

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ
С НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

**III. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА, НАПОЛНЕННОГО
СТЕКЛОВОЛОЖКОМ**

Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что в результате взаимодействия поверхности наполнителя с полимером происходит достаточно заметное изменение свойств полимера, находящегося на поверхности в тонком слое, по сравнению со свойствами свободных тонких пленок полимера. Такие изменения связаны с взаимодействием полимера с поверхностью, ограничивающей подвижность цепей при формировании пленки полимера из раствора. В исследованных ранее случаях полистирола и полиметилметакрилата такое взаимодействие приводит к более рыхлой упаковке молекул полимера на поверхности [3]. Обнаруженные изменения физико-химических свойств полимеров в тонких слоях на поверхности должны отразиться также и на механическом поведении наполненного полимера, что приводит к отличию его свойств от свойств ненаполненного полимера.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования термомеханических свойств пленок полистирола в присутствии и в отсутствие стекловолокнистого наполнителя.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был взят технический эмульсионный полистирол. Пленки полистирола готовили отливкой из 3%-ного раствора в бензole на целлофан. После медленного высыхания пленки снимали с целлофана и сушили при температуре 110—120° до постоянного веса. Стеклянное волокно диаметром 7 мк нарезали на кусочки размером 0,1—2 мм. Пленки полистирола, содержащего стекловолокно в количестве 30 и 60% по весу от веса полимера, получали при введении соответствующего количества нарезанного волокна в раствор и при последующей отливке пленки из тщательно перемешанного, до достижения равномерного распределения волокна, раствора. Пленки полистирола, не содержащего стекловолокна, имели толщину около 0,2 мм, а содержащего стекловолокно — 0,4—0,6 мм, в зависимости от содержания волокна.

Термомеханические свойства пленок определяли изучением зависимости относительного удлинения пленки от температуры при напряжениях на исходное сечение от 2 до 10 кг/см². Для снятия термомеханических кривых нами был применен прибор, описанный в работе Липатова, Каргина и Слонимского [4] и представляющий собой стеклянный цилиндр с электрическим обогревом, в который на зажимах помещался испытываемый образец пленки длиной около 20 мм. Температура внутри цилиндра равномерно повышалась со скоростью 0,5°/мин (колебания скорости нагрева ± 0,2°/мин). Удлинение пленки измерялось при помощи катетометра КМ-6. Аналогичная, но значительно более усовершенствованная методика была применена Сидоровичем, Ващенко и Кувшинским [5] для изучения термомеханических свойств различных полимерных пленок.

Результаты работы и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные о температурной зависимости удлинения пленок чистого полистирола и пленок, содержащих 30 и 60% стекловолокна, при различных действующих напряжениях.

Как видно из рис. 1, а, термомеханическая кривая для чистого полистирола имеет вид, аналогичный виду кривых, полученных в работе [5]. На основании этих кривых методом, предложенным в работе [5], были определены температуры размягчения T_p пленок как точки пересечения касательных к двум почти линейным участкам термомеханических кривых

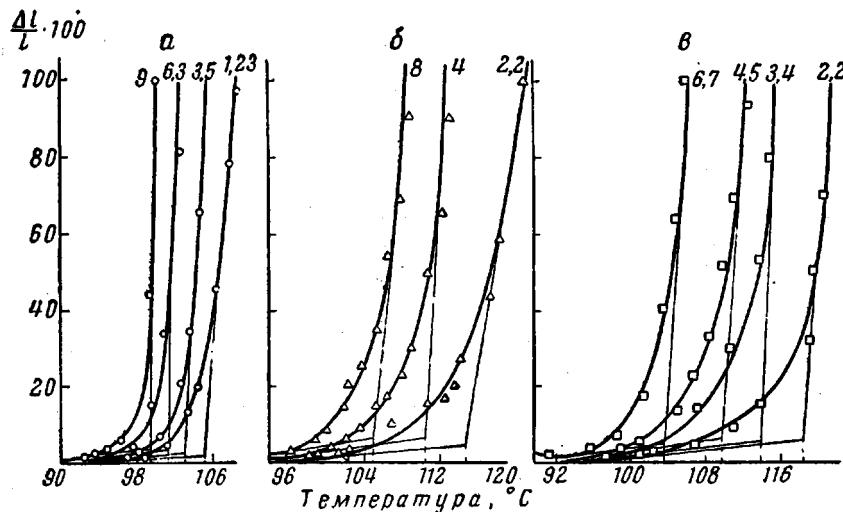


Рис. 1. Температурная зависимость относительного удлинения пленок при различных нагрузках в кг/см²:
а — чистый полистирол, б — полистирол с 30 % стекловолокна, в — полистирол с 60 % стекловолокна

в области размягчения. Как отмечалось и в работе [5], с ростом изгиба-
жения все кривые смещаются по оси абсцисс в сторону меньших темпера-
тур. На рис. 2 приведены зависимости T_p от нагрузки для наполненной и ненаполненной пленок. Эти зависимости, являющиеся практически ли-
нейными, позволили нам определить ве-
личину T_p при нулевом напряжении T_{p0} . Эти значения приведены в таблице.

