 1993. V.5. P.422.
3. Hsu Y.G., Lin F.J. // *Appl. Polymer Science*. 2000. V.75. P.275.
4. Kim K.M., Kadachi, Chujo Y. // *Polymer*. 2002. V.43. P.1171.
5. Hsu Y.G., Lin F.J., Chiang I.L. // *Material Science and Engineering*. 2001. V.87 B. P.31.
6. Hsu Y.G., Chang L.F., Wang C.P. // *Material Science and Engineering*. 2004. V. 367 A. P.205.
7. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // *Композиционные полимерные материалы*. 1999. Т.21, №1. С.3.
8. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзинская В.Л. // *Вопросы химии и химической технологии*. 2002. №3. С.80.
9. Ищенко С.С., Лебедев Е.В. // *Украинский химический журн*. 2001. Т.67. №8. С.116.
10. Будзинская В.Л., Ищенко С.С., Денисенко В.Д., Лебедев Е.В. // *Тезисы докладов XI Украинской конференции по ВМС*. Днепропетровск, 2007. С.82.
11. Сметанкина Н.П., Опря В.Я., Омельченко С.И. // *Синтез и физико-химия полимеров*. 1976. Вып.19. С.76.
12. Лебедев Е.В., Гомза Ю.П., Ищенко С.С., Денисенко В.Д., Несин С.Д., Будзинская В.Л. // *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. №3. С.89.
13. Mamunya Ye., Kanapitsas A., Pissis P., Boiteux G., Lebedev Ye. // *Macromolecular Symposia*. 2003. V.198. P.449.
14. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev Ye.V., Pissis P., Kanapitsas A., Boiteux G. // *European Polymer J*. 2004. V.40. P.2323.

УДК 541.183.5

Т.А. Ананьева*, С.Ф. Гребенников*, А.Ю. Кузнецов*, Е.П. Ширшова*,
П.М. Пахомов**

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Тверской государственный университет

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Исследовано влияние наполнителя и молекулярной массы полимера на характер порообразования. Определена сорбционная емкость наполненных композитов по отношению к нефтепродуктам.

Благодаря разработке материалов с супервысокой степенью разделения многокомпонентных систем появилась возможность создания и применения новых материалов в различных сферах деятельности человеческого общества с комплексом свойств, существенно превышающих аналогичные свойства традиционно выпускаемых изделий. Такие материалы представляют интерес в технике защиты окружающей среды при экологических катастрофах, связанных с загрязнением водоемов, например, нефтепродуктами, радионуклидами, тяжелыми металлами, органическими жидкостями, а также в технологических процессах подготовки компонентов или очистки товарной продукции в микробиологической, медицинской или микроэлектронной промышленности.

Создание капиллярно-пористой структуры может осуществляться путем фазового распада в системе полимер – низкомолекулярная жидкость через стадию гелеобразования. Специфическое строение студня благоприятно для преобразования его в пористые одно-, дву- или трехмерные изделия, если удалить низкомолекулярную фазу системы, сохранив при этом первоначальный объем студня и организовав соединение пор. Ранее были исследованы физико-химические аспекты получения пористых пленок на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) [1–3]. Показано, что процесс формирования пористой структуры ксерогелей СВМПЭ обусловлен разностью скоростей процессов фазового разделения жидкость–жидкость и кристаллизации полимера. Целью настоящей работы является изучение пористой структуры наполненных торфом ксерогелей СВМПЭ и их сорбционной активности по отношению к нефтепродуктам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента с гелями СВМПЭ установили, что, изменяя молекулярную массу СВМПЭ (от 1 до $4 \cdot 10^6$, качество растворителя, а,

следовательно, его термодинамическое сродство, можно направленно регулировать структуру раствора и образующегося геля и ксерогеля [4–6]. Для анализа структуры пленочных материалов использовались адсорбционные и спектральные методы.

Пленки, содержащие сорбционно-активные наполнители, имеют ряд особенностей, так как инертный сорбат не остается на фазовой границе, а поглощается объемом полимера (абсорбция), вызывая сорбционную деформацию полимера. В качестве наполнителей использовали торф с развитой капиллярной структурой.

Важнейшей характеристикой пористых тел является удельная поверхность, которую обычно определяют из величины сорбционной емкости монослоя a_m (моль · г⁻¹) в уравнении

$$\frac{h}{a(1-h)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{C a_m} h, \quad (1)$$

где a – величина сорбции (моль · г⁻¹); $h = P/P_0$ относительное давление; P – равновесное давление; P_0 – давление насыщенного пара сорбтива; C – энергетическая константа.

В качестве сорбтива использовали водяной пар. На рис. 1 и 2 приведены изотермы сорбции водяного пара в обычных и линейных

