

На правах рукописи



ПЕТРЕКОВ ПАВЕЛ ВАСИЛЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА
И МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Бийск 2012

Работа выполнена в Бийском технологическом институте (филиал) Федерального бюджетного государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Пазников Евгений Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова
Маркин Виктор Борисович

доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВПО КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева
Теряева Татьяна Николаевна

Ведущая организация: ОАО «ФНПЦ «Алтай»

Защита диссертации состоится «30» мая 2012 года в 10⁰⁰ часов в ауд. 401 на заседании диссертационного совета Д 212.004.08 в Бийском технологическом институте по адресу: 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27. Факс (3854) 43-53-00, e-mail: info@bti.secna.ru

Автореферат разослан «27» апреля 2012 года.

И. о. ученого секретаря
диссертационного совета



Верещагин А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день полимеры и сополимеры на основе поливинилтетразолов рассматриваются как перспективные компоненты энергоемких конденсированных систем (ЭКС) и газогенерирующих составов. Данные полимеры выгодно отличаются от других полимерных аналогов повышенной энергоемкостью, хорошей совместимостью с компонентами высокоэнергетических композиций.

Научно-исследовательские работы в этой области направлены в первую очередь на повышение энергетических показателей готовых изделий и в меньшей степени на изучение особенностей их поведения в процессе переработки. Так, опубликован ряд работ, в которых исследуются тетразолсодержащие полимеры в сочетании с высокочувствительными к механическим и тепловым воздействиям пластификаторами на основе нитроэфиров. Подобные свойства исследуемых систем усложняют работу в плане безопасности проведения экспериментальных работ, и значительно ограничивают использование современных методов анализа. Возможности последних позволяют исследовать полимеры и композиты в температурном диапазоне от $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Все вышесказанное не позволяет детально исследовать тетразолсодержащий полимер на основе нитроэфирных пластификаторов в указанном диапазоне температур, а именно: его структуру, релаксационные свойства, а также процессы, связанные с качественными преобразованиями полимера. Использование инертного пластификатора в модельных композициях позволяет повысить безопасность работ и значительно расширить спектр методов для исследования тетразолсодержащих полимеров.

Таким образом, представляется актуальным исследование тетразолсодержащего полимера – поли-N-метилаллил-5-винилтетразола по выявлению взаимосвязей релаксационных свойств с формированием физико-механических характеристик как чистого полимера, так и композитов на его основе в интервале температур от -80 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Композиты на основе поли-N-метилаллил-5-винилтетразола с диметилформамидом отвержденные низкотемпературным отверждающим агентом 2,4,6-триэтилбензол-1,3-дицианбензол-ди-N-оксидом (ТОН-2), отличаются высокими прочностными характеристиками и высоким модулем упругости. Последнее существенно повышает вероятность образования микро- и макротрещин, способствующих дальнейшему разрушению готового изделия. В настоящее время практически не исследуется проблема возможной модификации тетразолсодержащего полимера различными каучуками с целью получения композитов, обладающих улучшенными упруго-эластичными свойствами.

Перечисленное выше определяет актуальность и практическую значимость работ по комплексному исследованию релаксационных свойств тетразолсодержащего полимера – поли-N-метилаллил-5-винилтетразола, а также

возможности его модификации с целью получения модельных составов с требуемым уровнем физико-механических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Федеральная программа «У.М.Н.И.К.», государственный контракт № 6351p/8726, 4927p/7343).

Цель настоящей работы: исследование релаксационных свойств тетразолсодержащего полимера с последующей его модификацией полиэфируретановым каучуком.

Задачи исследования:

1. Исследование совместимости и выбор инертного пластификатора поли-N-метилаллил-5-винилтетразола методом равновесного набухания.

2. Исследование закономерности влияния концентрации функциональных групп поли-N-метилаллил-5-винилтетразола на динамические вязкоупругие свойства, температуру стеклования и температурный переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

3. Исследование и выбор отверждающего агента из ряда низкотемпературных отвердителей с оценкой его влияния на динамические вязкоупругие и физико-механические свойства пространственно структурированного полимера.

4. Изучение влияния природы наполнителей на динамические вязкоупругие свойства и физико-механические характеристики модельных композиций на основе исследуемого полимера.

5. Исследование процесса модификации поли-N-метилаллил-5-винилтетразола полиэфируретановым каучуком, совместимости компонентов полимерной смеси, определение динамических вязкоупругих и физико-механических свойств, температуры стеклования и диапазона релаксационных переходов.

