

О ВЛИЯНИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ. I

B. A. Каргин, T. I. Соголова

В ранее опубликованных работах были изложены результаты исследований влияния пространственного структурирования кристаллических полимеров на их строение и свойства [1, 2].

Представлялось интересным изучить изменения структуры и свойств кристаллического полимера при введении различных наполнителей. Объектом исследования являлся полиэтилен высокой плотности ($T_{пл} = 140^\circ$), а в качестве наполнителей были выбраны вещества химически не взаимодействующие с полиэтиленом, с температурами плавления значительно более высокими, чем температура плавления полимера. Поэтому такие наполнители в процессе введения их на вальцах в расплавленный полимер оставались в твердом состоянии и можно было предположить, что они повлияют на кристаллическое состояние полимера и не нарушают строение цепных молекул.

Поскольку изменение кристаллического состояния полимеров прежде всего отражается на температуре плавления, мы начали с изучения влияния наполнения на температуру плавления полиэтилена. С этой целью на динамометрических весах [3] в широком интервале температур изучалась деформируемость кристаллических полимеров, содержащих различные дозировки твердых наполнителей.

Полученные термомеханические кривые (рис. 1) позволяют оценить влияние наполнителей на температуру плавления кристаллического полиэтилена.

Введение разных по химическому составу твердых наполнителей (антрацена, антрахинона, кокса, кварцевой муки, хлористого калия, нафтената алюминия, асбестовой муки, сернистого свинца и других соединений) в различных дозировках не привело к изменению температуры плавления кристаллического полиэтилена.

Следовательно, полученные экспериментальные данные ясно показывают, что при взаимодействии полимера с поверхностью твердых частиц химически инертного наполнителя температура плавления полимера практически сохраняется неизменной. В то же время оказалось, что механические свойства полиэтилена (прочность, удлинение) изменяются в широких пределах (см. таблицу).

Таким образом, ряд механических свойств в значительной степени определяется вторичными структурными образованиями в кристаллических полимерах, изменение которых не связано с плавлением.

По-видимому, изменение первичной кристаллической структуры полимера, приводящее к изменению его температуры плавления, может быть осуществлено лишь тогда, когда полимер и наполнитель химически взаимодействуют друг с другом, а не ведут себя, как раздельные фазы.

Для выяснения возможности разрушения кристаллической структуры полимера веществами, химически взаимодействующими с ним, были проведены опыты с кристаллическим полиамидом Г-548 ($T_{пл} = 160^\circ$, растворим в спирте), содержащим различные количества кислот твердых при-

