

## Влияние молекулярной массы полиметилметакрилата на молекулярную подвижность и комплекс физико-механических характеристик

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, В.А. ЛОМОВСКОЙ, Е.Н. ПОЛЫВАНАЯ, А. Н. ТРОФИМОВ, Н.Л. ШЕМБЕЛЬ

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Полиметилметакрилат (ПММА) аморфный линейный полимер, который широко применяется для производства оптически прозрачных конструкций в авиации, машиностроении и бытовой технике. Переработка ПММА осуществляется в высокоэластическом (ориентация) и вязкотекучем (литье, экструзия) состояниях, что определяет особенности метода переработки и свойства готового изделия.

Каждому агрегатному состоянию полимера соответствует определенный вид деформаций: в стеклообразном – упругие ( $\epsilon_{упр}$ ), в вязкотекучем – пластические ( $\epsilon_{пл}$ ), в высокоэластическом – специфические (свойственные только для полимеров) высокоэластические ( $\epsilon_{вэл}$ ). В полимере изначально заложены все виды деформаций (упругие, пластические и высокоэластические). Однако доля вклада каждого отдельного вида деформации в общую (суммарную) деформацию ( $\epsilon_{общ}$ ) меняется и зависит от условий испытаний, воздействия внешних факторов (температура, скорость и вид нагружения) на полимер и реакций (откликом) на них элементов структуры с разной подвижностью.

Различные состояния полимера, включая стеклообразное, ограничены пределами времен релаксации и связаны с разными механизмами молекулярной подвижности, затрагивающими кинетические единицы различных размеров. За каждый вид деформации отвечает определенный механизм молекулярной подвижности, обусловленный строением макромолекул, их взаимодействием и подвижностью различных кинетических единиц. Так, упругие деформации полимеров в стеклообразном состоянии обусловлены смещением атомов в макромолекулах, приводящим к изменениям межатомных расстояний и углов между направлениями валентных связей. Эти деформации обратимы и малы по величине. Большие обратимые высокоэластические деформации связаны с движением участков цепей макромолекул. Их движение осуществляется в результате поворотов соседних звеньев цепи относительно направления связи между ними без изменения величины межатомных расстояний и валентных углов. Поскольку звенья связаны в цепь, такое движение может быть обеспечено лишь при достаточной длине их последовательностей. Минимальное значение длины соответствует размеру сегмента. В вязкотекучем состоянии пластическая деформация (объемное течение) полимеров связана с взаимным перемещением макромолекул под действием приложенного напряжения.

В общем случае деформация полимера должна рассматриваться как сумма деформаций трех видов:

$$\epsilon_{общ} = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вэл} + \epsilon_{пл}$$

Отличительной особенностью полимеров является зависимость их свойств от молекулярной массы, а также формирования флуктуационной сетки зацеплений.

Целью настоящей работы является исследование влияния молекулярной массы на подвижность различных структурных элементов, температуры структурных переходов (стеклования и текучести), комплекс релаксационных и физико-механических характеристик ПММА.

### Экспериментальная часть

В работе использовали образцы аморфного линейного ПММА различной молекулярной массы от  $90 \cdot 10^3$  до  $900 \cdot 10^3$ , синтезированного методом радикальной полимеризации. Образцы были предоставлены НИИ Полимеров г. Дзержинск.\*

Оценку молекулярной массы ПММА проводили методом вискозиметрии ( $M_\eta$ ), измеряя вязкость разбавленных растворов полимера в толуоле в капиллярном вискозиметре Оствальда-Пинкевича. Для расчета молекулярной массы ПММА использовали уравнение Марка - Куна - Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где  $K$  – константа, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя,  $\alpha$  – коэффициент, связанный с конформацией макромолекул. Для ПММА в растворе толуола и при температуре  $30^\circ\text{C}$  –  $K = 3,105 \cdot 10^4$  и  $\alpha = 0,578$  [1].

Для полученных образцов ПММА значения  $M_\eta$  составили: 90990, 183500, 625200 и 971800.

В данной работе для характеристики молекулярно-массового распределения (ММР) образцов ПММА использовали среднечисленную ( $M_n$ ) и средневесовую молекулярные массы ( $M_w$ ).

Для определения среднечисленного и средневесового значений молекулярной массы использовали метод геле-проникающей хроматографии (ГПХ) [2].

В таблице 1 приведены значения молекулярных масс и молекулярно-массового распределения для образцов ПММА.

