

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

Р. М. КЕССЕНИХ, А. В. ПЕТРОВ, Т. К. ЖИТКОВА

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной и кабельной техники)

В данной работе нами были исследованы термомеханические свойства и температуры размягчения сополимеров стирола с 9-этилкарбазолом-3, 6-диаллиловым эфиром дикарбоновой кислоты (д. э. д. к.). Концентрация эфира составляла 5, 10, 30 весовых процентов.

Исследования проводились на весах Каргина. При приложении нагрузки напряжение в образце σ составляло $0,6 \div 4,5 \text{ кг/см}^2$. Время воздействия нагрузки изменялось в пределах 1 сек \div 30 мин. Время выдержки образца при постоянной температуре составляло 20 мин.

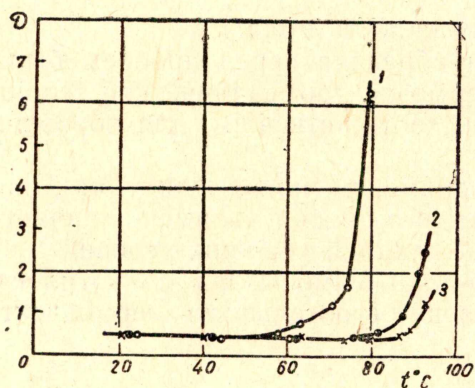


Рис. 1. Термомеханические кривые для сополимера 95% стирола + 5% д. э. д. к.; $\sigma = 0,6 \text{ кг/см}^2$: 1 — $\tau = 30 \text{ мин}$; 2 — $\tau = 1 \text{ мин}$; 3 — $\tau = 10 \text{ сек}$

На рис. 1 представлены термомеханические кривые (ТМК) для сополимера стирола с 10% д. э. д. к. при одной и той же нагрузке, но различных временах ее воздействия. Кривые состоят лишь из двух участков: пологой части и крутой ветви. Из подобных кривых температура размягчения T'_c определялась по точке пересечения продолжения линейных участков, расположенных по разные стороны от перегиба [1].

Увеличение σ вызывает смещение ТМК в сторону более низких температур рис. 2, следовательно, T'_c в данном случае зависит как от величины нагрузки, так и от времени ее воздействия. При этом время релаксации τ изменяется по закону [3]

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \alpha \sigma}{RT}}, \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации при $\sigma = 0$.

α — постоянная величина для данного сополимера.

При приложении постоянной нагрузки деформация в полимерах, в области T'_c , наиболее заметно начинает проявляться в том случае, если время воздействия нагрузки соизмеримо со временем релаксации τ системы.

По термомеханическим кривым рис. 1 были найдены значения T_c' для различных времен релаксации и построена зависимость $\lg \tau = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$

рис. 3. С увеличением σ прямые $\lg \tau = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ смещаются в сторону пониженных температур и образуют своеобразный пучок, сходящийся при $T = T_n$, где T_n — температура полюса.

В этом случае при $\sigma = \text{const}$ уравнение (1) будет иметь вид

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{U_0 - \alpha \sigma}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n}\right). \quad (2)$$

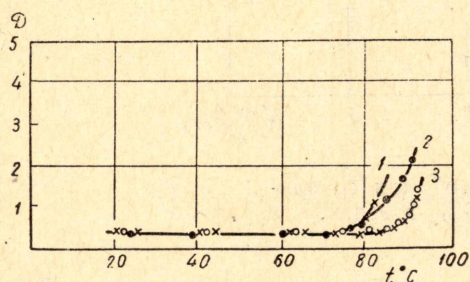


Рис. 2. Термомеханические кривые для сополимера 95% стирола + 5% д. э. д. к. $\tau = 10$ сгк
1 — $\sigma = 4,5 \text{ кг/см}^2$ 3 — $\sigma = 0,9 \text{ кг/см}^2$
2 — $\sigma = 3,0 \text{ кг/см}^2$ 3 — $\sigma = 0,6 \text{ кг/см}^2$

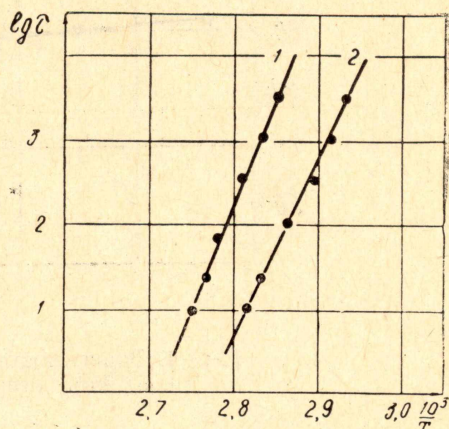


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ для сополимера 95% стирола + 5% д. э. д. к.: 1 — $\sigma = 0,6 \text{ кг/см}^2$; 2 — $\sigma = 4,5 \text{ кг/см}^2$

Тангенс угла наклона этой зависимости к оси абсцисс характеризует собой энергию активации деформационного процесса при данном значении σ

$$U = \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot 2,3 \cdot R. \quad (3)$$

Зависимость $U = \varphi(\sigma)$ для сополимера с 10% д. э. д. к. приведена на рис. 4, из которого видно, что с увеличением нагрузки на сополимер наблюдается уменьшение энергии процесса деформации.