Объекты и методы исследования: включают экспериментальные исследования динамических вязкоупругих свойств и физико-механических характеристик неотвержденного, пространственно структурированного и модифицированного полиэфируретановым каучуком поли-N-метилаллил-5-винилтетразола. В качестве основных методов исследования использовались: метод динамического механического анализа, который реализовывался на обратном крутильном маятнике и динамическом механическом анализаторе DMA 242C фирмы «Netzch», метод диэлектрической спектроскопии на установке «Concept 41» компании Novocontrol Technologies GmbH&Co, а также метод определения физико-механических характеристик на разрывной машине «Instron 3300». Математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета статистических функций MS Excel.

Научная новизна: показано существование и установлен характер влияния концентрации функциональных групп поли-N-метилаллил-5-винилтетразола на величину температуры стеклования и диапазон темпера-

турных переходов. Впервые показано влияние низкотемпературного отверждающего агента на динамические вязкоупругие свойства пространственно структурированного поли-N-метилаллил-5-винилтетразола. Показана возможность регулирования в заданном направлении вязкоупругих и физико-механических свойств модельных составов изменением природы наполнителя и его дисперсного состава. Предложен способ модификации поли-N-метилаллил-5-винилтетразола полиэфируретановым каучуком.

Практическая значимость работы: разработано полимерное связующее на основе модифицированного поли-N-метилаллил-5-винилтетразола, которое может быть использовано в энергоемких конденсированных системах и газогенерирующих составах, имеющее улучшенный комплекс физико-механических характеристик.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2008); II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них (Полимер-2008)» (г. Бийск, 2008); IV Международной школе-семинаре «Высокотемпературный синтез перспективных наноматериалов (СВС-2008)» (г. Барнаул, 2008); X Юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2009); IV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем» памяти Белоусова А.М. (Полимер-2010)» (г. Бийск, 2010); Всероссийском инновационном форуме «Современные тенденции химической технологии и теплоэнергетического комплекса» (Технологии XXI века) (г. Бийск, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертационных исследований, 1 патент на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 107 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (117 наименований). Работа содержит 5 таблиц, 43 рисунка, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования тетразолсодержащих полимеров, использующихся в качестве перспективной полимерной основы энергоемких конденсированных систем и газогенерирующих составов.

В **первой главе** представлен анализ литературных данных, посвященный основным свойствам, изучению, практическому применению полимер-

ных производных тетразола. Рассмотрены работы по изучению релаксационных процессов как в наполненных, так и не наполненных полимерах. В частности, приведен обзор возможных релаксационных переходов в полимерах. Описаны существующие методы определения релаксационных процессов в полимерах. Детально рассмотрены различные методы модификации полимеров. Проведенный анализ позволил вполне обоснованно осуществить выбор целей и задач диссертационного исследования.

Во **второй главе** представлено подробное описание объектов, предмета и экспериментальных методов исследования, а также условия, при которых проводились экспериментальные исследования. В качестве основных методов экспериментальных исследований были выбраны методы определения динамических, физико-механических и диэлектрических характеристик исследуемого полимера: динамический модуль упругости, тангенс угла механических потерь, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь. Погрешность определения исследуемых характеристик на обратном крутильном маятнике составляет не более 5 % по динамическому модулю упругости и тангенса угла механических потерь не более 10 %. Погрешность определения прибора DMA 242C не превышает 1–3 %. Погрешность измерения на разрывной машине не более 5 %.

В главе подробно описаны методики подготовки опытных образцов, и условия проведения экспериментальных исследований. В частности, отверждения опытных образцов тетразолсодержащего полимера проводили в диапазоне температур от 45 °C до 60 °C с массовой долей низкотемпературного отвердителя 0,45 % от массы полимера с учетом стехиометрического соотношения функциональных групп полимера и отвердителя.

В **третьей главе** представлены результаты исследования и их обсуждение.

Результаты исследования по выбору инертного пластификатора для исследуемого полимера показали, что неограниченно совместимым пластификатором поли-N-метилаллил-5-винилтетразола является диметилформамид с температурой кипения 153 °C.

