

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.А. Пазников, А.М. Белоусов, П.В. Петреков, А.Д. Насонов, М.А. Калинин

Исследованы вязкоупругие свойства структурированного тетразолсодержащего полимера методом динамического механического анализа в температурном интервале от -80 до 80°C . Установлено, что вязкоупругие свойства тетразолсодержащего полимера определяются химическим строением макромолекул, различной сегментальной подвижностью, не идеальностью пространственной сетки и различными степенями конверсии реакционноспособных групп как полимера, так и отвердителя.

На сегодняшний день несомненные достижения в химии производных тетразолов в значительной степени связаны с широким применением этих соединений в качестве ингибиторов коррозии, реагентов в аналитической химии, при создании новых лекарственных препаратов, высокоэнергетических материалов и полимерной основы композиционных материалов [1]. Первые полимерные производные тетразолов были синтезированы еще в начале 60-х годов прошлого столетия [2]. Полученные соединения существенно отличались комплексом уникальных свойств, что послужило толчком к дальнейшему развитию химии поливинилтетразолов и их перспективному практическому применению в различных областях деятельности человека. Несмотря на наличие обширных потенциальных возможностей для применения производных тетразола, конкретное использование многих из них до последнего времени сдерживается отсутствием удобных препаративных методов их исследования, надежных данных о термодинамических свойствах, фазовых состояниях и равновесных составах в различных реакциях.

Целью настоящей работы является исследование производных тетразолов, как полимерной основы композиционных материалов. Одной из завершающих стадий изготовление полимерных композиционных материалов является стадия перевода технологической массы из вязкотекучего состояния в упругоэластическое. Последние достигаются, как правило химической реакцией полимерной основы с отверждающим агентом под воздействием внешних факторов (температура, давление, излучение и т.д.), с образованием пространственно сшитой структуры полимера. Указанная

стадия является весьма значимой, так как именно на этой стадии будущее готовое изделие приобретает необходимый уровень физико-механических характеристик (ФМХ). Все вышесказанное требует детализированного исследования структуры тетразолсодержащего полимера в широком интервале температур (возможных температур эксплуатации), фазовые переходы, температуры стеклования и другие процессы, связанные с качественными преобразованиями этого полимера, как в системе полимер-отвердитель, так и в высоконаполненной системе (композитах).

В качестве объекта исследования был выбран поли-N-метилаллил-5-винилтетразол (МПВТ-А). Высокая энтальпия образования, повышенное содержание азота, химическая совместимость с другими компонентами композиционных материалов, низкая чувствительность к механическим воздействиям предопределяют большой интерес к этому полимеру.

Для исследования был использован метод динамического механического анализа (ДМА), который реализовывался на обратном крутильном маятнике. [3]. Из экспериментальных данных рассчитывались динамический модуль сдвига (G') и тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$). Для определения температур релаксационных переходов проводилась математическая обработка температурных зависимостей G' . Измерения проводились на частоте $\nu \approx 1$ Гц в интервале температур от -80°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Погрешность измерения для динамического модуля сдвига G' не превышала 5%, для тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta \approx 10\%$.

В качестве отверждающего использовался низкотемпературный отверждающий агент (ТОН-2), перспективность использования кото-

рого для тетразоловых полимеров и особенно их взаимодействия уже неоднократно рассматривалась в наших работах [4-6].

Концентрация отверждающего агента составляла 0,2 % от массы связующего.

Проведенные эксперименты показали, что характер температурных зависимостей динамического модуля сдвига (G') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) идентичен для образцов с различным содержанием отверждающего агента. Результаты представлены на рисунках 1,2.

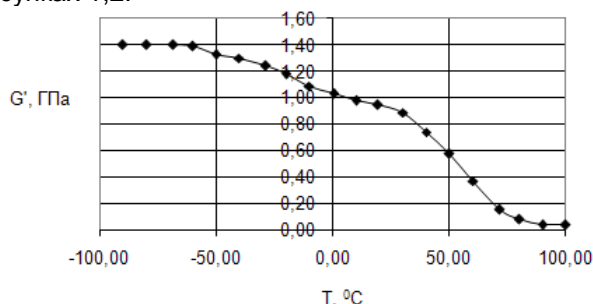


Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости от температуры

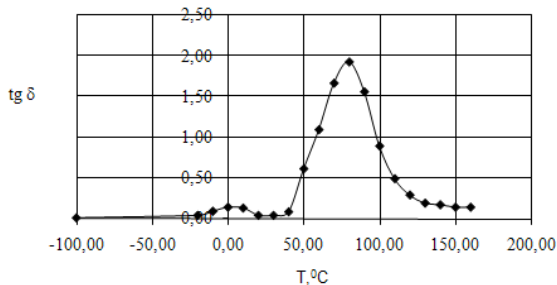


Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры

Из рисунков видно, что на зависимости G' и $\text{tg}\delta$ от температуры можно выделить три области.

Первая область от -80°C до 20°C . В данном диапазоне G' незначительно убывает, а $\text{tg}\delta$ остается практически неизменным.

Объясняется это высокими значениями отрицательных температур, при которых интенсивность молекулярного движения, обусловленная диффузией сегментом макромолекул – весьма низкая.