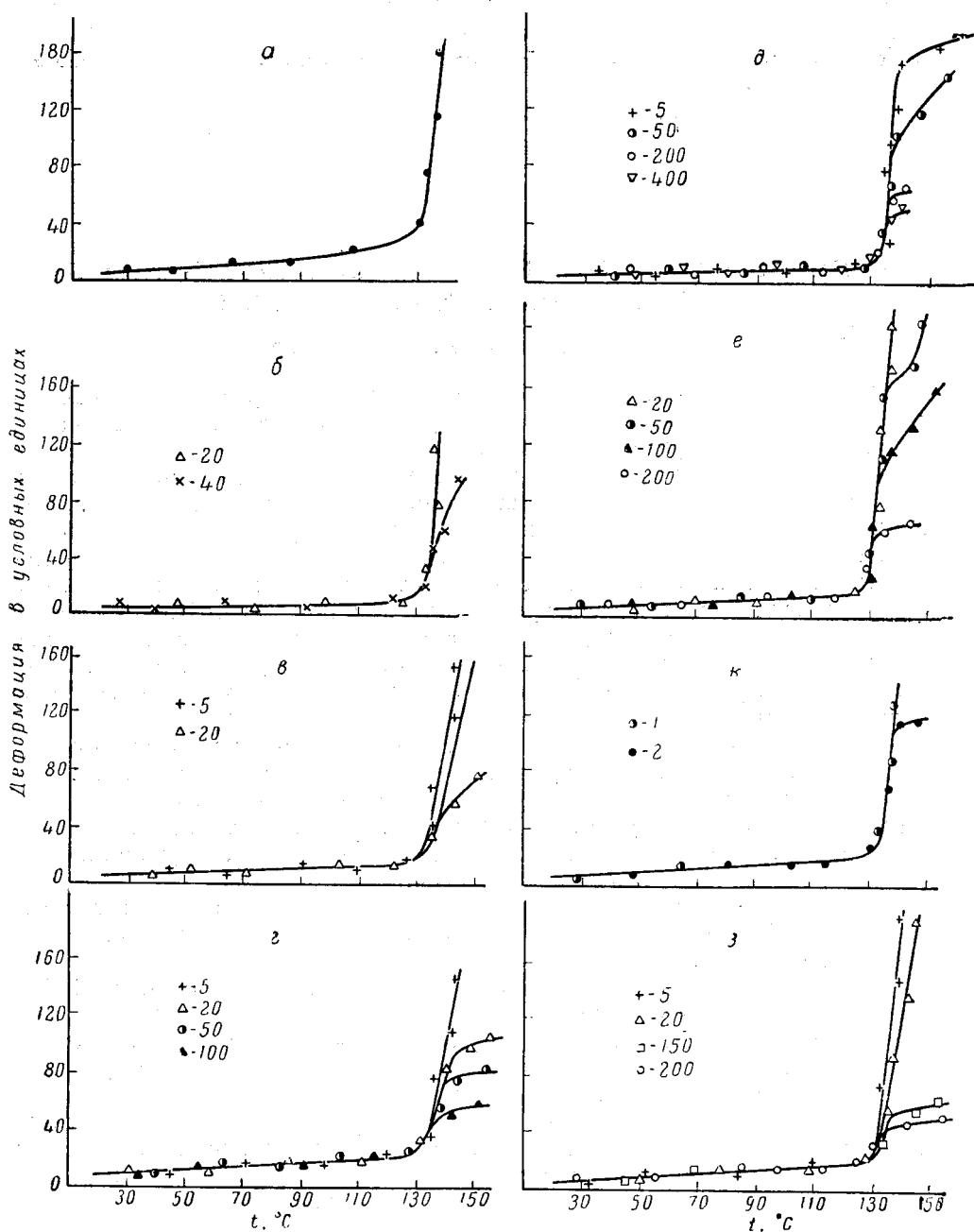


Рис. 1. Термомеханические кривые полиэтилена высокой плотности с разными дозировками наполнителей:

а — исходный полиэтилен; б — с антраценом; в — с антрахиноном; г — с никсом; д — с кварцевой мукой; е — с хлористым калием; ж — с нафтенатом алюминия (1 — 50) и с сернистым свинцом (2 — 50); з — с асбестовой мукой

Здесь и на последующих рисунках дозировки наполнителей даны в весовых частях на 100 вес. частей полиэтилена

комнатной температуре, отличающихся между собой по степени диссоциации (вольфрамовая, щавелевая и фосфорная кислоты). Кроме того, для сравнения была взята слабо диссоциированная (находящаяся в жидким состоянии) муравьиная кислота. Вольфрамовая кислота вводилась на вальцах, щавелевая, фосфорная и муравьиная кислоты вводились в поли-

мер, помещенный в стеклянные ампулы, которые запаивались после удаления из них воздуха, и прогревались при 160—180° в течение 2—3 час.

Термомеханические кривые для этих композиций представлены на рис. 2.