Показано, что наиболее эффективным низкотемпературным отверждающим агентом из ряда ди-N-оксидных отвердителей: 2,4,6-триэтилбензол-1,3-дицианбензола-ди-N-оксид (ТОН-2), 3,6-метокси-1,4-дицианбензола-ди-N-оксид (MeO-ТОН) (операция 1,2), 2,3,5,6-метил-1,4-дицианбензола-ди-N-оксид (Дур-ТОН) – является ТОН-2 с массовой долей 0,45 % от массы полимера. ТОН-2 отверждает полимер при 60 °C, обеспечивая глубокую степень отверждения (95-98% гель-фракции и 2500 ед. среднесеточной молекулярной массы), а также высокий уровень физико-механических характеристик (модуль упругости $E=577,2$ МПа, максимальная нагрузка $\sigma=0,236$ кН, максимальное растяжение $\epsilon=2,8$ мм).

Результаты исследований влияния отверждающего агента на динамические вязкоупругие свойства поли-N-метил-N-аллил-5-винилтетразола мето-

дом динамического механического анализа (ДМА), реализованного на обратном крутильном маятнике, представлены на рисунке 1.

При сравнительном анализе неотвержденного и пространственно структурированного полимера (рисунок 1) установлено, что в области отрицательных температур изменения динамического модуля упругости незначительны. Система находится в стеклообразном состоянии, при котором с точки зрения физической кинетики «выморожена» сегментальная подвижность.

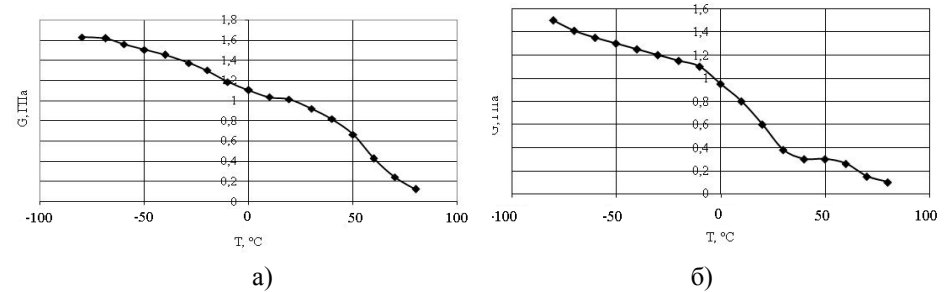


Рисунок 1 – Зависимость динамического модуля упругости от температуры отвержденного (а) и полимера без отвердителя (б)

Наибольшее отличие наблюдается в переходной зоне температур от -10 °С до 70 °С. А именно, область α -релаксации полимера без отвердителя находится в интервале от -10 °С до 50 °С (рисунок 1а), по сравнению с областью α -релаксации пространственно структурированного полимера (рисунок 1б) от 20 °С до 75 °С. При этом снижение динамического модуля упругости в интервале от 0 °С до 40 °С не отвержденного полимера составляет 26 %, в то время как отвержденного полимера в том же интервале составляет 26 %. Наиболее интенсивное снижение динамического модуля упругости отвержденного полимера наблюдается в температурном интервале от 40 °С до 70 °С и составляет 70 %. Это связано с наличием пространственной сетки, которая ограничивает подвижность сегментов макромолекул поперечными связями отверждающего агента, и как следствие, требует увеличения количества энергии, которую необходимо затратить для деформирования полимерного образца.

При сравнении кривой тангенса угла механических потерь неотвержденного и пространственно сшитого полимера (рисунок 2) выявлено, что для последнего характерно наличие двух релаксационных переходов. Данный факт свидетельствует о снижении структурной неоднородности пространственно сшитого полимера и его большей демпфирующей способности, по сравнению с неотвержденным.

Второй релаксационный переход на кривой в области 0 °С соответствует β -релаксации (рисунок 2б), которая обусловлена движением боковых групп или небольших элементов основной цепи.