Таблица 1. Значение молекулярных масс и ММР для образцов ПММА.

| Образец | $M_1$  | $M_n$  | $M_w$  | $M_w/M_n$ |
|---------|--------|--------|--------|-----------|
| ПММА-1  | 90990  | 63000  | 101000 | 1,603     |
| ПММА-2  | 183500 | 115000 | 198000 | 1,722     |
| ПММА-3  | 625200 | 418000 | 640000 | 1,531     |
| ПММА-4  | 971800 | 641000 | 980000 | 1,529     |

Среднечисленное значение молекулярной массы для ПММА не совпадает со средневесовым, причем значение средневесовой молекулярной массы  $M_w$  больше среднечисленной молекулярной массы  $M_n$ . Значение константы  $\alpha$  лежит в интервале 0,5–1,0, ближе к 1,0 и поэтому средневязкостная молекулярная масса по величине ближе к средневесовой и равна ей при  $\alpha = 1$ . Средневесовое значение  $M_w$  отклоняется от средневязкостного значения  $M_\eta$ , полученного методом вискозиметрии, не более чем на 20 %. Отношение  $M_w/M_n$  является мерой полидисперсности ПММА. Значение  $M_w/M_n$  больше 1,5, что соответствует достаточно широкому молекулярно-массовому распределению, которое зависит от условий и кинетики процесса синтеза полимера. Величина  $M_w$  чувствительна к присутствию молекул более высокой молекулярной массы, а  $M_n$  – к молекулам более низкой молекулярной массы.

Представленные образцы ПММА имеют молекулярную массу значительно больше сегмента ( $M_c = 10^4$ ) и начала организации флуктуационной сетки ( $M_{fc} = 37500$ ).

Для определения подвижности разных элементов в молекулярной структуре образцов ПММА исследовали внутреннее

\* Авторы выражают благодарность В.В. Гузееву и Е.Н. Овчинникову за предоставленные для исследования образцы ПММА.

трение на горизонтальном крутильном маятнике с консольным закреплением исследуемого образца [3]. При данном режиме внешних механических воздействий в качестве меры рассеиваемой в исследуемом образце энергии взят логарифмический декремент затухания  $\lambda$ . Декремент  $\lambda$  связан непосредственно с диссипативными параметрами процесса:

$$A(t) = A_0 \exp[-(\beta t)] = A_0 \exp[-(\lambda/T)t],$$

где  $A(t)$  и  $A_0$  – соответственно текущее и начальное максимальное значения амплитуды затухающего синусоидального переходного процесса,  $\beta = r/2m$  – коэффициент затухания амплитуды переходной синусоидальной функции,  $r$  – коэффициент вязкого сопротивления при синусоидальной деформации, т.е. диссипативный параметр,  $m$  – масса структурно-кинетического элемента, подвижность которого обуславливает диссипацию,  $t$  – время,  $\lambda = \beta T$  – логарифмический декремент затухания переходной функции,  $T$  – период колебаний переходной функции.

Декремент затухания рассчитывали по формуле:

$$\lambda = (1/N) \ln(A_1/A_n)$$

где  $N$  – число периодов колебаний колебательной системы с исследуемым материалом;  $A_1$  – амплитуда 1-го;  $A_n$  – амплитуда  $n$ -го колебания.

На основании химического строения полимерной цепи ПММА (рис. 1.) можно предположить наличие большого количества физических релаксационных переходов в линейном полимере [4]. Так можно ожидать появление наиболее интенсивных переходов, относящихся к  $\alpha$ - и  $\gamma_3$ -переходам (табл. 2.). Вращательные степени свободы, относящиеся к боковым группам – процессы  $\gamma$ -релаксации. К ним относятся (рис. 1) вращение  $\text{CH}_3$ -группы в эфирной группе  $\text{COOCH}_3$  ( $\gamma_1$ -релаксация) и  $\alpha$ -метильной группы, связанной непосредственно с полимерной цепью ( $\gamma_2$ -релаксация). Более сложные вращательные движения осуществляются полярной группой  $\text{OCH}_3$  ( $\gamma_3$ -релаксация) и эфирной группой  $\text{COOCH}_3$  около поперечной к оси цепи ( $\gamma_3$ -релаксация).

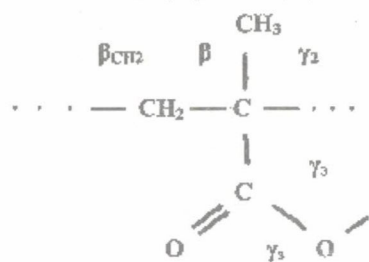


Рис. 1. Структура полимерной цепи ПММА.