Введение фосфорной, щавелевой, муравьиной кислот (в количестве до — 20 вес. частей на 100 вес. частей полимера) приводило, как пока-

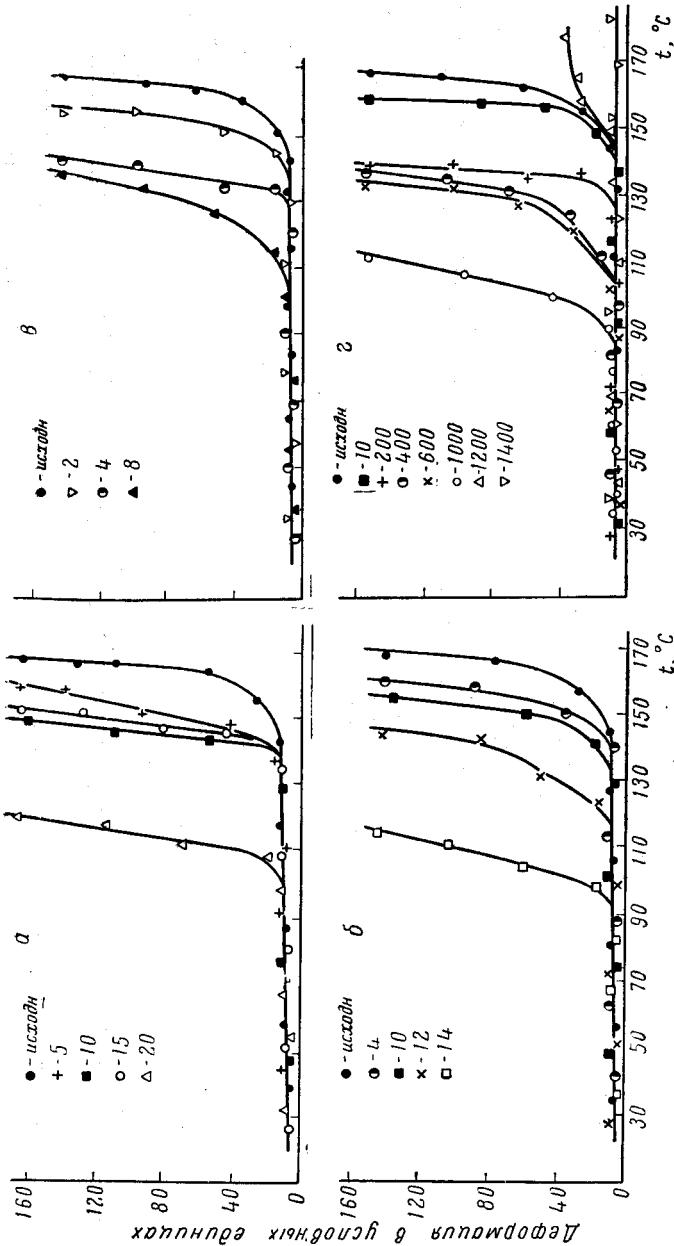


Рис. 2. Термомеханические кривые полимера Г-548 с различными дозировками кислот:
α — фосфорная кислота; β — щавелевая кислота; γ — муравьиная кислота; δ — вольфрамовая кислота

зано на рис. 2, к снижению температуры плавления кристаллического полимера.

Введение таких же весовых количеств вольфрамовой кислоты не привело к снижению температуры плавления кристаллического полимера.