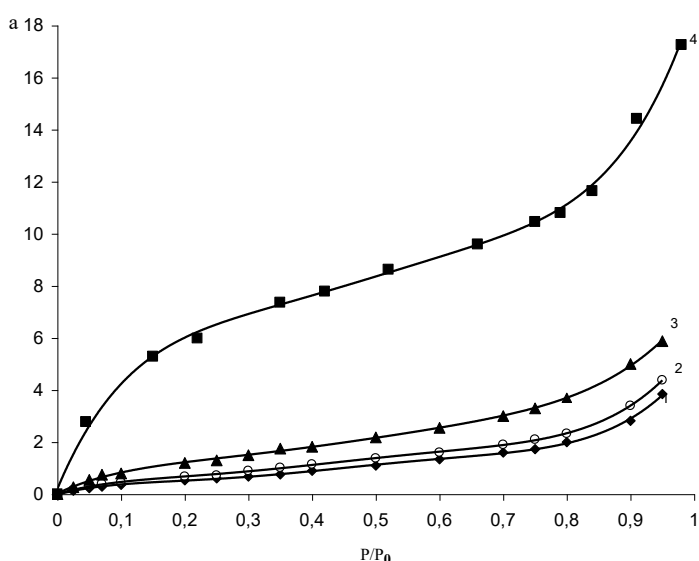


Рис. 1. Изотермы сорбции (20 °С) водяного пара: a – величина сорбции (моль · Н₂Ог⁻¹), P/P_0 – относительное давление сорбата; 1 – СВМПЭ (ММ=1,5 · 10⁶), 2 – ксерогель пленки СВМПЭ, содержащий 10% торфа, 3 – ксерогель пленки СВМПЭ, содержащий 30% торфа, 4 – торф

координатах уравнения (1). На рис. 2 видно, что начальные области изотерм удовлетворительно подчиняются уравнению (1). Это позволило вычислить константу a_m (ммоль · г⁻¹): 0.53 (СВМПЭ), 0.66 (СВМПЭ+10% торфа), 1.16 (СВМПЭ+30% торфа), 6.35 (торф); и константу C : 13.4 (СВМПЭ), 15.2 (СВМПЭ+10% торфа), 15.6 (СВМПЭ+30% торфа), 15.6 (торф).

Для СВМПЭ вода является инертным сорбатом и полученные данные позволяют рассчитать удельную поверхность по уравнению

$$S_{уд} = a_m \cdot N_A \sigma, \quad (2)$$

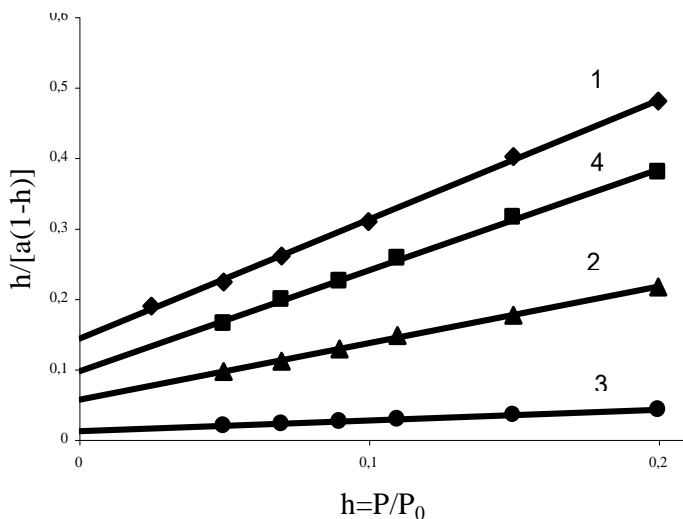


Рис. 2. Изотермы сорбции водяного пара в координатах уравнения (1)

где N_A – число Авогадро, σ – "посадочная" площадка молекулы воды (последняя зависит от природы поверхности, принимая ее обычное значение 0.105 нм^2 , получили $S_{y0} = 33.5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).

Авторы работы [7] предлагают сравнительный метод определения удельной поверхности гидрофобных сорбентов из изотерм сорбции воды. Согласно этому методу на гидрофобных поверхностях при давлениях, близких к давлению насыщенного пара,

образуется в среднем 1.7 адсорбционных слоев, тогда $S_{y0} = 1.7 a_m \cdot 26^{-1} \cdot 10^3$ (a_m , ммоль $\cdot \text{г}^{-1} \cdot 26^{-1} \cdot 10^3$ – угловой коэффициент сравнительного графика); в данном случае вычисления дали $S_{y0} = 34.6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, т.е. совпадение с данными, полученными по уравнению (1), удовлетворительное.

Необходимо отметить, что для сложных систем, состоящих из адсорбента и абсорбента целесообразно заменить баланс поверхности на баланс величины сорбции вдоль изотермы сорбции (рис. 3).

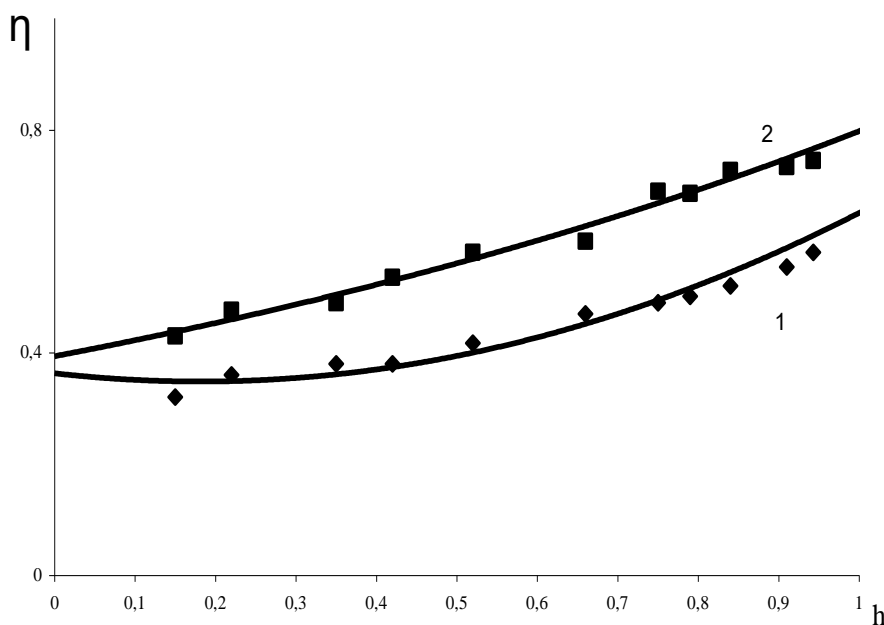


Рис. 3. Изменение коэффициента сорбционной активности (η) торфа вдоль изотермы сорбции (h)