В группе  $\gamma$ -переходов самый быстрый процесс релаксации  $\gamma_1$ , относится к подвижности  $\text{CH}_3$ -группы, а самый медленный – к  $\gamma_3$ -релаксации.

Из химического строения полимерной цепи ПММА (рис. 1) можно ожидать появление ряда мелкомасштабных релаксационных переходов (табл. 2.), связанных с внутримолекулярными формами вращательных движений атомных групп около различных осей [5].

Все вращательные движения (степени свободы) атомных групп около оси полимерной цепи соответствуют процессам  $\beta$ -релаксации. В цепи ПММА (рис. 1) имеются две такие группы –  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ .

В работе [6] исследовали  $\alpha$ - и  $\gamma_3$ - переходы по спектрам внутреннего трения ПММА, где вместо боковой  $\text{CH}_3$ -группы соответственно присутствуют группы  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ . ПММА при  $\nu = 1$  Гц дает  $T_\alpha = 131^\circ\text{C}$  и  $T_{\gamma_3} = 25^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с данными таблицы 2. При увеличении числа групп  $\text{CH}_2$  в боковой группе  $T_\alpha$  снижается и достигает  $50^\circ\text{C}$  для поли-*n*-бутилметакрилата. Смещенный к низким температурам  $\alpha$ -максимум частично

поглощает  $\gamma_3$ -максимум. При этом с увеличением числа  $\text{CH}_2$ -групп в боковой группе температура  $\gamma_3$ -перехода остается неизменной. Это является доказательством правильности предположения, что природа  $\gamma_3$ -перехода связана с вращением эфирной группы вокруг собственной оси, а не вокруг оси цепи вместе с боковой  $\text{CH}_3$ -группой.

Таблица 2. Характеристики релаксационных переходов в ПММА.

| Релаксационный переход | Температура перехода $T_i$ , °C ( $\nu = 1$ Гц) | Энергия активации, $U_i$ ( $\pm 2$ ), кДж/моль | Коэффициент $B_i$ ( $\pm 20\%$ ), с | Кинетическая единица ответственная за релаксационный переход |
|------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $\alpha$               | 109                                             | 92                                             | $5 \cdot 10^{-12}$                  | Сегмент                                                      |
| $\gamma_3$             | -17                                             | 57                                             | $3,2 \cdot 10^{-13}$                | Группа $\text{OCH}_3$                                        |
| $\gamma$ и $\gamma_2$  | 20                                              | 49,5                                           | $25 \cdot 10^{-10}$                 | Эфирная группа $\text{COOCH}_3$                              |
| $\gamma_2$             | -109                                            | 22                                             | $1,26 \cdot 10^{-10}$               | Метильная боковая группа $\text{CH}_3$ в главной цепи        |
| $\gamma_1$             | -188                                            | 7,1                                            | $5,7 \cdot 10^{-6}$                 | Метильная группа $\text{CH}_3$ в эфирной боковой группе      |
| $\beta$                | 115                                             | 69                                             | $8 \cdot 10^{-11}$                  | Звено полимерной цепи $\text{CH}_2\text{-C-COOCH}_3$         |
| $\pi$                  | $\sim 190$                                      | $\sim 110$                                     | $5 \cdot 10^{-14}$                  | Диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки          |
| $\lambda$              | 250                                             | 80                                             | $1,6 \cdot 10^{-8}$                 | Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки             |

К  $\gamma$ -переходам ниже температуры стеклования относятся  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ -,  $\gamma_3$ -переходы. Самой подвижной в эфирной группе является метильная  $\text{CH}_3$ -группа, поэтому  $\gamma_1$ -переход самый низкотемпературный. Менее подвижна  $\text{CH}_3$ -группа, присоединенная к оси полимерной цепи, поэтому температура  $\gamma_2$ -перехода несколько выше.  $\gamma_1$ -релаксация характеризуется большим коэффициентом  $B_i = 5,7 \cdot 10^{-6}$  с и малой энергией активации, а  $\gamma_2$ -релаксация – меньшим коэффициентом  $B_i = 1,26 \cdot 10^{-8}$  с и в три раза большей энергией активации.