Величина U_0 при $\sigma = 0$ определялась из уравнения

$$U = U_0 - \alpha \sigma \quad (4)$$

и равна для указанного материала 86 ккал/моль.

Значения постоянных коэффициентов α для исследуемых полимеров определялись по углу наклона зависимости $U = \varphi(\sigma)$ и лежат в пределах $2,8 \div 3 \frac{\text{ккал. см}^2}{\text{моль. кг}}$;

На рис. 5 представлены ТМК для сополимеров с различной концентрацией д. э. д. к., из которых видно, что увеличение д. э. д. к. приводит к понижению T_c' .

Вследствие того, что T_c' зависит от величины приложенной нагрузки, определение температур стеклования исследуемых сополимеров производилось путем экстраполяции зависимости $T_c' = \varphi(\sigma)$ при $\sigma = 0$ [2]. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Понижение температуры стеклования T_c с ростом концентрации д. э. д. к. свидетельствует о преобладающем влиянии эффекта пластификации в сравнении с эффектом «сшивания». При наличии в полистироле

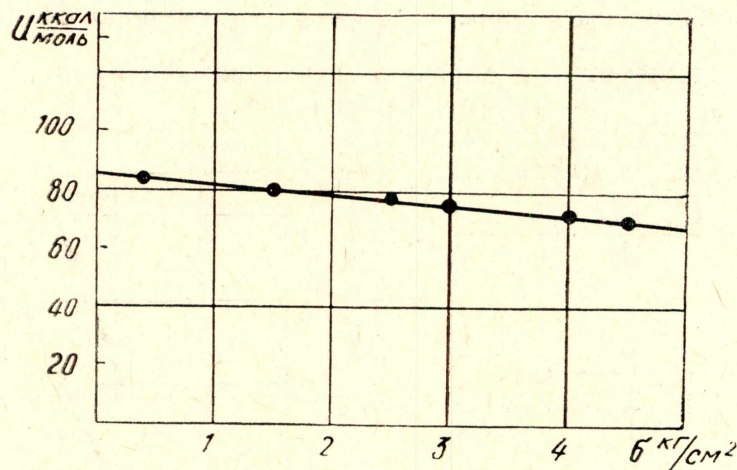


Рис. 4. Зависимость $U = \Phi(\sigma)$ для сополимера 95% стирола + 5% д. э. д. к.

химической связи между макромолекулами T_c его повышается [4], в данном случае такие связи, по-видимому, не образуются, а сшиваются между собой в основном молекулы д. э. д. к., препятствуя росту цепей полистирола, уменьшая его плотность упаковки и T_c .

Таблица 1

Название материала	T_c
95% стирола — 5% д. э. д. к.	89
90% стирола — 10% д. э. д. к.	82
70% стирола — 30% д. э. д. к.	72

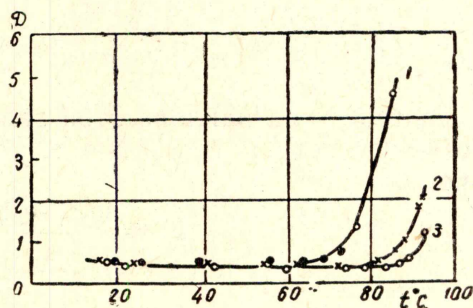


Рис. 5. Термомеханические кривые для сополимеров стирола с д. э. д. к. $\tau = 10$ сек; $\sigma = 0,6$ кг/см²;
 1 — 70% стирола 30% д.э.д.к.;
 2 — 90% стирола 10% д.э.д.к.;
 3 — 95% стирола 5% д.э.д.к.

Таким образом, увеличение концентрации д. э. д. к. приводит к снижению T_c сополимера, что обусловлено, по-видимому, разрыхлением структуры сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский. ВМС, 1698, 1961.
2. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский. ВМС, 2, 778, 1960.
3. С. Б. Ратнер, М. Д. Френкель, Ю. И. Брюхин. Пластические массы: 8, 1967.
4. С. К. Кувшинский. ВМС, 7, 1554, 1965.