Система находится в стеклообразном состоянии, при котором с точки зрения физической кинетики, «выморожена» сегментальная подвижность. Незначительные изменения динамического модуля сдвига обусловлены, ве-

роятно, тем, что при повышении температуры в пространственно сшитом полимере начинается последовательное «размораживание» различных видов молекулярного движения. В ходе экспериментов при каждой установленной температуре необходимо было дождаться постоянства измеряемых величин (G' и $\text{tg}\delta$), т.е. в соответствии с теорией стеклования каждой температуре соответствует свое равновесное состояние, которое характеризуется некоторой структурой и молекулярной подвижностью. Каждый тип молекулярного движения связан с определенным процессом. В нашем случае, времена релаксационных процессов довольно велики, что связано опять же с очень низкими температурами, а также с тем, что полимер является пространственно сшитым и подвижность сегмента и макромолекул ограничена поперечными связями отверждающего агента.

Вторая область, от 20°C до 75°C (рисунок 1) отмечена резким уменьшением G' и возрастанием $\text{tg}\delta$. Столь существенные изменения температурной зависимости акустических свойств, связывают обычно с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или наоборот). Релаксационная область носит название α -релаксации. Так в результате повышения температуры происходит «размораживание» сегментальной подвижности микроброуновского типа, что и приводит в свою очередь к резкому изменению динамического модуля от 1500 МПа до 100 МПа.

При рассмотрении рисунка 2 температурной зависимости тангенса угла механических потерь видно, что температурный переход, соответствующий α -релаксации, носит единственный характер, что может говорить о достаточно равномерной пространственной сетке полимера. Необходимо также отметить, что при повышении температуры происходит уменьшение межмолекулярного взаимодействия соседних цепей макромолекул, вследствие повышения сегментальной подвижности. Это в свою очередь приводит к уменьшению динамического модуля упругости.

Дальнейший анализ рисунка 1 позволяет сделать вывод о том, что переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, как и обратный переход, происходит в некотором интервале температур. Для установления интервала температур и температуры стеклования было проведено сглаживание эксперимен-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

тальной кривой температурной зависимости $G' = f(t)$ методом наименьших квадратов и «сплайн»-аппроксимации [7].

В соответствии с методикой были рассчитаны первая и вторая производные G' от температуры. По полученным данным (рисунок 3) определена температура стеклования (минимум первой производной) и границы области стеклования (минимум и максимум второй производной).

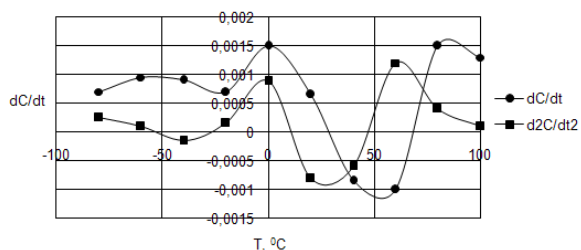


Рис. 3. Зависимость первой и второй производной динамического модуля упругости от температуры

Анализ рисунка 3 показывает, что переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит довольно в широком интервале температур (30-60°C). Последнее указывает на низкую степень кооперативности процесса стеклования. В свою очередь эта кооперация обусловлена своеобразной трехмерной структурой тетразолсодержащего полимера МПВТ-А.

Третья область выше 75°C (рисунок 1) соответствует конечной области высокоэластического состояния, и начальной области вязкотекучего состояния. Анализ температурной зависимости показывает, что эта область характеризуется постоянством динамического модуля упругости. Попытка провести эксперименты при более высоких температурах (80-90°C) не увенчалась успехом. Неудача объясняется тем, что при этих температурах образец начинает деформироваться и проявляет ползучесть. Это приводит к недостоверности и невоспроизводимости экспериментальных данных.

Таким образом, вязкоупругие свойства пространственно сшитого тетразолсодержащего полимера зависят не только от температурных режимов исследования, но и специфического химического строения макромолекул полимера, с различными подвижными сегментами, а также не идеальностью пространственной сетки и различными степенями конверсии реакционноспособных групп как самого полимера, так и отвердителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колдобский Г.И., Есиков К.А., Мызиков Л.В. // ЖОРХ. 2006. т.42 №4, с. 489.
2. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы. Иркутск: Изд-во Иркут.гос.ун-та, 2003.– 104с.
3. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.- 295с.
4. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Петрова Г.Я., Калмыков П.И. Исследование низкотемпературного отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола // Ползуновский вестник. 2003 №1-2. с. 162-165.
5. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Орлова Н.А. Влияние различных факторов на процесс отверждения тетразолсодержащих полимеров// Известия высших учебных заведений, серия химия и химическая технология.– 2006.– т.49.– №6.– С.3-10.
6. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Орлова Н.А. Исследование процессов структурирования тетразолсодержащих полимеров различными системами отверждения// Изв. Высш. Учеб. Завед., сер. Хим. И хим. Технология, 2006.– т.49.–№8.–с. 3-9.
7. Исупов В.В., Старцев О.В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров. // В сб. Международной конференции «Математические модели и численные методы механики сплошных сред», Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996. – С. 292-293.