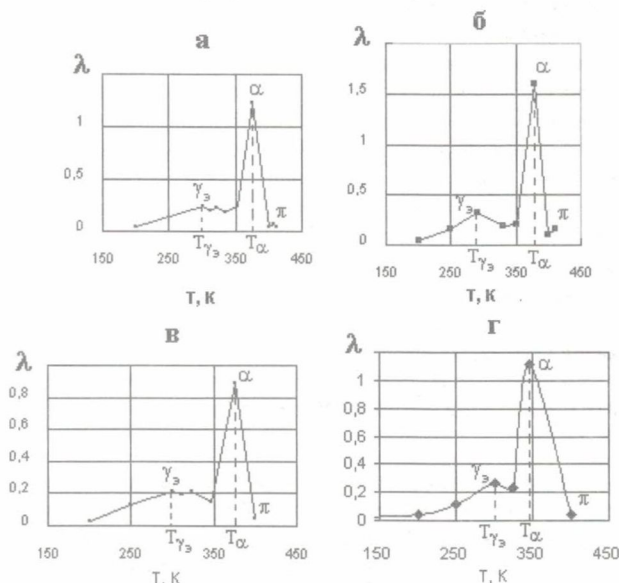


Рис. 2. Спектры внутреннего трения для ПММА с различными молекулярными массами. а –  $M_{1w} = 9,099 \cdot 10^4$ , б –  $M_{2w} = 18,35 \cdot 10^4$ , в –  $M_{3w} = 6,252 \cdot 10^5$ , г –  $M_{4w} = 9,718 \cdot 10^5$ .

Спектры внутреннего трения для образцов ПММА различной молекулярной массы представлены на рис. 2 (а–г).

Все релаксационные переходы, кроме  $\gamma_3$  и  $\alpha$ , имеют относительно слабую интенсивность.

Температуры релаксационных переходов  $T_\alpha$  и  $T_\gamma$  соответствуют максимумам механических потерь на представленных спектрах.

Как видно из спектров внутреннего трения (рис. 2, а-г),  $\gamma_3$ -максимум всегда находится ниже по температурной шкале, чем  $\alpha$ -максимум.

Сравнивая результаты полученных спектров внутреннего трения ПММА различных молекулярных масс можно сделать вывод, что температуры  $\gamma_3$  и  $\alpha$ -переходов ( $T_{\alpha}$  и  $T_{\gamma_3}$ ) практически не зависят от молекулярной массы ПММА при  $M_w > 10^4$ .

Представляло интерес изучить влияние молекулярной массы на термомеханические и деформационные свойства ПММА.

Эти свойства исследовали по реакции образцов на внешнее механическое воздействие (постоянное во времени) в импульсном режиме при пенетрации индентера в образец. Для получения термомеханических кривых использовали прибор УИП-70 и специальную методику, позволяющую разделять обратимые и необратимые деформации [7]. Измеряя деформацию исследуемого образца ПММА при различных температурах, строили термомеханическую кривую  $\Sigma \Delta h_{необр.} - f(T; \sigma; t)$ . Реакция исследуемого образца на внешнее воздействие при термомеханическом воздействии представляется, как реакция непрерывной сплошной среды с заданными характеристиками (E,  $\epsilon$ ).

По полученным данным были определены температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) и текучести ( $T_T$ ), упругая и пластическая составляющие деформации, т.е. обратимая и необратимая доли деформации. Разделение общей деформации ( $\epsilon_{общ}$ ) на обратимую ( $\epsilon_{обр}$ ) и необратимую ( $\epsilon_{необр}$ ) в процессе деформирования ПММА позволяет получить новые данные о соотношении деформаций, их доле и вкладе при разных условиях проведения процесса переработки (рис. 3 и 4).

Из термомеханической кривой (рис. 3) и зависимости обратимой деформации от температуры  $\epsilon_{обр.} - f(T)$  видно, что при небольших деформациях (0,3–0,4%) и температуре ниже стеклования ПММА деформируется незначительно. При достижении температуры стеклования энергии теплового движения становится достаточной, для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, и ПММА приобретает способность к течению (необратимые деформации). Температура, при которой происходит резкое увеличение деформируемости полимера ( $T_{ст}$  – температура стеклования), для ПММА зависит от молекулярной массы (таблица 3). Если предположить, что  $T_{ст}$  определяется только подвижностью сегмента с  $M_c = 104$ , то для исследованных образцов ПММА она не должна зависеть от молекулярной массы (ММ), так как исследуемые образцы имеют ММ значительно большую, чем сегмент. Повышение  $T_{ст}$  с 102 до 109°C с увеличением ММ связано, как с подвижностью сегмента, так и изменением соотношения атактических и изотактических составляющих в структуре ПММА и изменением параметров формирующейся флуктуационной сетки. При ММ = 37500 начинается процесс организации флуктуационной сетки, параметры которой изменяются с увеличением молекулярной массы до определенного ее значения ( $M_{кр}$ ), равного для ПММА  $\approx 300$ –400 тыс. При ММ более 400 тыс. можно считать, что флуктуационная сетка в ПММА полностью сформирована и далее  $T_{ст}$  с увеличением ММ практически не изменяется ( $T_{ст} = 109^\circ\text{C}$ ).