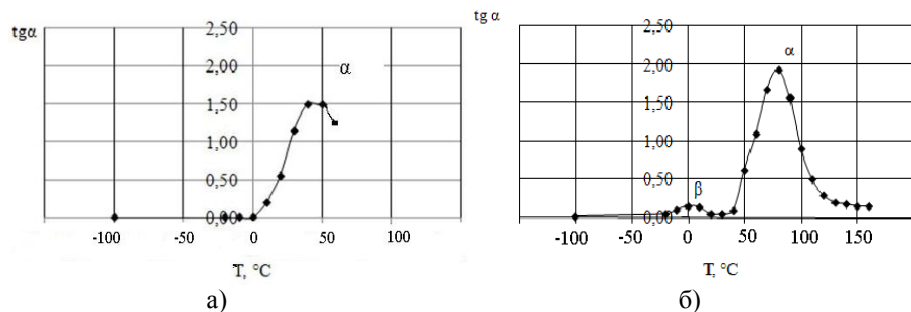
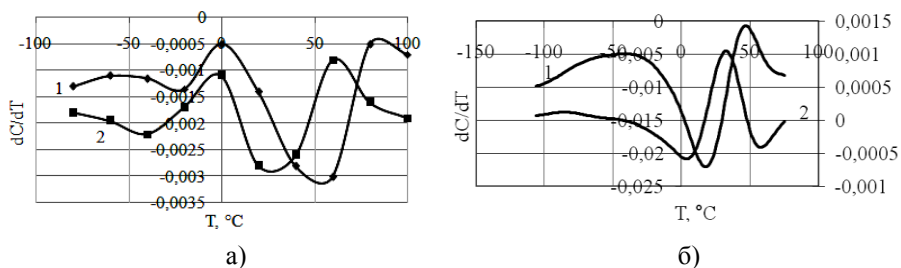


Рисунок 2 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры полимера без отвердителя (а) и отвержденного полимера (б)

Можно предположить, что в нашем случае β -релаксация в основном связана, во-первых, с подвижностью непрореагировавших подвесок отвердителя с макромолекулами полимера, и, во-вторых, подвижностью макромолекул полимера, не вступивших в реакцию отверждения.

При обработке экспериментальной кривой температурной зависимости $G' = f(t)$ методом наименьших квадратов и «сплайн»-аппроксимации, в соответствии с методикой были рассчитаны первая и вторая производные G' от температуры. По полученным данным (рисунок 3) определена температура стеклования опытных образцов (минимум первой производной) и ширина переходной зоны (минимум и максимум второй производной) (таблица 1).



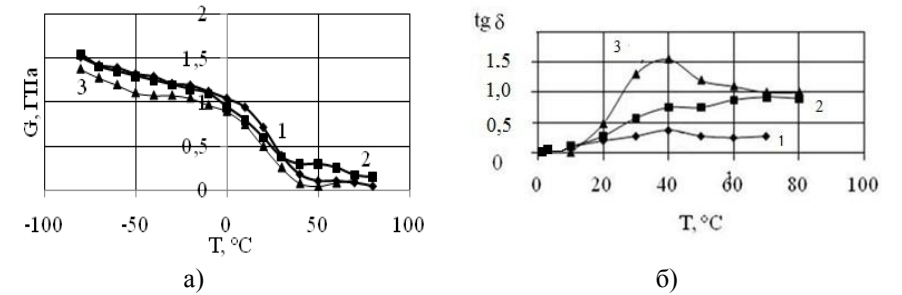
1 – первая производная G' от температуры;
2 – вторая производная G' от температуры

Рисунок 3 – Зависимость первой и второй производной динамического модуля упругости отвержденного полимера (а) и полимера без отвердителя (б) от температуры

Таблица 1 – Температура стеклования образцов

Образец	Ширина переходной зоны, °C	Температура стеклования, °C
Неотвержденный полимер	От -10 до 50	29
Отвержденный полимер	От 20 до 75	57

Результаты исследований влияния массовой доли аллильного фрагмента на динамические вязкоупругие свойства поли-N-метилаллил-5-винилтетразола свидетельствуют о наличии трех областей на температурной зависимости динамического модуля упругости (представлены на рисунке 4).



1 – массовая доля аллильных групп 2,0 %; 2 – массовая доля аллильных групп 3,1 %; 3 – массовая доля аллильных групп 5,0 %
 Рисунок 4 – Температурная зависимость динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры (б)

Первая область от -80 °С до -10 °С, в которой динамический модуль упругости G' незначительно убывает, что свидетельствует о низкой диффузии сегментов макромолекул. При повышении температуры в полимере начинается последовательное «размораживание» различных видов молекулярного движения, к которым можно отнести подвижность боковых групп макромолекул, например таких, как аллильные группы.

Вторая область от -10 °С до 50 °С (рисунок 4а) отмечена резким уменьшением G' и возрастанием $\text{tg } \delta$ (рисунок 4б). Столь существенные изменения температурной зависимости вязкоупругих свойств связывают обычно с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое – α -релаксация.

Анализ зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ от концентрации аллильных групп (см. рисунок 4б) показывает, что с увеличением их содержания в структуре полимера высота α -пика возрастает.

