

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ЧАСТИЦАМИ
АНИЗОДИАМЕТРИЧНОЙ ФОРМЫ НА СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ. I**

B. A. Каргин, T. I. Соголова, T. K. Метельская

Несмотря на большое число работ, посвященных свойствам систем, содержащих наполнители с несферическими частицами, лишь в очень немногих из них рассматриваются вопросы механизма действия анизодиаметричных частиц на свойства полимеров [1]. Изучение влияния формы частиц наполнителя на свойства наполненных систем проведено в настоящей работе. В качестве объекта для исследования была взята система, состоящая из полизобутилена молекулярного веса 670 000¹, наполненного волокном лавсан (полиэтилентерефталат). Выбор этих веществ дает возможность проводить исследования в широком интервале температур, причем волокно лавсан сохраняет неизменность размеров и формы при температурах, значительно более высоких, чем температуры стекловидности и текучести полизобутилена. Следует заметить, что лавсан однородно распределяется в полизобутилене, что позволяет получать хорошие образцы.

Методика

Волокно лавсан диаметром 20 μ и длиной 10, 5, 3 мм и 25—75 μ , тщательно промыто ацетоном и высушено, вводили в толуольный раствор полизобутилена и размешивали до получения однородной смеси. После испарения растворителя получали пленку полизобутилена с равномерно распределенным в нем наполнителем. Из этой пленки прессованием при 80° получали пленку для испытаний на растяжение и прессованием при 140° таблетки для испытаний на сжатие.

При испытании на растяжение на динамометре типа Шоппера для волокон при комнатной температуре при скорости растяжения 2 мм/сек были получены результаты, приведенные в табл. 1.

Найдено, что при увеличении весового содержания волокна одной длины разрывная прочность и модуль упругости образцов возрастают по сравнению с исходным полизобутиленом. Например, в образце с 40% волокна длиной 3 мм прочность возрастает в 20 раз, модуль—50 — в 800 раз. Замечено, что возрастание прочности систем, содержащих волокно длиной 3 мм, наиболее резко при концентрациях наполнителя до 10%. При увеличении концентрации наполнителя от 10 до 40% прочность образцов возрастает менее резко. Увеличение содержания волокна выше 40% не приводит к дальнейшему повышению прочности образцов.

Для образцов с одинаковым весовым содержанием волокон различной длины (от 25—75 μ до 10 м.м) найдено, что разрывная прочность возрастает с увеличением длины волокна. Поскольку все условия опытов, кроме длины вводимых в полимер волокон, оставались неизменными, то

¹ Молекулярный вес полизобутилена, использованного в настоящем исследовании, определяли вискозиметрически, применяя формулу Флори $\lg M = 5,378 + \frac{1}{\lg[\eta]}$ [2], для раствора в изооктане при 25°.

Таблица 1

Механические свойства полизобутилена (мол. вес 670 000), наполненного волокном лавсан различной длины

Длина волокна	Содержание волокна, вес. %	Разрывное напряжение, кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль-50 ¹ , кг/см ²
—	0	1,6	>800	0,5
25—75 μ	9	2,6	>800	1,1
То же	71	11	20	250
3 мм	2	3	>800	2,4
То же	6	19	190	21
» »	8	35	180	37
» »	13	37,5	170	40
» »	19	41	110	52,5
» »	29	45,5	90	68
» »	40	53	70	133
» »	42	35—51	42	354
» »	62	31—55	30	402
5 мм	6	22,5	100	46,5
То же	9	43	100	86,5
10 мм	17	≥55	~30	150
То же	41	≥55	~20	313

¹ Модуль-50 определяли как отношение напряжения к относительной деформации растяжения при её значении, равном 0,5 (50%).

это повышение прочности является следствием только изменения длины частиц наполнителя.

С целью обобщения полученных зависимостей аналогичные опыты были проведены с полизобутиленом молекулярного веса 1 400 000, обладающим большей исходной прочностью.

Таблица 2

Механические свойства полизобутилена (мол. вес 1 400 000), наполненного волокном лавсан различной длины

Длина волокна, мм	Содержание волокна, вес. %	Разрывное напряжение, кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %
—	0	11	1500
3	6	28	170
3	8,5	35	160
3	13,5	64	110
10	6	41	85
10	8,5	88	80
10	13,2	~100	75

что в образцах, содержащих 6, 7, 9 и 15 вес. % волокна лавсан длиной 25—75 μ, температура текучести (T_t) снижается по сравнению с температурой текучести чистого полизобутилена на 10—20°. При введении наполнителей большей длины (3, 5 и 10 мм) в том же количестве T_t возрастает, а не снижается (см. рисунок).

Можно предположить, что понижение T_t образцов, содержащих малые количества (до 15 %) волокна лавсан длиной 25—75 μ, связано с действием наполнителя на вторичные структуры, которые, по-видимому, существуют в аморфных полимерах и соизмеримы с частицами наполнителя. Это подтверждается тем, что деформируемость таких образцов в эластическом состоянии (величина деформации, рассчитанная на 1 мм толщины таблетки) несколько выше, чем у исходного полизобутилена.