При температуре выше  $T_{ст}$  тепловое движение проявляется во взаимных перемещениях сегментов макромолекул. В ПММА макромолекулы находятся в форме статистического клубка. Под действием приложенной силы происходит движение сегментов, что приводит к росту деформаций статистических клубков в ПММА. Деформированные клубки

стремятся вернуться в недеформированное состояние, что выражается в возникновении напряжения, противодействующего деформирующему усилию. Деформация прекращается, когда силы уравниваются друг друга. На термомеханической кривой в этом случае появляется плато, которое характеризуется предельной для данного напряжения деформацией макромолекулярных клубков – плато высокоэластической деформации. Протяженность плато изменяется с ростом  $M_w$  (рис. 3), что связано с деформацией статистических клубков и флуктуационной сетки ПММА. Плато высокоэластичности для ПММА практически отсутствует при ММ = 90990 и появляется только при ММ = 183500, а затем увеличивается с ростом ММ.

Таблица 3. Температуры стеклования ПММА с разными ММ.

| ПММА -1  | $M_{1w} = 9,099 \cdot 10^4$ | $T_{ст} = 102^\circ\text{C}$ |
|----------|-----------------------------|------------------------------|
| ПММА - 2 | $M_{2w} = 1,835 \cdot 10^5$ | $T_{ст} = 106^\circ\text{C}$ |
| ПММА - 3 | $M_{3w} = 6,252 \cdot 10^5$ | $T_{ст} = 109^\circ\text{C}$ |
| ПММА - 4 | $M_{4w} = 9,718 \cdot 10^5$ | $T_{ст} = 109^\circ\text{C}$ |

При повышении температуры более  $T_{ст}$ , тепловое движение становится интенсивнее и развивается не только обратимая деформация, но начинает возрастать доля необратимой деформации, вызванная перемещением клубков относительно друг друга под действием усилия. С повышением температуры необратимая деформация нарастает быстрее, ее доля возрастает и становится преобладающей над упругой деформацией, и развивается процесс течения.

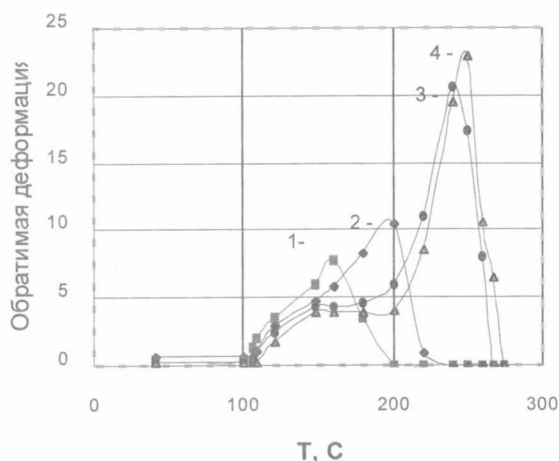


Рис. 3. Зависимость обратимой деформации ( $\epsilon_{обр}$ ) от температуры для образцов ПММА различной  $M_w$ : 1 – ПММА-1, 2 – ПММА-2, 3 – ПММА-3 и 4 – ПММА-4.

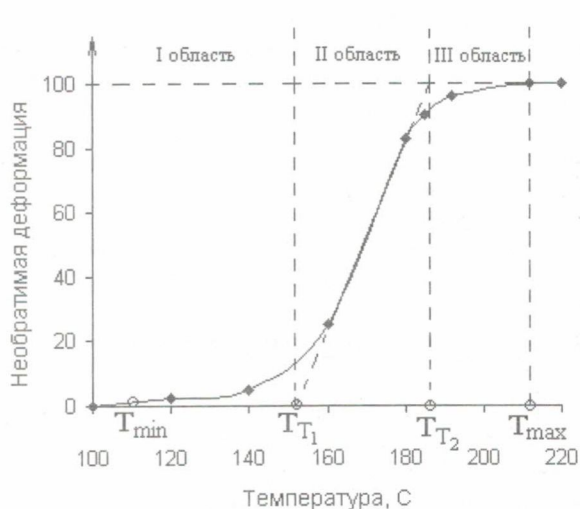


Рис. 4. Зависимость необратимой деформации ( $\epsilon_{необр}$ ) от температуры для образцов ПММА-1.