Показано, что максимум механических потерь наблюдается в области хорошо развитого высокоэластического состояния (40–45 °С), это связано с высокой интенсивностью молекулярного движения в данном диапазоне температур и объясняется вращением боковых аллильных групп, захватывающих и другие части основной или боковой цепи полимера. Последнее приводит к уменьшению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, к повышению молекулярной подвижности кинетических элементов основной цепи полимера.

Третья область 50–80 °С (см. рисунок 4а) соответствует конечной области высокоэластического состояния и начальной области вязкотекучего состояния и характеризуется постоянством динамического модуля упругости.

При обработке экспериментальных данных установлено, что с увеличением массовой доли аллильных групп в полимере с 2 % до 5 % температура стеклования значительно убывает с 29 °С до 19 °С.

Дальнейший этап работы заключался в модификации исследуемого полимера полиэфируретановым каучуком. Выбор массовой доли каучука проводили посредством определения физико-механических характеристик на разрывной машине «Instron 3300» (рисунок 5).

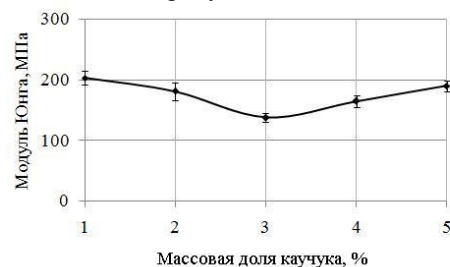


Рисунок 5 – Зависимость модуля Юнга от содержания каучука

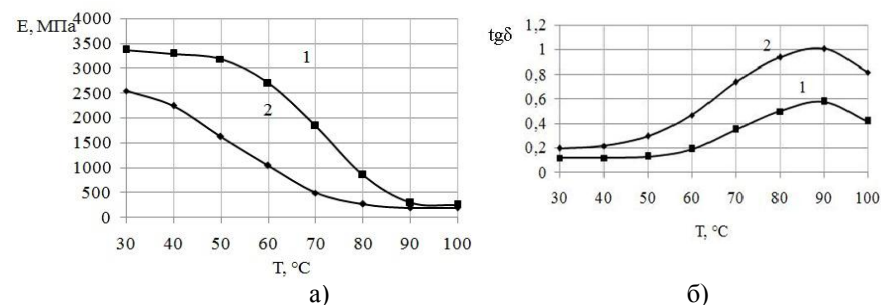
При этом установлено, что наилучшие результаты по модулю упругости (138 МПа) получен с массовой долей каучука 3 %. При сравнительном анализе физико-механических характеристик не модифицированного и модифицированного полимера (таблица 2) установлено, что модифицированный полимер обладает меньшей прочностью и жесткостью, чем исходный полимер. Но в то же время обладает высоким значением удлинения (на 85 %). Следовательно, композиционные материалы на основе модифицированного полимера будут устойчивы к различному роду деформациям и, как следствие, будут обеспечивать сохранение целостности готового изделия при воздействии на них механических нагрузок.

Таблица 2 – Сравнительные характеристики ФМХ чистого и модифицированного каучуком полимера

Наименование показателя	Значение показателей	
	Полимер	Полимер + 3 % (масс.) каучука
1. Максимальная нагрузка, кН	0,22	0,08
2. Модуль Юнга, МПа	577	138
3. Удлинение при растяжении, мм	9,8	18,3

Далее в работе приведены экспериментальные исследования динамических вязкоупругих свойств тетразолсодержащего полимера, модифицирован-

ного полиэфируретановым каучуком на сертифицированном приборе DMA 242С немецкой фирмы «Netzsch» в диапазоне температур от 30 до 100 °С.



1 – полимер; 2 – полимер+3 % каучука

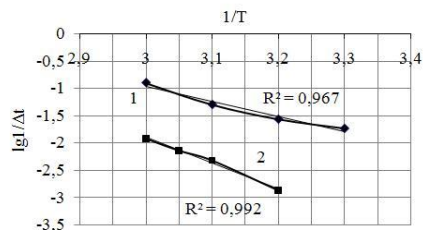
Рисунок 6 – Зависимость динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) от температуры

Анализ характера температурных зависимостей динамического модуля упругости (рисунок 6а) показывает, что наиболее существенные изменения наблюдаются в диапазоне от 40 °С до 80 °С. Данный период является релаксационным переходом из упругоэластического в вязкотекучее состояние (α -релаксация).

