

Академик АН УССР Ю. С. ЛИПАТОВ, В. Ф. РОСОВИЦКИЙ,
В. Ф. БАБИЧ

О ВЛИЯНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИЙ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Известно, что поверхность наполнителя оказывает заметное влияние на молекулярную подвижность в наполненном полимере ⁽¹⁾ и на дефектность полимерной сетки, образующейся в присутствии наполнителя ⁽²⁾. Вследствие этого многие свойства полимера в граничном слое, в том числе механические свойства и спектр времен релаксаций, могут изменяться ⁽³⁾. Расширение спектра времен релаксации в наполненных системах было оценено по величине параметра α из данных по диэлектрической релаксации ⁽⁴⁾. Имеются многочисленные данные, указывающие на возрастание среднего времени релаксации в полимерах, находящихся на поверхности твердых частиц ⁽⁴⁻⁶⁾. Возрастание среднего времени релаксации и расширение релаксационного спектра связано с изменением структуры поверхностного слоя и адсорбционным взаимодействием, ограничивающим молекулярную подвижность, а также влияющим на упаковку молекул. С этой точки зрения можно было бы ожидать, что с увеличением площади поверхности или концентрации наполнителя, эквивалентным увеличению доли полимера в граничном слое и уменьшению толщины прослойки полимера между частицами, будет происходить систематическое уменьшение молекулярной подвижности и увеличение средних времен релаксации до тех пор, пока сильное связывание макромолекул поверхностью не приведет к исключению из участия в релаксационном процессе релаксаторов, характеризующихся большими временами релаксации, как это наблюдается при вулканизации эластомеров. Поэтому можно полагать, что с изменением концентрации наполнителя будут происходить закономерные изменения в характере механических спектров времен релаксации. Поскольку специально этот вопрос до сих пор не исследовался, с целью проверки гипотезы нами были проведены исследования вязкоупругих свойств наполненных полимеров в динамическом режиме ⁽⁶⁾ нагружения. Были изучены частотные и температурные зависимости комплексного модуля сдвига G и тангенса угла механического потерь $\tan \delta$ для эпоксидной композиции с различной концентрацией φ кварцевого наполнителя. Из редуцированных зависимостей действительной части комплексного модуля сдвига от частоты деформирования методом Нинномия — Ферри с применением перфокарт ⁽⁷⁾ были вычислены спектры времен релаксации.

На рис. 1 приведены кривые значения спектральной функции H для времен релаксации τ больше 10 сек. при различных концентрациях наполнителя. Из рисунка видно, что при малой концентрации наполнителя ($\varphi=0,04$ от объема полимера) спектр времен релаксаций претерпевает заметные изменения лишь в области малых времен, несколько смещаясь в сторону малых времен релаксации.

Увеличение концентрации кварцевого наполнителя (см. кривые 2 и 3 рис. 1), помимо расширения в области малых времен, производит также расширение и сдвиг спектра в сторону больших времен. Кроме того, значения спектральной функции H возрастают при увеличении концентрации наполнителя, и наклон линейной части спектра в наполненных образцах меньше, чем в ненаполненном.

Учитывая, что спектр времен релаксации кварца не перекрывается со спектром связующего, отмеченные изменения в спектрах, очевидно, следует связывать лишь с изменениями свойств полимерной матрицы, обусловленных влиянием поверхности наполнителя, и с изменением условий ее деформирования вследствие влияния объема высокомолекулярного наполнителя.

Остановимся на анализе изменения условий деформирования полимера в присутствии наполнителя. В первую очередь следует отметить, что высокомолекулярный наполнитель при деформации наполненного образца практически не деформируется, поскольку его модуль в тысячи раз больше, чем

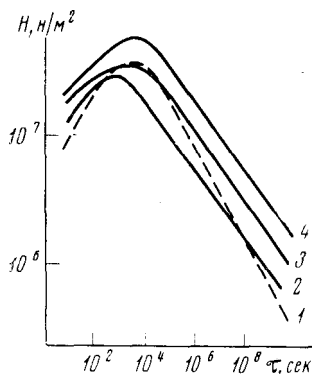


Рис. 1

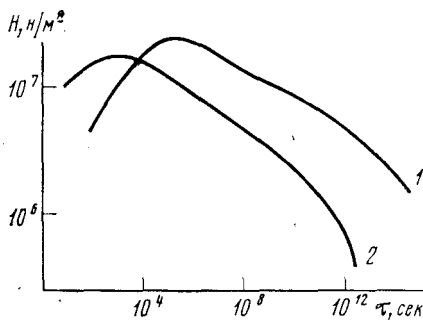


Рис. 2

Рис. 1. Спектры времен релаксаций наполненной кварцевым порошком полиэпоксидной смолы ЭД-5 при 80°. 1 — образцы без наполнителя; 2 — $\varphi=0,04$; 3 — $\varphi=0,31$; 4 — $\varphi=0,44$