При аддитивности вкладов матрицы СВМПЭ и наполнителя торфа в величину сорбции a^{ad} величина сорбции может быть вычислена по уравнению

$$a^{ad}(h) = a_{ПЭ}^0(h) \cdot (1-x) + a_T^0(h) \cdot x, \quad (3)$$

где a^{ad} , $a_{ПЭ}^0(h)$, $a_T^0(h)$ – величины сорбции воды: аддитивная (исходными СВМПЭ и торфом) вдоль изотермы; x – массовая доля торфа.

При допущении, что при наличии наполнителя свойства СВМПЭ не изменяются, величина сорбции вдоль изотермы $a(h)$ описывается соотношением

$$a(h) = a_{ПЭ}^0(h)(1-x) + a_T(h), \quad (4)$$

где $a_T(h)$ – вклад в общую величину сорбции.

Тогда сорбционная безразмерная активность торфа η вдоль изотермы может быть представлена выражением

$$\eta = \frac{a_T(h)}{a_T^0 \cdot x} = \frac{a(h) - a_{ПЭ}^0(h) \cdot (1-x)}{a_T^0 \cdot x}. \quad (5)$$

Вдоль большей части изотермы сорбционная активность торфа $\eta < 1$, т.е. часть наполнителя оказывается блокированной матрицей СВМПЭ. При давлениях пара, близких к насыщенным, набухание (увеличение объема) торфа может привести к разрыву объема СВМПЭ, что проявляется в стремлении $\eta \rightarrow 1$ при $h \rightarrow 1$ [8].

Методом ИК спектроскопии показано, что в поверхностном слое ксерогеля, полученного из раствора СВМПЭ в парафине, с увеличением концентрации полимера от 1 до 10% пористость понижается, причем

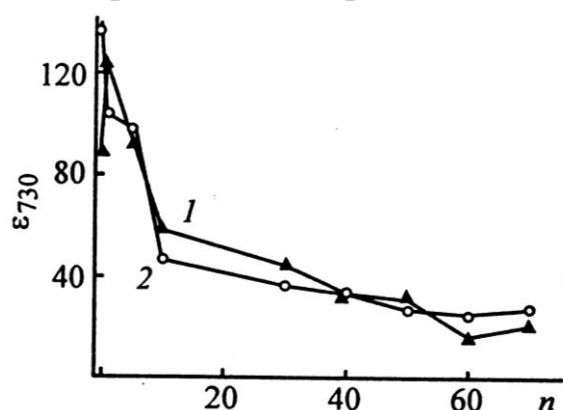


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения ИК полосы на частоте 730 см^{-1} $\epsilon_{730} (\text{см}^{-1})$ для пленок СВМПЭ от степени наполнения торфом: 1 – СВМПЭ с $ММ=1,5 \cdot 10^6$, 2 – СВМПЭ с $ММ=4,0 \cdot 10^6$

пористость поверхностного слоя ниже, чем внутри ксерогеля. С ростом концентрации торфа от 10 до 50% происходит торможение процесса кристаллизации и образуется более пористая структура с максимальным значением пористости при 50% наполнении. Увеличение степени наполнения свыше 50% приводит к тому, что частицы наполнителя образуют собственную структуру, которая оказывает ориентирующее действие на тончайшие пленки полимера и общая пористость материала снижается [1].

Ксерогель-пленки обладают низкой кажущейся плотностью, значения которой по мере уменьшения полимерной составляющей приближаются к значениям кажущейся плотности торфа. С увеличением доли торфа водопоглощение образцов возрастает, оставаясь, тем не менее, низким (170–270 %) по сравнению с водопоглощением торфа (до 2590 %). При определении возможного времени пребывания наполненных пленок СВМПЭ на плаву установлено, что в течение 4 месяцев материал находится на поверхности воды.

Несмотря на высокое содержание (до 90%) гидрофильного торфа, полученные пленочные материалы можно отнести к гидрофобным. Таким образом, за счет использования в качестве связующего СВМПЭ и разработанного способа получения композита удалось устранить главный недостаток торфа при сорбции нефтепродуктов с водной поверхности – его высокую гидрофильность.

Изучение сорбционной способности пленок СВМПЭ, наполненных торфом, к легким нефтепродуктам (маслу Mobil Suns S и ТАД-17) показало, что минимальной сорбционной емкостью обладают пленки со степенью наполнения 1–10 %, а максимальной сорбционной емкостью (6 кг масла на 1 кг сорбента) – пленки, содержащие 50 % торфа. Максимальная сорбционная емкость торфа составляет 3.5 кг масла на 1 кг сорбента.