Найдено, что эффект упрочнения полизобутилена анизодиаметрическими частицами лавсана сохраняется, однако, в этом случае он несколько меньше. Это обусловлено иным соотношением прочностей полизобутилена и наполнителя.

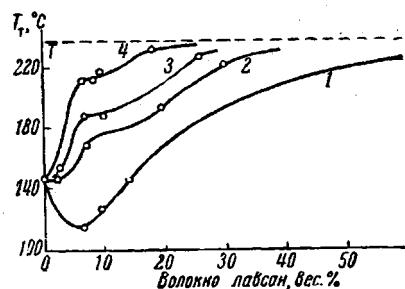
При испытании на сжатие на динамометрических весах [4] найдено,

Такое явление не наблюдается в образцах, содержащих те же количества наполнителя большей длины; их деформируемость значительно ниже, чем у исходного полизобутилена. Введение наполнителя в количествах, превышающих 15%, приводит к повышению T_t наполненных систем для всех длин введенных волокон.

Замечено, что при одинаковых весовых концентрациях волокон T_t тем выше, чем больше длина волокна. Это повышение T_t является следствием роста вязкости системы по мере удлинения частиц наполнителя.

Зависимость температуры текучести T_t полизобутилена (мол. вес 670 000) от содержания волокна лавсан различной длины:

Длина волокна: 1 — 25—75 μ , 2 — 3 м.м., 3 — 5 м.м., 4 — 10 м.м.; Т — температура текучести лавсана



Таким образом, наблюдаемое явление есть не что иное, как хорошо известное возрастание вязкости жидких коллоидных систем по мере удлинения взвешенных частиц [5—7], а только в этом случае дисперсионной средой является высокомолекулярный аморфный полизобутилен, а диспергированными твердыми частицами — волокна кристаллического лавсана. При этом, однако, существенна и специфика свойств высокомолекулярной «жидкости» — полизобутилена, проявляющаяся во влиянии молекулярного веса на наблюдаемые эффекты упрочнения.

Интересным результатом является корреляция между возрастанием T_t и прочности при введении анизодиаметрических частиц. Это особенно заметно в случае полизобутилена низкого молекулярного веса, обладавшего малой исходной прочностью, в котором при введении анизодиаметрических частиц резко возрастает прочность при одновременном сильном возрастании T_t . Эффект упрочнения меньше по абсолютным значениям в тех случаях, когда полимер обладает большим молекулярным весом. Таким образом, величина упрочняющего действия наполнителя находится в соответствии с молекулярным весом полимера. Следует заметить, однако, что с ростом концентрации наполнителя прочность образцов из полизобутилена различного молекулярного веса с равным весовым содержанием наполнителя постепенно сравнивается, стремясь к общему пределу [8]. Обнаруженный эффект микроармирования частицами анизодиаметрической формы может иметь большое практическое значение. Как видно из приведенных данных, варьируя длину частиц наполнителя и его содержание, можно добиться сочетания нужного эффекта армирования с сохранением достаточной текучести, необходимой для переработки.

Выводы

В результате проведенных исследований стало очевидным, что введение частиц анизодиаметрической формы в полимер при отсутствии химического взаимодействия оказывает существенное влияние на механические свойства полимера даже при сравнительно небольших концентрациях наполнителя. Можно с уверенностью сказать, что возрастание прочности, модуля-50 и температуры текучести наполненных систем связано с формой и размером введенных частиц. Условия проведения эксперимента дали возможность обнаружить влияние формы частиц наполнителя на физические и механические свойства полимера в чистом виде. Высказано предположение, что понижение температуры текучести, наблюдавшееся

при введении сравнительно малых концентраций наполнителя с длиной, не превышающей 100 μ , обусловлено воздействием таких наполнителей на вторичные структуры в аморфном полимере.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Б у р о в, Г. Д. А н д� е в с к а я, Синтетические и волокнистые анизотропные структуры, Изд. АН СССР, 1952.
2. Р. F l o g u, J. Amer. Chem. Soc., 65, 372, 1943.
3. В. А. Ка r ги n, Т. И. Со го ло ва, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
4. В. А. Ка r ги n, Т. И. Со го ло ва, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
5. И. И. Ж у к о в, Коллоидная химия. Изд. Ленинградского университета им. А. А. Жданова, 1949 г.
6. Н. А. St u a r t, Die Physik der Hochpolymeren. Bd. II. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1953.
7. F. E i r i c h, H. M a r g a r e t h a, M. B u n z l, Koll.- Zts., 75, 20, 1936.
8. Т. И. Со го ло ва, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 3, 1428, 1961.

THE EFFECT OF ANISODIAMETRIC FILLER PARTICLES ON THE PROPERTIES OF POLYMERS. I

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, T. K. Metelskaya

S u m m a r y

The change in the mechanical properties of a polymer on adding to it chemically inert fillers with particles of anisodiametrical shape has been investigated. It has been shown that even for relatively low concentrations the filler has a significant effect on the mechanical properties, elevating the flow temperature, increasing the strength and raising the value of the Modulus-50. The changes are associated only with the shape of the filler particles and not with chemical reaction between the polymer and filler. Reinforced microarmored polymer — filler systems of sufficient yield to undergo processing may be obtained by varying the length of the filler particles.