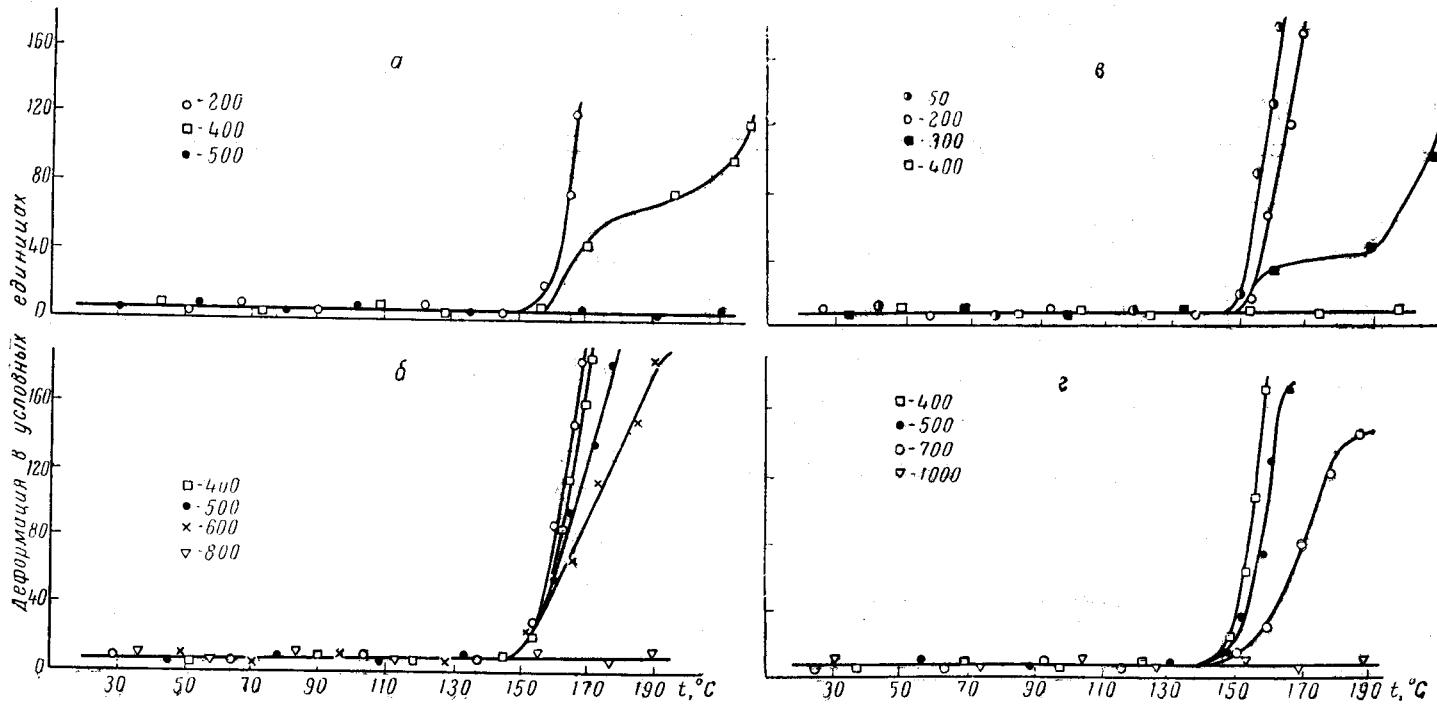


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамида Г-548 с различными дозировками окислов металлов;

а — с окисью кальция; б — с окисью цинка; в — с окисью магния; г — с окисью вольфрама

Прочность и разрывное удлинение полиэтилена, содержащего различные твердые наполнители

Содержание наполнителя в вес. частях на 100 вес. частей полиэтилена	Длительность вальцевания, мин.	20°		100°	
		прочность, кГ/см ²	удлинение, %	прочность, кГ/см ²	удлинение, %
Без наполнителя	1,5	371	800	>264	~2800
Антрацен 20	1,5	258	660	144	~2800
То же 100	1,5	153	<5	73	400
Без наполнителя	5	338	1100	195	~2800
Антрахинон 5	5	222	766	247	2500
То же 20	5	236	866	>230	~2800
“ “ 50	5	178	400	97	2580
Кварцевая мука 5	5	229	480	104	1850
То же 50	5	251	<5	65	200
“ “ 100	5	271	<5	86	<5
Асбестовая мука 5	5	288	720	90	2100
То же 10	5	258	470	88	1800
“ “ 20	5	227	<5	105	933
Кокс 5	5	290	720	<186	~2800
То же 20	5	276	730	>69	~2800
“ “ 50	5	252	<5	>88	~2800
“ “ 100	5	303	<5	86	120
Хлористый калий 5	5	216	<5	75	350
То же 10	5	200	<5	53	145
“ “ 20	5	165	<5	58	20
“ “ 50	5	175	<5	34	40

Стало очевидным, что для эффективного снижения температуры плавления кристаллического полимера в этом случае необходимо введение больших весовых количеств вольфрамовой кислоты, поскольку она обладает более высокой плотностью.