Совместно с факультетом географии и геоэкологии СПбГУ проведены испытания полученного торфополимерного сорбента на основе СВМПЭ по очистке водной поверхности от нефтепродуктов. В ходе испытаний установлено, что содержание солей в морской воде не влияет на процесс ее очистки от нефтепродуктов данным сорбентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова Ю.Н., Назарова Е.В., Хижняк С.Д., Ананьева Т.А., Пахомов П.М. // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 1.
2. Пахомов П.М., Назарова Е.В., Ананьева Т.А., Михайлова Ю.Н., Хижняк С.Д. // Журн. прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 3.
3. Ананьева Т.А., Кузнецов А.Ю. // Хим. волокна. 2007. №2.
4. Волков Ф. В. // Дис. ... канд. техн. наук. СПб, 1999.
5. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42 Б, № 6. С. 1081.
6. Кузнецов А.Ю., Ананьева Т.А., Назарова Е.В., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства, применение. Тверь, 2003. Вып. 9. С. 195–197.
7. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 11. С. 1055–1072.
8. Гребенников С.Ф., Смотрина Т.В., Ананьева Т.А., Кузнецов А.Ю. // Журн. прикладной химии. 2005. Т. 78, вып. 6. С. 1006–1009.

К ВОПРОСУ О НКТС В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы образцы полистирола (ПС) и поливинилметилового эфира (ПВМЭ) и их смеси, в том числе с различной термической предысторией. Проведен анализ полученной информации на предмет наличия специфических взаимодействий в смеси ПС–ПВМЭ. Показано, что спектры аддитивны, а следовательно, никаких химически обусловленных взаимодействий для этой системы не существует. Предложен новый подход к пониманию природы совместимости этих полимеров в зависимости от условий приготовления их смеси с учетом природы используемых растворителей.

Система ПС–ПВМЭ является одной из наиболее изученных систем [1–5] и представляет большой интерес для исследования, так как она взаиморастворима в широком интервале температур и имеет нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) в области температур, удобных с технологической точки зрения. За длительный срок разными авторами получено более 50 видов фазовых диаграмм, имеющих НКТС. И только одно–два исследования дают информацию о наличии в данной системе еще и верхней критической температуры смешения (ВКТС) [2],

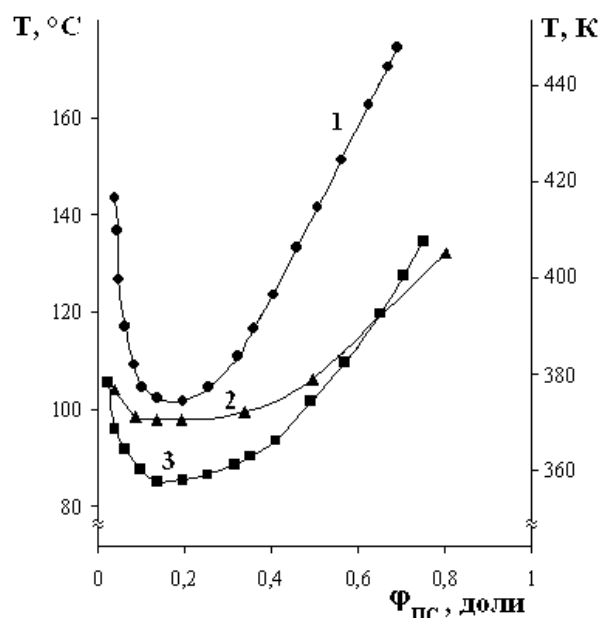


Рис.1. Сравнительная диаграмма фазового равновесия в системе ПС–ПВМЭ. Соотношение молекулярных масс полимеров $M_{\text{ПС}}/M_{\text{ПВМЭ}}$: 1 – 200kD/51,5kD [1]; 2 – 200kD/51,5kD [2]; 3 – 200kD/51,5kD [1]

расположенной ниже НКТС – в области комнатной температуры или чуть выше. В целом все работы посвящены изучению влияния молекулярной массы компонентов, их молекулярно-массового распределения, различных видов воздействия на систему (облучение, сдвиг и т.п.), на вид и положение фазовой диаграммы. Исследования показали, что подобные влияния совпадают в точности с предсказаниями теории Флори–Хаггинса. Но нельзя не отметить, что почти всем фазовым диаграммам, полученным ранее, свойственно значительное уширение купола бинадали, соответствующее области критических составов.

Многочисленные исследования фазовых диаграмм этой системы наряду с хорошо изученными

фактами имеют ряд интересных специфических особенностей. Во-первых, невозпроизводимость количественных данных по положению точек на температурно-концентрационном поле. На рис. 1 представлены фазовые диаграммы системы ПС–ПВМЭ, где видно, что для ряда одинаковых по молекулярной массе, ММР, способу приготовления систем фазовые диаграммы не только отличаются положением НКТС и критической точки, но и несколько меняется характер фазовых диаграмм.

Во-вторых, большой интерес представляет собранная нами статистика по методикам исследования системы ПС–ПВМЭ. Она показала, что за малыми исключениями исследования всегда проводились с уже готовыми смесевыми пленками, полученными из растворителя (почти всегда толуол). При этом техника получения смесевой пленки практически идентична у всех авторов. Но почему же тогда результат по фазовым диаграммам не воспроизводится? Почему вообще ранее не проводились исследования, в которых смесевая пленка получалась бы из расплава без применения растворителя? С нашей точки зрения (и это подтвердилось дальнейшими исследованиями), применение растворителя для приготовления смесевой пленки может оказывать определенное влияние на взаимодействие полимеров в смеси в дальнейшем, уже после удаления растворителя. К сожалению, ранее не проводились подобные исследования, все ограничилось только поиском «хороших» (толуол, бензол) и «плохих» (хлороформ, дихлорэтан) растворителей для системы ПС–ПВМЭ, т.е. таких растворителей, в которых смесь соответственно либо получается взаиморастворимой, либо нет.