При анализе экспериментальных кривых тангенса угла механических потерь (рисунок 6б) установлено, что введение полиэфируретанового каучука приводит к изменению структурообразующих процессов в полимере. Это влечет за собой изменение его структурной неоднородности и процессов молекулярной подвижности.

Наличие максимума тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ характеризует величину межмолекулярного взаимодействия и плотность сшивки полимерной сетки. В модифицированном полимере наблюдается значительное отклонение температурной зависимости тангенса угла механических потерь от значений, характерных для чистого полимера (рисунок 6б). Увеличение площади под кривой свидетельствует об увеличении активных релаксаторов. Следовательно, данная система обладает большей демпфирующей способностью по сравнению с немодифицированной системой, и в ней с высокой вероятностью произошло уменьшение плотности сетки химических связей на 50 %, судя по увеличению тангенса угла механических потерь. Широкий пик в области главного релаксационного перехода свидетельствует о снижении жесткости материала. Последнее, видимо, связано с тем, что в процессе отверждения модифицированного полимера происходит взаимодействие активных групп отверждающего агента не только с функциональными группами полимера, но и с функциональными группами каучука.

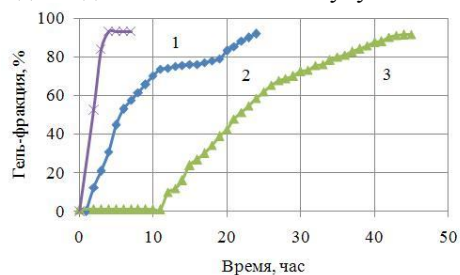
Экспериментальные исследования кинетики процесса отверждения полимера и каучука при температурах 45; 50; 55; 60 °С позволили определить энергии активации процессов (рисунок 7). В качестве определяющего параметра, характеризующего кинетику процесса, выбрана динамическая вязкость, которую определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2».



1 – тетразолсодержащий полимер; 2 – полиэфируретановый каучук
Рисунок 7 – Зависимость логарифма периода индукции от обратной температуры

Расчеты энергий активации реакции отверждения показали, что если для тетразолсодержащего полимера энергия активации реакции отверждения составляет 12,1 кДж/моль, то для полиэфируретанового каучука она составляет 23,7 кДж/моль.

Результаты исследования кинетики модифицированного полимера (рисунок 8), где в качестве определяющего параметра выбрано содержание гелевой фракции, показывают, что процесс отверждения протекает ступенчато. Предположительно на первом этапе происходит взаимодействие функциональных групп отвердителя с аллильными группами полимера, а на втором этапе взаимодействие происходит с двойными связями каучука.

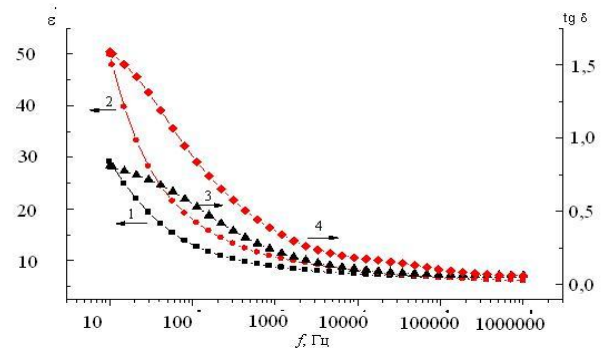


1 – полимер, 2 – полимер модифицированный каучуком, 3 – каучук
Рисунок 8 – Зависимость содержания гелевой фракции от времени отверждения

При сравнительном анализе периоды индукции процесса отверждения полимера и каучука 2 часа и 15 часов соответственно совпадают с выявленными

ми перегибами на кинетической кривой процесса отверждения модифицированного полимера. Все вышесказанное может свидетельствовать о формировании взаимопроникающей сетки в модифицированном полимере.

Результаты исследования модифицированного полимера методом диэлектрической спектроскопии также могут свидетельствовать об образовании двух типов вулканизационных сеток (рисунок 9). Так, сравнивая частотную зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ чистого полимера и полимера с каучуком, можно сказать, что тангенс диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ увеличивается при введении каучука. Последнее связано с перестройкой структуры полимера и образованием собственных структур смеси полимера и каучука. Введение каучука увеличивает и проводимость полимера, что может быть связано со случайным распределением молекул каучука, приводящего к уменьшению среднего размера молекулярных цепей и реорганизации структуры полимера. Последнее приводит к увеличению подвижности носителей заряда в присутствии внешнего электрического поля. Данный фактор также говорит о влиянии каучука на процесс формирования пространственной сетки полимера.