Рис. 2. Спектры времен релаксаций при различной амплитуде деформации при 80°. 1 — $\varepsilon=0,01$; 2 — $\varepsilon=0,05$

у связующего. Поэтому деформация наполненного образца происходит только за счет деформации связующего. Наличие достаточно большого числа частиц недеформируемого наполнителя приводит к тому, что относительная деформация полимерных прослоек между частицами наполнителя может во много раз превосходить общую деформацию наполненного образца (⁸, ⁹). Вследствие этого и напряжения в полимерных прослойках имеют большую амплитуду. В соответствии с (¹⁰), увеличение напряжения приводит к уменьшению времени релаксации, чем и может быть объяснен начальный сдвиг спектра в сторону малых времен. Для подтверждения этого предположения нами был проделан дополнительный эксперимент, заключающийся в том, что амплитуда деформации испытываемого образца была увеличена в несколько раз.

Спектры времен релаксации при разной амплитуде деформации приведены на рис. 2. Из сравнения положения спектральных кривых видно, что, действительно, увеличение амплитуды деформации существенно сдвигает спектр в область малых времен. Это значит, что наличие кварцевого наполнителя должно было бы сместить спектральные кривые влево и величина смещения должна была бы возрастать по мере увеличения концентрации наполнителя. Из рис. 1, однако, видно, что такого смещения не происходит. Более того, по мере увеличения концентрации наполнителя спектры смещаются вправо, расширяются и изменяется наклон линейного участка спектральных кривых. Это дает основание предполагать, что с повышением концентрации наполнителя возрастает роль поверхности наполнителя, уменьшающей сегментальную подвижность связующего и, следовательно, сдвигающей спектры в сторону больших времен. Эти эффекты влияния поверхности не только компенсируют ожидаемый, вследствие несжимаемости наполнителя, сдвиг кривых влево, но еще и сдвигают спектральные кривые вправо. Особенно заметны смещения в области больших времен релакса-

ции. Это значит, что наибольшее влияние поверхность наполнителя оказывает на ограничение подвижности наиболее длинных структурных элементов, что и приводит к увеличению среднего времени релаксации. Некоторое расширение спектров в сторону малых времен релаксации может быть истолковано как следствие повышения дефектности полимерной сетки, образующейся в присутствии наполнителя ⁽²⁾, а также при разрыхлении молекулярной упаковки в гранитном слое полимера ⁽¹⁾.

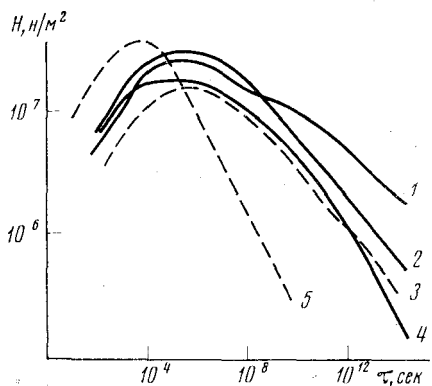


Рис. 3

Рис. 3. Спектры времен релаксаций образцов с полиэпоксидным наполнителем при 80°. 1 - $\varphi=0,05$; 2 - $\varphi=0,10$; 3 - $\varphi=0,40$; 4 - $\varphi=0,25$; 5 - спектр времен релаксаций наполнителя

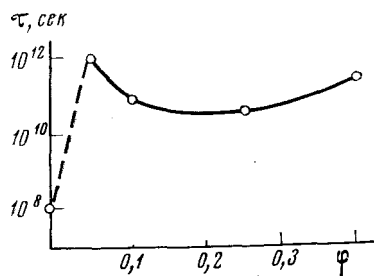


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость среднего времени релаксации от концентрации полиэпоксидного наполнителя при 80°

Таким образом, эксперименты с кварцевым наполнителем показали, что смещение кривых спектральной функции H в наполненных высокомодульным наполнителем полимерах является результатом воздействия, по крайней мере, двух причин, одна из которых — изменение условий деформирования в присутствии частиц наполнителя — сдвигает спектр влево, а другая — влияние поверхности наполнителя на свойства и структуру полимерной матрицы — вправо.