В-третьих, какова вообще природа НКТС в этой системе? Обычно НКТС в бинарной полимерной системе предполагает наличие специфических взаимодействий между полимерами. Для системы ПС–ПВМЭ по мнению некоторых исследователей [6], подобные специфические взаимодействия обусловлены образованием комплекса [O...Ph] между неподеленной электронной парой кислорода эфирной группы ПВМЭ и π -системой фенильного кольца ПС, что следует из ИК спектров совместимых пленок ПС–ПВМЭ [7]. Но Jabbarу и Perras [8–9] не обнаружили в своих исследованиях никаких отклонений в спектрах в диапазоне $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами исходных полимеров. Следует также отметить, что описанный выше комплекс, по нашему мнению, обладает достаточно высокой лабильностью, поскольку его присутствие в растворах не сказывается на трансляционной подвижности компонентов, выполненных при температурах ниже НКТС [10]. Цель нашей работы – получение фазовых диаграмм полимерной системы ПС–ПВМЭ без использования растворителя. Кроме того, мы хотели провести специальный эксперимент, чтобы разобраться с разногласиями по поводу наличия специфических взаимодействий в этой системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы: полистирол (ПС) с молекулярной массой 9kD и молекулярно-массовым распределением $1,01 \div 1,03$; поливинилметилэфир (ПВМЭ) с молекулярной массой 45kD и молекулярно-массовым распределением 1,75. Пленку ПВМЭ получали поливом из 50% водного раствора на лавсановую пленку с последующей сушкой и вакуумированием до полного удаления воды.

Фазовая диаграмма определялась по методу оптической интерферометрии [11–12] на оптическом диффузиометре ОДА-2. С этой целью в диффузионной ячейке, которая представляет собой плоский клиновидный капилляр, приводили в контакт подготовленную пленку ПС с ПВМЭ. Использовалась пленка ПС толщиной $100 \div 150$ мкм, которую получали спеканием порошка ПС в диффузионной ячейке при температуре $T_{ст} + 50^\circ\text{C}$. Исследования проводили в интервале температур от 100 до 220°C . Предварительно методом ДСК была получена информация о температурном диапазоне деструкции полимеров. Для проведения эксперимента была использована методика ступенчатого повышения температуры: после формирования зоны взаимодиффузии температуру повышали ступенчато через каждые 20°C , термостатируя систему на каждой ступени в течение не менее 1×10^4 с. Затем проводился в том же режиме этап снижения температуры. При этом для каждого цикла повышения–понижения температуры определялись составы сосуществующих фаз. Хорошая воспроизводимость данных позволяет нам утверждать, что полученная диаграмма носит равновесный характер.

Инфракрасная спектроскопия. Были исследованы две серии образцов.

1. Пленки ПС и ПВМЭ, а также смесевая пленка (10% ПВМЭ), полученные прессованием из расплава, без применения растворителя. Пленки исходных полимеров получали прессованием из расплавов порошка ПС при 150°C (ПС-1), пленку ПВМЭ при 70°C (ПВМЭ), смесевая пленка готовилась по специальной методике многократного (12–15 раз) спрессовывания–смешения навесок исходных полимеров при 150°C . Гомогенность смесевой пленки проверялась на оптическом микроскопе.

2. Пленки ПС, полученные из «хорошего» растворителя (толуол) и отожженные до полного удаления растворителя при двух разных температурах 70°C (ПС-2) и 170°C (ПС-3) для двух разных пленок.

Спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 в диапазоне от 400 до 7000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фазовые диаграммы для исследуемых смесей ПС–ПВМЭ (опубликованы нами ранее [13–14]) качественно хорошо

согласуются с диаграммами, описанными в литературе, и теоретическими представлениями о закономерностях в системах с НКТС. То есть критическая точка смещается в область составов обогащенных ПВМЭ и вниз по температурной шкале при увеличении молекулярной массы ПС. При этом присутствуют некоторые количественные отклонения в положении НКТС. Мы склонны связывать это различие с отсутствием растворителя при исследовании полимерной системы, тем более что для систем с разной $M_{ПС}$ снижение НКТС одинаково на 30–40°C.

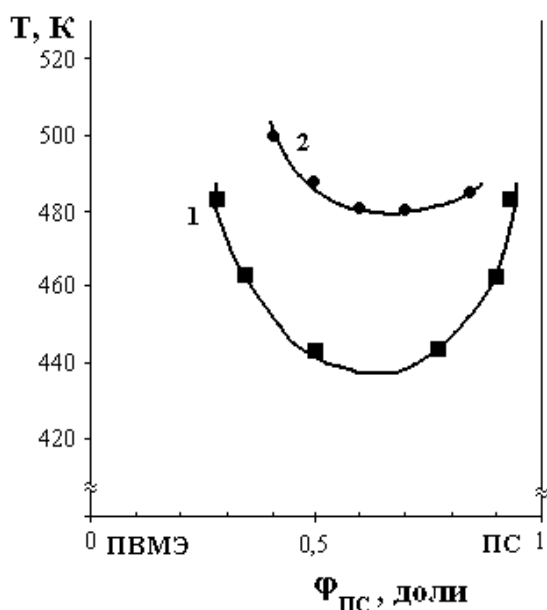


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПС–ПВМЭ: 1 – экспериментальная ($M_{ПС}=9$ kD, $M_{ПВМЭ}=45$ kD); 2 – литературная ($M_{ПС}=10$ kD, $M_{ПВМЭ}=51,5$ kD [2, 5])