1, 2 – чистый полимер, 3,4 – модифицированный полимер

Рисунок 9 – Частотная зависимость диэлектрических параметров

Для исследования природы наполнителей на динамические вязкоупругие свойства полимера выбраны нитрат калия и хлорид калия. Нитрат калия используется в качестве окислителя в газогенерирующих составах, а хлорид калия в качестве охлаждающей добавки. Экспериментальные исследования проведены при степени наполнения 70 % (рисунок 10, таблица 3).

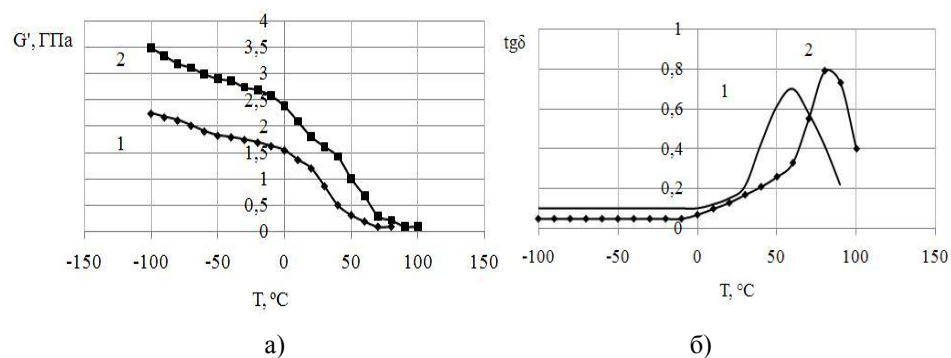
Сравнительный анализ результатов исследований (см. таблицу 3) показал, что температурная область перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое у образца с KNO_3 сдвинута на 20°C в сторону меньших температур по сравнению с KCl . Установлено, что в стеклообразном состоянии у образца, наполненного KCl , модуль сдвига приблизительно в 1,5 раза выше, чем у образца с наполнителем KNO_3 (см. таблицу 3). Это указывает на

более сильное межмолекулярное взаимодействие полимера и наполнителя KCl по сравнению с KNO_3 . На это же указывает и увеличение температуры стеклования. Так, установлено, что температура стеклования образцов с KCl составляет $53,1\text{ }^\circ\text{C}$, а образцов с KNO_3 составляет $32,8\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 3 – Экспериментальные данные для наполненного полимера

Образец	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$T_k - T_n, ^\circ\text{C}$	$G_{ст}(-50^\circ\text{C}), \text{ГПа}$	$\Delta G/ \Delta T , \text{ГПа}/^\circ\text{C}$
С наполнителем KNO_3	19,8	32,8	49,3	29,5	1,93	0,034
С наполнителем KCl	40,3	53,1	69,6	29,3	2,96	0,036

Примечания
 $T_n, ^\circ\text{C}$ – температура начала процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние;
 $T_{ст}, ^\circ\text{C}$ – температура стеклования;
 $T_k, ^\circ\text{C}$ – температура конца процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние;
 $T_k - T_n, ^\circ\text{C}$ – интервал температур в котором наблюдается область α -релаксации;
 $G_{ст}, \text{ГПа}$ – динамический модуль сдвига в стеклообразном состоянии;
 $|\Delta G/|\Delta T|, \text{ГПа}/^\circ\text{C}$ – изменение динамического модуля сдвига в области стеклования.



1 – наполнитель KNO_3 , 2 – наполнитель KCl
 Рисунок 10 – Температурная зависимость динамического модуля сдвига G' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для образцов с наполнителем KNO_3 и KCl

Очевидно, что на процесс перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое с использованием наполнителей различной природы влияет изменение в надмолекулярной организации.

Таким образом, меняя природу наполнителей или их процентное соотношение, можно корректировать динамические вязкоупругие свойства композитов в заданном направлении.

ВЫВОДЫ

1. Методом золь-гель анализа установлено, что при использовании отверждающих агентов типа MeO-ТОН и Дур-ТОН поли-N-метилаллил-5-винилтетразол отверждается за 1 час и 2,5 часа при 60 °С соответственно (уровень гель-фракции 97–98 %), а отверждающий агент ТОН-2 обеспечивает тот же уровень гель-фракции полимера за 4 часа. Последний рекомендован для дальнейших исследований.