Проведенные с вольфрамовой кислотой опыты показали (рис. 2, 2), что при содержании ее от 200 до 1000 вес. частей на 100 вес. частей полимера температура плавления кристаллического полиамида снижается на десятки градусов.

Далее для сравнения нами были проведены опыты с кристаллическим полиамидом, наполненным порошкообразными окислами металлов (CaO , ZnO , MgO , VO_3).

Экспериментальные данные показали, что введение в полимер окислов металлов мало влияет на температуру плавления кристаллического полимера, несколько снижая ее при не очень больших дозировках наполнителя, но оказывает существенное влияние на текучесть полимера и повышает температуру текучести на многие десятки градусов.

Проведенные опыты с высоким содержанием окислов металла в качестве наполнителей показали (рис. 3), что после плавления такой наполненный кристаллический полиамид переходит в высокоэластическое состояние. Поэтому выше температуры плавления весь комплекс свойств определяется уже не кристаллической структурой полимера, а структурой композиции наполнитель — расплавленный полимер.

Это проявляется в том, что, в то время как исходный кристаллический полиамид плавится при 160° и при этой температуре он из твердого тела превращается в текучее, наполненный полимер выше 160° становится высокоэластическим при относительно малом наполнении и остается твердым при высоких дозировках (рис. 3). Следовательно, при малом содержании наполнителя в кристаллическом полимере практически сохраняются и температура плавления и свойства исходного кристаллического материала.

Однако существуют такие дозировки наполнителя, когда специфика кристаллического полимера проявляется лишь в том, что он размягчается

при температуре плавления исходного кристаллического полимера. При этом его общий комплекс свойств и переход в вязкотекущее состояние зависит только от наполнителя и взаимодействия его с расплавленным полимером.

Следует также заметить, что при очень большом содержании наполнителя кристаллический полиамид практически не размягчается в области температур плавления исходного полимера и не течет во всем изученном нами интервале температур (до 240°).

Выводы

1. Установлено, что при физическом взаимодействии твердых наполнителей с кристаллическим полиэтиленом температура плавления полиэтилена сохраняется неизменной.

2. Независимость температуры плавления кристаллического полиэтилена от наполнения его химически инертными твердыми веществами и в то же время изменение комплекса его механических свойств свидетельствует о том, что твердые наполнители разрушают только вторичные структуры в полимере, не затрагивая строения первичных кристаллических областей.

3. При химическом взаимодействии кристаллических полимеров с твердыми наполнителями происходит снижение температуры плавления кристаллического полимера.

4. Введение в кристаллический полимер больших дозировок твердых окислов металлов в качестве наполнителей приводит к образованию тел, остающихся выше температур плавления исходного кристаллического полимера высокоэластическими или твердыми.

5. Температура текучести кристаллических полимеров, наполненных окислами металлов, значительно превышает температуру плавления исходного кристаллического полимера. При достаточно высоких дозировках наполнителя такие наполненные кристаллические полимеры вообще утрачивают способность к течению.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 539, 1959.
2. Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 21, 2340, 1957.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

EFFECT OF FILLERS ON THE MELTING POINTS OF CRYSTALLINE POLYMERS

V. A. Kargin, T. I. Sogolova

Summary

A study has been made of the melting points and mechanical properties of crystalline polymers compounded with solid fillers. The addition of a filler not entering into chemical reaction with the polymer has been shown not to shift its melting point, i. e. it does not break down the structure of the primary crystalline regions. It does, however, change the complex of mechanical properties, i. e., it affects the secondary crystalline formations. On chemical interaction between the filler and the polymer the melting point of the latter is lowered. The filling of a crystalline polymer with large amounts of metallic oxides causes a qualitative change in the properties of the polymer at temperatures above the melting point.