На рис. 2 представлены фазовая диаграмма ПС–ПВМЭ с $M_{ПС}=9$ kD (кривая 1) и фазовая диаграмма подобной системы, но для смесевой пленки, полученной из толуола (кривая 2). Кроме вышеуказанного различия НКТС очевидно еще и то, что метод оптической интерферометрии для подобных систем позволяет получать фазовые диаграммы с высокими ветвями бинодалей, что невозможно было сделать ранее из-за неподходящей консистенции смесевых пленок, обогащенных по составу одним из компонентов.

Рассчитанные по составам сосуществующих фаз и алгоритму, предложенному в работах [14–15], парные параметры взаимодействия имеют положительные значения и изменяются для всех систем в интервале от 0,001 до 0,012.

Специфической особенностью данной системы является отрицательная температурная зависимость парного параметра взаимодействия.

Нами было проведено два эксперимента. Первый был направлен на поиск наличия специфических взаимодействий между ПС и ПВМЭ в смесевой пленке, полученной без растворителя. Для этого были измерены на ИК спектрометре тонкие пленки исходных полимеров и их смесь. В спектрах исходных полимеров наблюдались характерные для них полосы поглощения [16–19]. Но в спектре ПС присутствовала полоса поглощения при 1746 см⁻¹, относящаяся к колебаниям карбонильной группы. Так как интенсивность данной полосы очень низкая, мы считаем, что наличие данной полосы может быть обусловлено условиями получения полимера (монодисперсный ПС), когда в качестве специфического катализатора (типа Циглера–Натта) используется карбонилсодержащее соединение. В

таким случае ряд полимерных макромолекул может иметь карбонильные группы в виде концевых. В целом же спектр пленки ПС, полученной прессованием исходного порошкообразного полимера, является классическим и хорошо согласуется с энциклопедическими данными по спектрам полимеров [18].

Анализ спектра смеси показал, что по сравнению со спектрами исходных полимеров в спектрах смеси ПС–ПВМЭ не возникает новых полос и не происходит изменение относительных интенсивностей полос. Это говорит о том, что никаких существенных взаимодействий, затрагивающих деформационные и валентные колебания мономерных звеньев полимеров, в целом не происходит. На рис. 3 представлен фрагмент спектра.

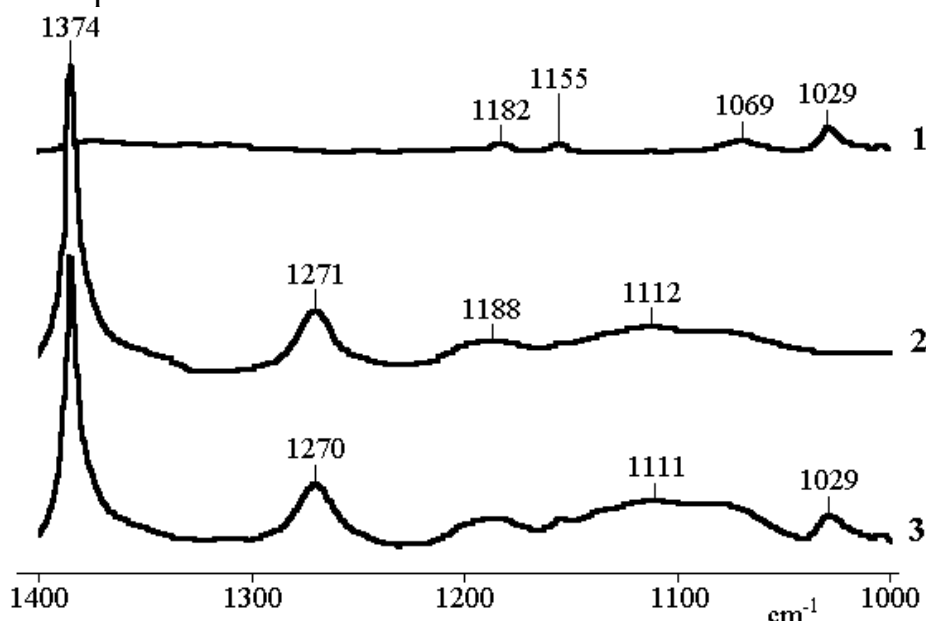


Рис. 3. ИК спектры образцов полимеров и их смесей, полученных без применения растворителя: 1 – ПС-1, 2 – ПВМЭ, 3 – смесь ПС+ПВМЭ

Хорошо видно, что также нет никаких изменений в интенсивности полос поглощения в области, которая по данным [7] могла бы быть отнесена к комплексу [O...Ph] (область спектра ~ 1110 cm^{-1}). Нами наблюдалось смещение полосы 3497 cm^{-1} в спектре исходного ПВМЭ к 3449 cm^{-1} в спектре смеси. Согласно [17–18] полоса 3497 cm^{-1} в спектре исходного ПВМЭ может быть отнесена либо к связанным водородными связями концевым ОН-группам, либо к концевым группам полимера, связанным с молекулами воды (возможен также гидролиз этих молекул). Смещение поглощения в низкочастотную область в спектре системы свидетельствует о другом виде более сильных водородных связей. Поскольку одновременно в спектре смеси полоса поглощения карбонильных групп наблюдается уже при 1729 cm^{-1} , то новые водородные связи, очевидно, обусловлены взаимодействием карбонильных групп ПС и концевых групп ПВМЭ.