2. Впервые методом динамического механического анализа установлено, что увеличение массовой доли аллильных групп в поли-N-метилаллил-5-винилтетразоле с 2,0 % до 5,0 % приводит к снижению температуры стеклования полимера на 10 °С. Показано, что максимальная интенсивность изменения вязкоупругих свойств полимера, а именно уменьшение динамического модуля упругости на 56 %, наблюдается при 40 °С, это объясняется «размораживанием» сегментальной подвижности макромолекул полимера.

3. Методом динамического механического анализа установлено, что температура стеклования неотвержденного поли-N-метилаллил-5-винилтетразола составляет 29 °С, отвержденного ТОН-2 – 57 °С, а температурная область перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние сместилась в область положительных температур и составляет 20 °С–75 °С.

4. Установлено, что введение в полимер полиэфируретанового каучука массовой доли 3 % приводит к изменению структурообразующих процессов в полимере и возможному образованию взаимопроникающей трехмерной полимерной сетки.

5. Предложен способ модификации поли-N-метилаллил-5-винилтетразола полиэфируретановым каучуком, позволяющий улучшить упругоэластические свойства отвержденного полимера.

6. Установлено, что при использовании в качестве наполнителя KNO_3 температура стеклования модельной композиции составляет 32,8 °С с температурной областью перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние с 19,8 °С до 49,3 °С, а при использовании KCl температура стеклования составляет 53,1 °С и областью перехода с 40 °С до 69,6 °С.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Пазников, Е.А. Исследование вязкоупругих свойств структурированного тетразолсодержащего полимера акустическим методом / Е.А. Пазников, А.М. Белоусов, А.Д. Насонов, П.В. Петреков, М.А. Калинин // Ползуновский вестник. – 2008. – № 1–2. – С. 63–66.

2. Петреков, П.В. Исследование релаксационных свойств тетразолсодержащего полимера / П.В. Петреков, М.А. Калинин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы X Юбилейной всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – С. 132.

3. Пазников, Е.А. Влияние содержания аллильного фрагмента на динамические вязкоупругие свойства поли-N-метилаллил-5-винилтетразола / Е.А. Пазников, А.М. Белоусов, А.Д. Насонов, П.В. Петреков, М.А. Калинин // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 12. – С. 77–80.

4. Пазников, Е.А. Влияние отверждающего агента на релаксационные свойства тетразолсодержащего полимера / Е.А. Пазников, П.В. Петреков, П.И. Калмыков, Е.В. Мишукова, А.Д. Насонов, М.А. Калинин // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 2. – С. 75–80.

5. Пазников, Е.А. Модификация тетразолсодержащего полимера полиэфируретановым каучуком / Е.А. Пазников, П.В. Петреков, И.С. Кононов, В.Е. Редькин, А.А. Иваненко // Современные проблемы технической химии: материалы докладов всероссийской научно-технической и методической конференции. – Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2009. – С. 190-191.

6. Лушин, Е.Н. Дисперсия диэлектрических параметров полимерных композиционных материалов на основе тетразола / Е.Н. Лушин, П.В. Петреков // Физика диэлектриков (Диэлектрики–2011): материалы XII международной конференции. Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. Т.1. – С. 269–270.

7. Пазников, Е.А. Исследование отверждения тетразолсодержащего полимера низкотемпературными отверждающими агентами / Е.А. Пазников, П.В. Петреков, П.И. Калмыков, А.Г. Шипилова // Современные тенденции химической технологии и теплоэнергетического комплекса. (Технологии XXI века): материалы всероссийского инновационного форума. Бийск, 2–4 июня 2011 года. Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – С. 88–89.

8. Насонов, А.Д. Влияние химического строения модификаторов на вязкоупругие свойства тетразолсодержащего полимера / А.Д. Насонов, Е.А. Пазников, П.В. Петреков, М.А. Калинин, П.Д. Голубь // Электронный журнал. Ученые записки. – С. 11–14. <http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=15>

9. Пат. 2379274 РФ: МПК C06D5/06, C06B35/00. Твердый пиротехнический газогенерирующий элемент / Е.А. Пазников, А.М. Белоусов, Г.Я. Петрова, П.В. Петреков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2008127950/02; заявл. 08.07.2008; опубл. 20.01.2010. – Бюл. № 2.

Подписано в печать
Формат 60x84/16. Заказ 2012–14
Печать – ризография
Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз.
Отпечатано в ИИО БТИ АлтГТУ
659305, Алтайский край г. Бийск, ул Трофимова, 27