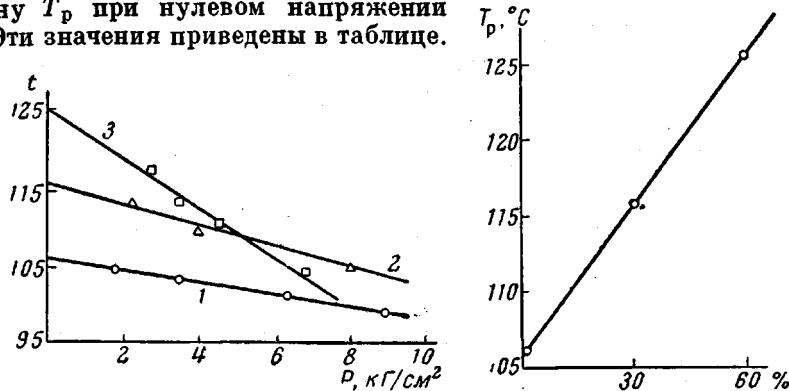


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения пленок от нагрузки:

1 — чистый полистирол, 2 — полистирол с 30 % стекловолокна, 3 — полистирол с 60 % стекловолокна

Рис. 3. Зависимость T_{p0} от со-
держания стекловолокна в по-
листироле

Полученные данные показывают, что введение стекловолокнистого наполнителя приводит к значительному повышению T_p (рис. 3). Опреде-
ленная дилатометрическим методом температура стекловления наполнен-
ных пленок с содержанием стекловолокна 30 и 60 % составляет, соответ-

ственно, 87 и 91°, т. е. также выше температуры стеклования чистого полистирола. Различия между температурой стеклования и температурой размягчения определяются различием методов определения соответствующих температур, характеризующих различные по своей природе явления — тепловое расширение и механическую сдвиговую деформируемость [5].

Так как процесс деформации связан с более или менее значительными изменениями конформации цепей и пачек, то взаимодействие между ними и поверхностью стекловолокна приводит к тому, что такие изменения начинают проявляться при тем более высокой температуре, чем больше содержание стекла.

Следует также отметить, что положение T_p , лежащей выше температуры стеклования, в силу характера ее определения, будет выше T_c и что оно будет определяться, следовательно, не только температурой стеклования T_c , но и температурной зависимостью времени релаксации. При более резкой зависимости времени релаксации от температуры перегиб на кривых, типа приведенных на рис. 1, должен наблюдаться при более

Температуры размягчения и энергии активации деформации наполненного стекловолокном и ненаполненного полистирола

| Содержание стекловолокна, % | T_p , °C | Энергия активации деформации, ккал/моль | |
|-----------------------------|------------|---|--------------------------|
| | | при 3 кг/см ² | при 6 кг/см ² |
| 0 | 106,5 | 125 | 132 |
| 30 | 116 | 77 | 84 |
| 60 | 126 | 77 | 84 |

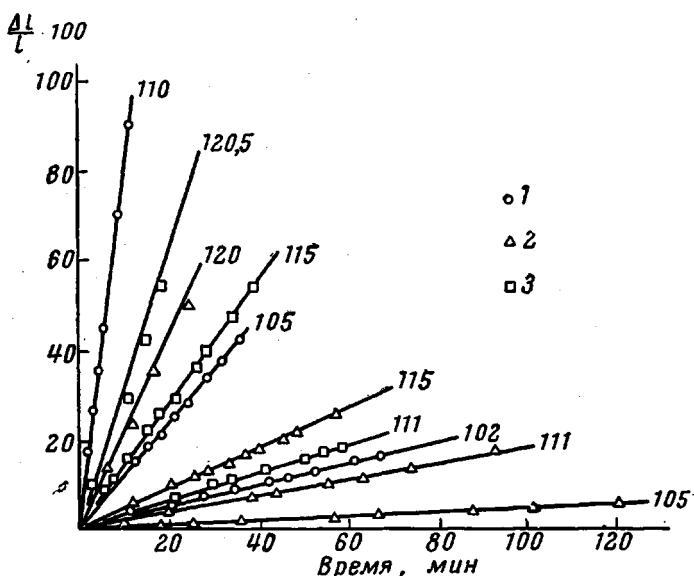


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения пленок от времени действия сил при разных температурах (нагрузка 3 кг/см²):

1 — чистый полистирол, 2 — полистирол с 30 % стекловолокна, 3 — полистирол с 60 % стекловолокна

низких температурах, чем при более пологой зависимости, при сравнимых условиях деформирования. Естественно, что развитие заметной деформации, отвечающей точке перегиба, возможно лишь при условии проявления достаточной подвижности пачек и цепей — подвижности, ограниченной взаимодействием с поверхностью. Отсюда, очевидно, следует, что взаимодействие пачек полимера друг с другом меньше взаимодействия пачек с поверхностью. Указанные особенности метода определения

T_p отличают его от известного термомеханического метода Каргина [6].