Второй эксперимент был направлен на сравнение полистирольных пленок, полученных из расплава без растворителя и поливом из толуола. ИК спектры этих пленок представлены на рис. 4 (кривые 2 и 3) и для сравнения спектр прессованного ПС (кривая 1).

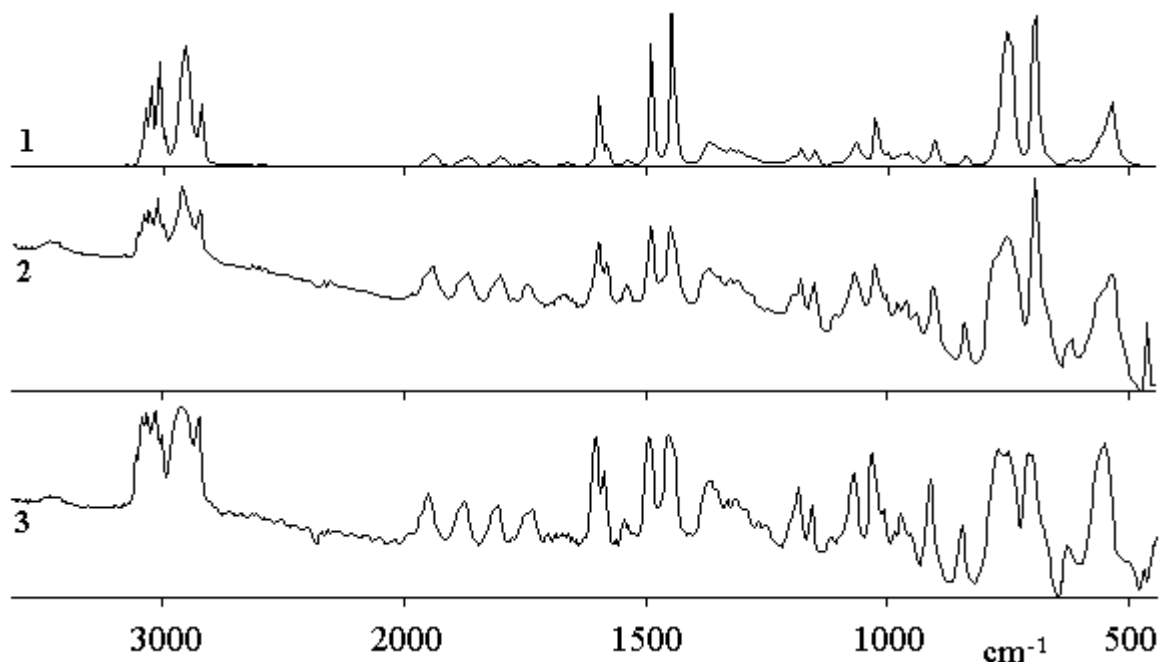


Рис. 4. ИК спектры пленок ПС: 1 – ПС-1; 2 – ПС-2; 3 – ПС-3

Следует отметить, что в отличие от спектра образца прессованного ПС спектр образцов, полученных из растворителя, не является строго классическим [17–18]. Различия ИК спектров образцов, полученных поливом из толуола и отожженных при разных температурах (70 и 170°C соответственно), касались относительных интенсивностей ряда полос. Наибольшие изменения наблюдаются в области 740–960 cm^{-1} (рис. 5), где проявляются полосы поглощения, относящиеся к СН-внеплоскостным колебаниям кольца.

Известно, что данные полосы чувствительны к надмолекулярной структуре полимера. Таким образом, полученный результат свидетельствует о различной конформации полимера, осажденного при разных температурах (при температуре отжига больше температуры стеклования ПС, т.е. при 170°C, надмолекулярная структура иная, чем для чистого (прессованного без растворителя) полимера). Аналогичные изменения относительных интенсивностей наблюдаются также в области СН-валентных колебаний кольца. Этот факт в совокупности с уширением полосы при 2917 cm^{-1} (СН₂-валентные колебания цепи) говорит об изменении взаимного расположения структурных единиц полимерной молекулы. Поскольку в случае ПС, осажденного при 170°C, полосы шире, то можно предполагать усиление как межмолекулярных, так и внутримолекулярных взаимодействий. Соответственно можно говорить о

том, что использование растворителя для приготовления смесевых пленок ПС–ПВМЭ приводит к изменению надмолекулярной структуры полимеров, обусловленных их конформационным состоянием, и, как следствие, искажает результат при измерении фазовой диаграммы.