На термомеханической кривой появляется перегиб, после которого развиваются значительные необратимые деформации – область вязкотекучего состояния. В этой области ПММА способен течь под действием внешней силы.

Температура, при которой полимер переходит в вязкотекучее состояние – температура текучести ( $T_T$ ). В отличие от температуры стеклования  $T_{ст}$  температура текучести  $T_T$  не имеет порогового значения и зависит от молекулярной массы.

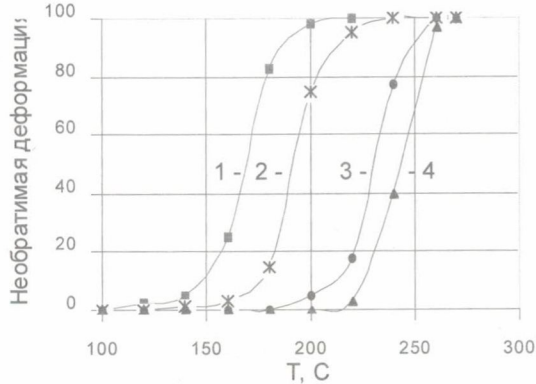


Рис. 5 Зависимость необратимой деформации ( $\epsilon_{необр}$ ) от температуры для образцов ПММА различной  $M_w$ : 1 – ПММА-1, 2 – ПММА-2, 3 – ПММА-3, 4 – ПММА-4.

Как видно из полученных зависимостей (рис. 4) имеются три характерные температурные области развития необратимых деформаций ПММА при постоянной нагрузке: область-1 ( $T_{мин} - T_{T1}$ ) – начала развития  $\epsilon_{необр}$ , область-2 ( $T_{T2} - T_{T1}$ ) – максимальных скоростей  $\epsilon_{необр}$  и область-3 ( $T_{T2} - T_{макс}$ ) – достижения максимальных значений  $\epsilon_{необр}$ .

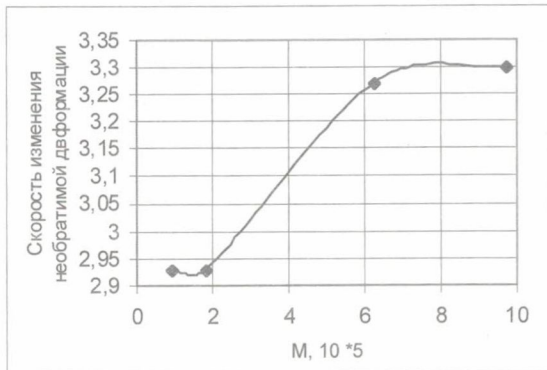


Рис. 6. Зависимость скорости изменения необратимой деформации ПММА от  $M_w$ .

Чем больше  $M_w$  ПММА, тем выше требуется температура для начала развития необратимых деформаций. С ростом  $M_w$  ПММА увеличивается скорость нарастания необратимой деформации, которая определяется из соотношения  $tg \alpha \approx d\epsilon/dT$  и представлена на рис. 6, как функция  $M_w$  ( $tg \alpha = f(M_w)$ ).

В таблице 4 приведены характеристики температурных областей развития необратимых деформаций ПММА с разной молекулярной массой.

С ростом  $M_w$  ПММА увеличивается скорость развития необратимой деформации, сужаются температурные области 1,

2 и 3 (вязкотекучее состояние ПММА), повышаются температуры текучести ( $T_{T1}$ ), начала развития ( $T_{мин}$ ) и достижения максимальной ( $T_{макс}$ )  $\epsilon_{необр}$  и увеличивается плато высокоэластичности ( $\Delta T_1$ ) (Рис. 7 и 8).

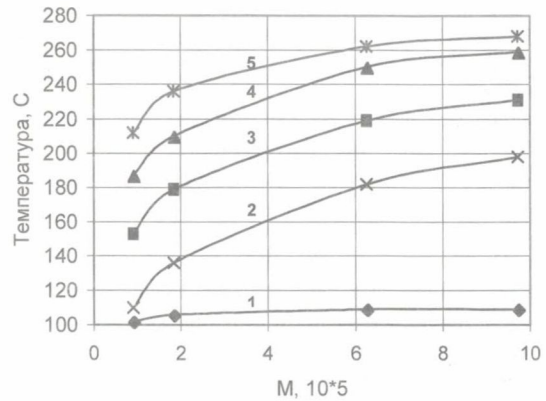


Рис. 7. Зависимость  $T_{ст}$  (1),  $T_{мин}$  (2),  $T_{T1}$  (3),  $T_{T2}$  (4) и  $T_{макс}$  (5) ПММА от  $M_w$ .

