

температуры 5 град/мин в интервале 20-500°C. Результаты расчета энергий активации E_a представлены на рис.2.

Данные, представленные на рис.2, показывают, что Uvinul 4050 Н и ТС-11 практически не ингибируют окислительные процессы в расплаве полимера, в то время как ТС-17 значительно повышает энергию активации, то есть проявляет стабилизирующий эффект не только в твердой фазе (при эксплуатации изделий), но и в расплаве (т.е. при переработке полимера).

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что соединения ТС-11 и ТС-17 являются термостабилизаторами на уровне промышленного стабилизатора Uvinul 4050 Н фирмы BASF, причем ТС-17 значительно превосходит ТС-11 и Uvinul 4050 Н по своему ингибирующему действию в расплаве полимера. ТС-11 и особенно ТС-17 являются перспективными для использования в качестве промышленных термостабилизаторов полипропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 5096948 США, МКИ 5 С 08 К 5/34. Resistant resin compositions.
2. А.с. 254186 ЧССР, МКИ⁴ С 08 К 5/34. Термостабилизатор.
3. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров.-М.: Химия, 1986.
4. Broido A., Semple A. // J. Polym. Sci. 1969.- Part A.2., Vol 7, № 10, P.1761-1772.
5. Прокопчук Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // Весці АНБ. Сер. хім. навук. 1984, № 4, С. 119-121.

УДК 541.64:620.168.3

Р.М.Долинская, вед.н.сотр;
Е.И.Щербина, профессор;
Н.Р.Прокопчук, профессор;
Е.И.Родионова, мл.н.сотр

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

The halfempiric prognosis of the property's of the polymers material depending on the chemical structure of the repeated link of the macromolecule's is a very actual problem.

В настоящее время хорошо известна качественная зависимость свойств полимерных материалов от величины межмолекулярных взаимодействий. Однако соответствующих количественных корреляций получить не удавалось [1-5]. Принято считать, что межмолекулярное взаимодействие в полимерах основывается на действии тех же сил, которые имеют ме-

сто в низкомолекулярных системах. Кроме того, для оценки свойств полимер-полимерных, в том числе эластомер-полимерных систем важным моментом является анализ энергетических характеристик этих систем [6-8]. Знание этих характеристик не дает представления о пространственном расположении и межмолекулярном взаимодействии структурных элементов полимеров в системах, а, следовательно, не позволяет с достаточной достоверностью прогнозировать их свойства, в том числе прочностные. Для определения энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.вз.}$) широко используются методы квантовой химии. Для расчета энергии межмолекулярных взаимодействий бинарных полимер-эластомерных систем нами был применен метод Дьюара-Стюарта [9]. Объектами исследования служили системы на основе каучуков этиленпропиленового (СКЭПТ), изопренового (СКИ), бутадиеннитрильного (БНК) и полимеров полиэтилена (ПЭ), поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилентерефталата (ПТФЭ).

Для определения влияния $E_{м.вз.}$ структурных элементов на прочностные свойства систем были рассмотрены различные энергетические характеристики полимерных композитов на их основе. Вычисляли усредненные (приведенные на один атом углерода сегмента эластомера) минимальное, максимальное и среднее значение $E_{м.вз.}$ полимеров: минимальное - когда преобладают силы отталкивания и минимальных по значениям энергий взаимодействия:

$$E_{м.вз. \Sigma \min} = \sum e_{\min} / n_c; \quad (1)$$

максимальное - когда преобладают силы отталкивания и максимальных по значениям энергий взаимодействия:

$$E_{м.вз. \Sigma \max} = \sum e_{\max} / n_c; \quad (2)$$

среднее - рассчитанное с учетом вероятности взаимодействия структурных элементов каждого полимера:

$$E_{м.вз. \Sigma \text{mid}} = \sum e_{\min(\max)} p / n_c, \quad (3)$$

где $e_{\min(\max)}$ - энергия межмолекулярного взаимодействия пары структурных элементов при минимальной (максимальной) благоприятной возможности их взаимодействия; p - вероятность взаимодействия структурных элементов с максимальной (минимальной) $E_{м.вз.}$; n_c - количество атомов углерода в одном сегменте полимера.