На рис. 4 приведены данные о скоростях развития деформации при различных температурах. Как видно из рис. 4, начальные скорости деформации наполненных образцов, определяемые по углу зависимости величины деформации от времени при постоянной температуре, ниже, чем для свободного от наполнителя полимера.

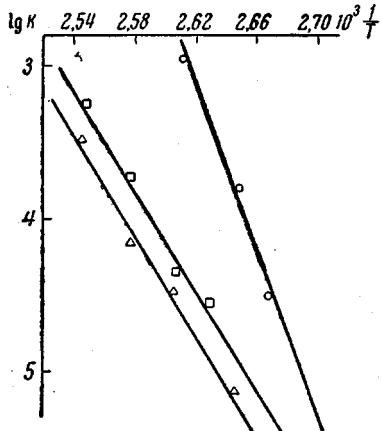


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости деформации от температуры. Обозначения те же, что и на рис. 4

На рис. 5 приведены зависимости логарифма скорости деформации от обратной температуры, выраженной в абсолютной шкале. Эти зависимости позволяют рассчитать суммарную энергию активации процесса деформации. Данные приведены в таблице, из которой следует, что суммарная энергия активации уменьшается в присутствии наполнителя, что соответствует уменьшению зависимости времени релаксации наполненного полимера от температуры. Можно предположить, что это уменьшение энергии активации деформации наполненного полимера связано с тем, что в ходе последней происходят нарушение связи пачки с поверхностью и изменение ее формы, а строение пачек, находящихся на поверхности, может быть отличным от строения пачек полимера в объеме [1, 2].

На основании полученных данных можно сделать предположение о том, что поведение наполненных полимеров определяется, с одной стороны, взаимодействием пачек полимера с поверхностью, а с другой — особенностями строения самих пачек, находящихся на поверхности. Такое предположение, как нам кажется, хорошо соответствует представлениям Каргина и Соголовой [7], развитым на основе изучения свойств наполненного полиэтилена. Ими было показано различное изменение некоторых характеристик полимера при введении в него наполнителя в зависимости от того, чем определяются эти характеристики — микроструктурой полимера или взаимодействием вторичных структур с поверхностью наполнителя. Эти представления соответствуют также предположению, высказанному в работе [8], о наличии двух механизмов релаксации, связанных с перераспределением молекулярных связей внутри цепей и между пачками.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Каргину за ценные замечания, сделанные при обсуждении работы.

Выводы

1. Исследованы термомеханические свойства пленок полистирола в присутствии и в отсутствие стекловолокнистого наполнителя, и показано, что с увеличением содержания наполнителя температура размягчения пленок повышается.

2. Установлено снижение энергии активации процессов деформации пленок при введении в них наполнителя.

3. Предположено, что свойства наполненных термопластичных полимеров определяются характером взаимодействия пачек молекул с поверхностью наполнителя и строением самих пачек, находящихся на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., **2**, 1564, 1960.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, В. П. Максимова, Высокомолек. соед., **2**, 1569, 1960.
3. Ю. С. Липатов, Докл. АН БССР, **5**, 69, 1961.
4. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, **32**, 131, 1958.
5. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, **29**, 514, 1959.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 531, 1949.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Высокомолек. соед., **2**, 1093, 1960.
8. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, М. Козлер, Высокомолек. соед., **2**, 1031, 1960.

STUDIES OF POLYMER-FILLER INTERACTION.

III. THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYSTYRENE WITH GLASS FIBER FILLER

Yu. S. Lipatov, R. P. Khoroshko

Summary

The temperature dependence of deformation has been studied on polystyrene films with 30 and 60% glass fiber in the form of 0.1–2 mm pieces and without the fiber. The softening point of the films has been defined as the point of intersection of two almost linear portions of curves in the softening region. The softening point has been found to increase linearly with rise in fiber content. Time-deformation curves have been obtained for various temperatures and the activation energy of deformation has been estimated. The latter was found to have a value of ca. 125 kcal/mole for pure polystyrene and ca. 80 kcal/mole for the filled polymer. The results obtained are explained on the assumption that the properties of a filled thermoplastic polymer are determined by the interaction of the secondary polymer structures (molecular packets) with the filler surface and by the structure of the packets themselves that are on the surface.