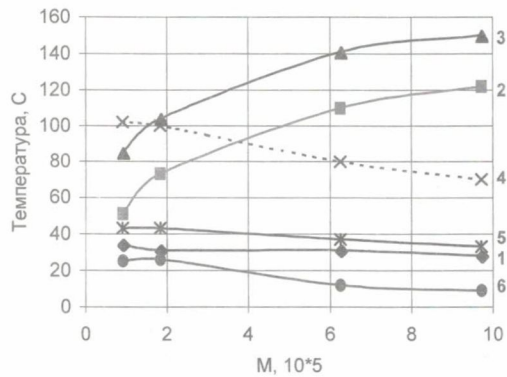


Рис. 8. Зависимость  $\Delta T_T = T_{T2} - T_{T1}$  (1),  $\Delta T_1 = T_{T1} - T_{ст}$  (2),  $\Delta T_2 = T_{T2} - T_{ст}$  (3),  $\Delta T_3 = T_{макс} - T_{мин}$  (4),  $\Delta T_4 = T_{T1} - T_{мин}$  (5) и  $\Delta T_5 = T_{макс} - T_{T2}$  (6) ПММА от  $M_w$ .

Затруднения в развитии  $\epsilon_{необр}$  с увеличением молекулярной массы ПММА усложняет процесс ориентации и переработки материала. Это требует повышения температуры или увеличения нагрузки деформирования в процессе переработки при возрастании молекулярной массы ПММА.

Возрастание  $M_w$  приводит также к повышению  $T_T$  (рис. 7) и она может достичь температуры термической деструкции ПММА. Если экстраполировать полученную зависимость до  $M_w = 10^4$ , то получим температуру текучести равную 131°C, что хорошо совпадает с данными работы [6].

При температуре переработки выше 240°C у литьевого ПММА появляется потемнение в окраске, что позволяет судить о начале процесса термоокислительной деструкции.

Из данных таблицы 4 и рис. 7–8 видно, что для образцов ПММА с молекулярной массой более 600 тыс. могут возникнуть трудности при переработке ( $T_{макс} > 240^\circ\text{C}$ ) материала в изделие методом литья под давлением. Если вести переработку при температурах ниже  $T_{макс}$ , то в изделии будут накапливаться остаточные напряжения, что может привести к его растрескиванию.

Таблица 4. Температурные характеристики развития  $\epsilon_{необр}$  при деформировании ПММА с разной молекулярной массой.

| Образец | $M_w \times 10^5$ | $T_{ст}$ | $T_{T1}$ | $T_{T2}$ | $T_{мин}$ | $T_{макс}$ | $\Delta T_T$ | $\Delta T_1$ | $\Delta T_2$ | $\Delta T_3$ | $\Delta T_4$ | $\Delta T_5$ |
|---------|-------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| ПММА-1  | 0,9099            | 102      | 153      | 187      | 110       | 212        | 34           | 51           | 85           | 102          | 43           | 25           |
| ПММА-2  | 1,835             | 106      | 179      | 210      | 136       | 236        | 31           | 73           | 104          | 100          | 43           | 26           |
| ПММА-3  | 6,252             | 109      | 219      | 250      | 182       | 262        | 31           | 110          | 141          | 80           | 37           | 12           |
| ПММА-4  | 9,718             | 109      | 231      | 259      | 198       | 268        | 28           | 122          | 150          | 70           | 33           | 9            |

Примечание:  $\Delta T_T = T_{T2} - T_{T1}$  – температурный интервал наибольшей скорости  $\epsilon_{необр}$  (область-2);  $\Delta T_1 = T_{T1} - T_{ст}$  – температурное плато высокоэластичности;  $\Delta T_2 = T_{T2} - T_{ст}$  – полное температурное плато высокоэластичности;  $\Delta T_3 = T_{макс} - T_{мин}$  – полный температурный интервал  $\epsilon_{необр}$ ;  $\Delta T_4 = T_{T1} - T_{мин}$  – температурный интервал начала развития  $\epsilon_{необр}$  (область-1);  $\Delta T_5 = T_{макс} - T_{T2}$  – температурный интервал достижения максимальной  $\epsilon_{необр}$  (область-3).