Приведенные значения энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров для рассматриваемых систем сведены в табл. 1.

Табл.1. Значения приведенных энергий межмолекулярного взаимодействия полимер-эластомерных систем

Полимер	Эластомер	$E_{м.вз. \Sigma \min}, \text{эВ}$	$E_{м.вз. \Sigma \max}, \text{эВ}$	$E_{м.вз. \Sigma \text{mid}}, \text{эВ}$
ПЭ	СКЭПТ-60	-0,217	-0,217	-0,217
	СКИ-3	-0,312	-0,342	-0,332
	БНК-26	-0,237	-0,237	-0,237
ПВХ	СКЭПТ-60	-0,163	-0,285	-0,254
	СКИ-3	-0,057	-0,452	-0,354
	БНК-26	-0,112	-0,324	-0,273
ПТФЭ	СКЭПТ-60	-0,465	-0,465	-0,465
	СКИ-3	-0,26	-0,26	-0,26
	БНК-26	-0,18	-0,18	-0,18

Табл.2. Зависимости прочностных свойств полимерных систем от максимальной энергии межмолекулярного взаимодействия структурных элементов (СЭ) и их сегментов

Полимер	Эластомер	Максимальные значения	
		элементарной энергии межмолекулярного взаимодействия СЭ, эВ	прочности при растяжении, МПа
ПЭ	СКЭПТ-60	-0,36	8,0
	СКИ-3	-0,97	12,0
	БНК-26	-0,36	8,0
ПВХ	СКЭПТ-60	-0,36	2,7
	СКИ-3	-0,84	14,0
	БНК-26	-0,51	13,0
ПТФЭ	СКЭПТ-60	-0,30	5,6
	СКИ-3	-0,35	17,0
	БНК-26	-0,48	12,9

Как видно из табл.1-2, прямой зависимости прочностных показателей от усредненных (приведенных) на один атом углерода сегмента эластомера значений $E_{м.вз}$ не наблюдалось. Установлено, что большим значениям максимальной энергии межмолекулярного взаимодействия между структурными элементами в сегменте соответствовали большие значения максимальной прочности при растяжении (σ). Одинаковым значениям максимальной энергии межмолекулярного взаимодействия между структурными элементами сегментов соответствовали одинаковые значения σ . Такая зависимость наблюдалась для всех изученных полимерных систем.

Таким образом, межмолекулярное взаимодействие композиционных материалов зависит от химического строения полимерных систем, а последнее обуславливает его степень упорядоченности, возникающую при деформировании. Прочность полимерных материалов в процессе ориентации заметно изменяется. Влияние упорядочения структуры и молекулярной ориентации при деформации резин отмечено еще Б.А.Догадкиным [10]. Фундаментальным является эмпирически установленный В.Е.Гулем [11] факт, свидетельствующий о том, что при прочих равных условиях более прочные композиционные материалы получаются у полимеров с относительно высоким межмолекулярным взаимодействием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шиц Л.А. Когезия // Энциклопедия полимеров. - М., 1972. - Т.1. - С.1040-1051.
2. Перепелкин К.Е. Межмолекулярные взаимодействия в волокнообразующих линейных полимерах и их некоторые механические свойства // Механика полимеров. - 1971. - № 5. - С. 790-795.
3. Перепелкин К.Е. Некоторые закономерности упругих свойств ориентированных волокнообразующих полимеров и волокон // Механика полимеров. - 1966. - №1. - С.34-42.
4. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. - М.: Химия, 1985.
5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978.
6. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. - М.: Химия, 1980.
7. Шварц А.Г., Динзбург Б.И. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. - М.: Химия, 1972.
8. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. - М.: Высшая школа, 1979.
9. Хаймович А.М., Литинский А.О., Рахимов А.И. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимерных систем. 1993. - Деп. в ВИНТИ 27.04.93, № 1467-В93.
10. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. - М.: Химия, 1972.
11. Гуль В.Е., Сиднева Н.Я., Догадкин Б.А. Изучение процессов разрушения каучукового полимера // Коллоидный журнал. - 1951. - Т.13, № 6. - С.422-431.