Представлялось целесообразным провести дальнейшие исследования, исключив влияние одного из факторов. Удобным оказалось исключение изменений условий деформирования полимерной матрицы путем выбора наполнителя, близкого по механическим свойствам к свойствам связующего. Наиболее подходящим наполнителем в этом отношении оказался порошок той же отвержденной эпоксидной смолы ЭД-5, которая использовалась и как связующее.

На рис. 3 приведены спектры времен релаксации образцов с таким наполнителем при разной концентрации наполнителя. Для сравнения там же приведена спектральная кривая образца, из которого был изготовлен наполнитель (эпоксидная смола, отвержденная в присутствии наполнителя). При анализе результатов этого эксперимента обращает на себя внимание существенный сдвиг спектральных кривых в сторону больших времен релаксации по сравнению со спектром смолы, отвержденной без наполнителя. В присутствии наполнителя происходит также расширение спектральных кривых и изменение их наклона. Характерно, что сдвиг и расширение спектров в этом случае заметно больше, чем для образцов с кварцевым наполнителем. Связано это с исключением фактора недеформируемости наполнителя, в результате чего влияние поверхности наполнителя на изменение свойств граничных слоев связующего, отверждаемого на этой поверхности, проявляется более четко.

С точки зрения повышения концентрации граничных слоев при повы-

шении концентрации наполнителя, следовало бы ожидать закономерного расположения спектральных кривых. На рис. 3 такая закономерность действительно прослеживается, но она оказалась сложнее, чем можно было ожидать. Действительно, непосредственно из рис. 3 видно, что по мере увеличения концентрации наполнителя правые части спектра сдвигаются в сторону больших времен. Это свидетельствует о том, что спектры граничных слоев связующего, отвержденного в присутствии наполнителя, существенно нетождественны спектрам полимерного наполнителя той же природы. С целью упрощения анализа рассмотрим концентрационную зависимость среднего времени релаксации изученных систем.

На рис. 4 приведена кривая зависимости среднего времени релаксации от концентрации наполнителя. Как видно из рисунка, зависимость эта имеет немонотонный характер с минимумом в области 15–20% концентрации наполнителя. Наряду с причинами, изложенными в начале статьи, такой характер может быть связан и с тем, что повышение концентрации наполнителя уменьшает среднее время релаксации системы, поскольку среднее время релаксации самого наполнителя меньше среднего времени релаксации связующего, отвержденного в присутствии наполнителя. В то же время, при повышении концентрации наполнителя повышается и доля граничных слоев. Повышение же концентрации граничных слоев с большим временем релаксации повышает среднее время релаксации системы. В результате противоположного действия этих двух факторов среднее время релаксации наполненного полимерным наполнителем полимера является немонотонной функцией концентрации наполнителя. Отмеченная немонотонность изменения вязкоупругих свойств может быть связана также с немонотонностью изменения структуры граничных слоев полимера на поверхности частиц при изменении их объемной доли и толщины.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что поверхность наполнителя действительно оказывает заметное и сложное влияние на спектры времен релаксации наполненных полимерных систем вследствие изменения условий деформирования прослоек полимерного связующего и изменения свойств граничного слоя полимера.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
4 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967. ² Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., т. А10, № 12, 2737 (1968). ³ Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, там же, т. Б10, № 11, 848 (1968). ⁴ Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, там же, т. А8, № 4, 592 (1966). ⁵ Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, там же, т. А11, № 4, 724 (1969). ⁶ Yu. S. Lipatov, V. F. Babich, V. F. Rosovizky, J. Appl. Polym. Sci., v. 18, 1213 (1974). ⁷ Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, М., 1963. ⁸ К. Д. Зигель, Н. К. Френсдорфф, А. В. Фогель, J. Appl. Polym. Sci., v. 13, 867 (1969). ⁹ В. Э. Заевский, Теоретическое описание вязкоупругих свойств наполненных полимерных систем, ВИНТИ, Деп. № 1691-70, 1970. ¹⁰ Г. И. Гуревич, Деформируемость сред и распределение сейсмических волн, М., 1974.