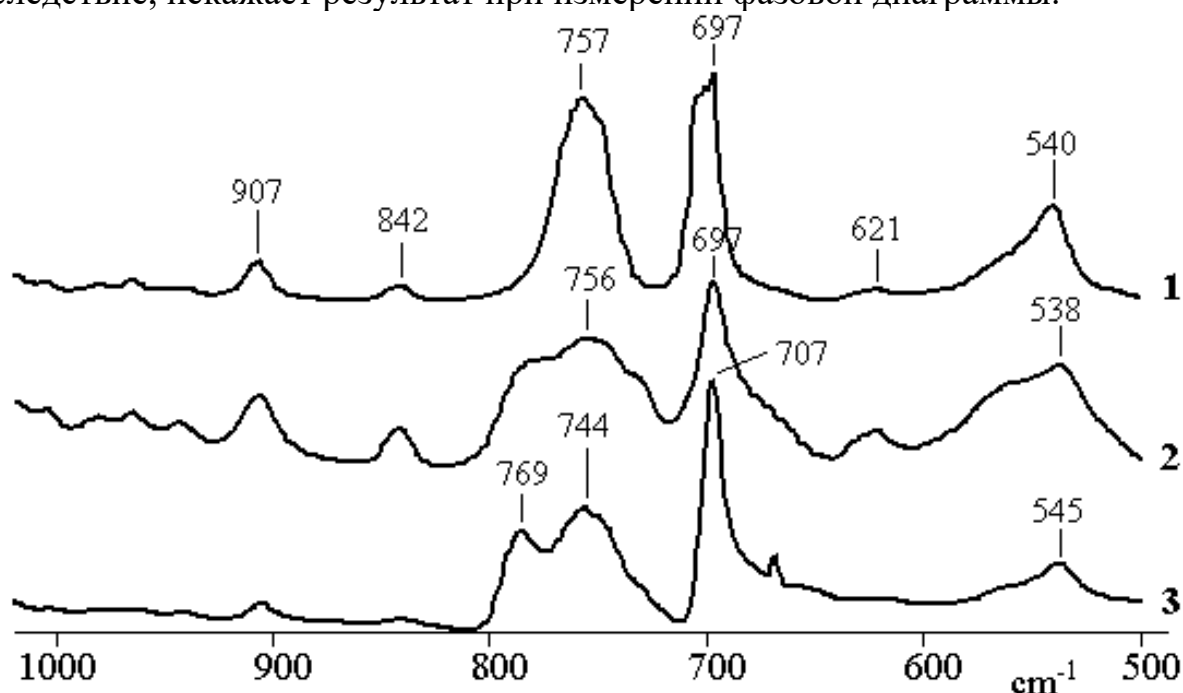


Рис. 5. ИК спектры пленок ПС: 1 – ПС-1; 2 – ПС-2; 3 – ПС-3

Если нет специфических взаимодействий между макромолекулами полимеров в смеси, то чем можно объяснить наличие НКТС в системе? Ответ на этот вопрос предполагаем в следующем: до достижения определенной температуры (НКТС) система является однофазной (полностью растворимой) за счет суммарного действия незначительных взаимодействий – небольших водородных связей между разными частями макромолекул ПС и ПВМЭ, взаимодействий между концевыми группами, а также за счет различного рода транс-гош-изомеризации полимерных цепей.

Таким образом, наши исследования показали, что применение растворителя для приготовления смесевых пленок полимеров на примере полимерной системы ПС–ПВМЭ не совсем корректно. ИК спектроскопия пленок ПС, полученного из толуола, показала надмолекулярные изменения полимера, а следовательно, его способность к смешению с другим полимером (ПВМЭ) изменяется. Как следствие, искажаются кривые бинодалей, соответствующие фазовым диаграммам смеси полимеров (в этом случае уже нельзя говорить о бинарности системы). Что касается специфических взаимодействий между полимерами при смешении, то анализ ИК спектров ясно показал, что никаких химически обусловленных взаимодействий для этой системы не существует. Мы предполагаем, что НКТС в этой полимерной системе является следствием суммарного

действия незначительных взаимодействий, в том числе различной изомеризации полимеров, а следовательно их специфичной укладки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishi T., Wang T.T., Kwei T.K. // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 227.
 2. Пол Д., Ньюман С. Полимерные смеси. М., 1981.
 3. Mani S., Malone M.F., Winter H.H. // *Macromolecules*. 1992. V.25. P. 5671.
 4. Halary J.L., Ubrich J.M., Nunsu J.M., Monnerie L., Stein R.S. // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 956.
 5. Nishi T., Kwei T.K. // *Polymer*. 1975. V. 16. P. 285.
 6. Большит Н.М., Тарабан В.Б. // *Высокомолек. соед.* 1993. Т. 35. С. 1272.
 7. Garcia D.E.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1984. V. 22. P. 107.
 8. Jabbari E., Peppas N.A. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 2175.
 9. Jabbari E., Peppas N.A. // *Polymer*. 1995. V. 36. P. 575.
 10. Green P.F., Adolf D.B., Gilliom L.R. // *Macromolecules*. 1991. V.24. P.3377.
 11. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979.
 12. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Коротченко Д.П., Громов В.В. Оптический диффузиометр. М., 1996.
 13. Никулова У.В., Чалых А.Е., Кулезнев В.Н. // *Учен. записки МИТХТ им. М.В. Ломоносова*. М., 2003. Вып. 7. С. 51.
 14. Никулова У.В. // *Дис. ... канд. хим. наук*. М., 2006.
 15. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // *Успехи химии*. 2004. Т. 73, №1. С.63.
 16. *Инфракрасная спектроскопия полимеров* / Под ред. И. Деханта. 1972; Пер. с нем.; Под ред. Э.Ф. Олейника. М., 1976.
 17. *The Aldrich library of infrared Spectra* / Second ed. C.J. Pouchert.
 18. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: Справочник. М., 2001.
 19. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам / Под ред. Н.С. Ениколопова, Э.Ф. Олейника. М., 1986.
-