Таким образом, желательно вести переработку ПММА с известной молекулярной массой при температурах  $T \geq T_{\text{макс}}$ , когда достигаются максимальные  $\epsilon_{\text{необр}}$ . Однако при  $M_w$  более 600 тыс. для переработки ПММА необходимо иметь данные о температуре деструкции и времени термостабильности при заданных температурах. Температурно-временные параметры процесса переработки всегда должны обеспечивать стабильность полимера и не допускать его деструкции.

Для исключения деструкции ПММА с большими молекулярными массами, улучшения перерабатываемости, снижения температур переработки и увеличения подвижности различных элементов структуры и облегчения развития необратимых деформаций в ПММА вводят различные пластификаторы, что приводит к снижению его прочности, модуля упругости и теплостойкости. Улучшение технологических характеристик приводит к ухудшению эксплуатационных свойств ПММА.

Проведенные исследования о влиянии молекулярной массы на свойства ПММА показали, что в качестве пластификаторов можно успешно использовать ПММА с небольшими значениями молекулярной массы (не более 100 тыс.), достигая при этом практически полную термодинамическую совместимость исходных компонентов и предотвращая десорбцию низкомолекулярных пластификаторов. Материалы могут быть получены в процессе направленного синтеза или путем создания смесевых композиций заданного состава с использованием ПММА с разными ММ.

Таким образом, регулируя молекулярно-массовое распределение (ММР) ПММА, создавая бимодальные системы или с заданным ММР, можно создавать полимерные материалы нового поколения, обладающие хорошей перерабатываемостью и комплексом заданных технологических и эксплуатационных свойств.

Работы в этом направлении уже позволили разработать новые составы материалов с регулируемым значением ММР и синтезировать новые марки бимодальных полиэтиленов ПЭ-80 и ПЭ-100, из которых успешно получают полиэтиленовые трубы больших диаметров.

#### Литература

1. Таланов В.Н., Тихонов В.С., Чукова В.М. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, МИТХТ, 1997, 51с.
2. Я. Рабек Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях, М.: "Мир", 1983, 384 с.
3. Ломовской В.А., Бартнев Г.М., Синицына Г.М. Устройство для определения релаксационных характеристик материалов. А.С. № 1778627, БИ № 144, 1992.
4. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. Под ред. проф. С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1976. 288 с.
5. Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В. Релаксационные процессы в полиметилметакрилате высокой молекулярной массы и их структурное происхождение. Ж. Высокомолекулярные соединения, серия А, 1993, том 35, №10, с. 1659 - 1667.
6. Heijboer J. // Pphys. Of Non-Cryst. Solids. Amsterdam, 1965, p.231.
7. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979, 236 с.
8. О. Марек, М. Томка Акриловые полимеры. Л.: Химия, 1966, 320 с.
9. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981, 216 с.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968, 536 с.
11. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984, 279 с.
12. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: "Химия", 1979, 288 с.
13. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: "Химия", 1967, 213 с.

УДК 678

### Новый тип высокоэффективного магнитного нанокompозита на основе -Ni-Fe феррита полибензоксазина

BHANUDAS NAIK<sup>a</sup>, PRITA PANT SARANGI<sup>a</sup>, DAVID HUI<sup>b</sup> AND N. N. GHOSH<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Chemistry Group, Birla Institute of Technology and Science - Pilani, Goa Campus, Zuarinagar - 403726, India

<sup>b</sup>Mechanical Engineering Department, University of New Orleans, USA

#### Введение

Магнитные нанокompозиты, состоящие из магнитных наночастиц, введенных в несшивающуюся немагнитную матрицу, имеют огромный потенциал и обладают замечательными свойствами. Изменяя размер частиц, степень наполнения (весовое соотношение полимер/наполнитель), можно получать нанокompозит с различным уровнем свойств (магнитных, электрических, оптических, механических и т.д.). Эти материалы имеют различные области применения, что опре-

деляется свойствами индивидуальных компонентов (нанонаполнителей).

Ферриты являются важнейшим классом магнитных материалов, который годами всесторонне изучался вследствие широкого спектра их технического применения. В настоящее время наночастицы феррита исследуются в высокочастотной области, в биодатчиках, изучается возможность их использования для получения лекарств, катализаторов, пигментов (красителей), магнитных носителей информации.