

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

B. A. Каргин, T. И. Соголова, T. K. Шапошникова

Для выяснения вопроса о механизме армирующего действия анизодиаметричных частиц наполнителя на полимер интересно было рассмотреть полимерную систему, содержащую наполнитель, частицы которого по толщине соизмеримы с пачками макромолекул полимеров. Таким наполнителем могут служить частицы коллоидно-дисперсной пятиокиси ванадия.

В свежеприготовленном коллоидном растворе пятиокиси ванадия частицы имеют неправильную форму; при стоянии золя из них образуются иглообразные частицы толщиной 10—20 Å, длина которых растет со временем [1].

Электронографические исследования золя V_2O_5 различной длительности жизни показали, что золь аморфен лишь в течение 1 часа с момента его приготовления. По мере увеличения длительности жизни золя степень его кристалличности возрастает [2].

Мы предполагали, что при введении коллоидно-дисперсной пятиокиси ванадия в полимер мы можем получать наполнитель с частицами анизодиаметричной формы, по толщине соизмеримыми с пачками макромолекул полимеров. Длину частиц такого наполнителя можно варьировать, изменения длительность жизни золя, т. е. время между моментом его приготовления и моментом его введения в полимер.

В качестве объекта исследования нами был взят поливиниловый спирт, пластифицированный глицерином. Выбор этого полимера объясняется тем, что он растворим в воде, и поэтому возможно введение в него коллоидно-дисперсной пятиокиси ванадия через раствор. Известно, что в растворе полимера, т. е. в сильно вязкой среде, рост частиц золя практически прекращается [3].

Образцы готовили осторожным приливанием водного раствора поливинилового спирта, содержащего глицерин, к коллоидному раствору пятиокиси ванадия. Смесь выливали на полиэтиленовую подложку. После испарения воды отделяли полученную пленку от подложки, готовили из нее образцы в форме лопаточек и подвергали их испытаниям на растяжение. Испытания проводили на динамометре для тонких пленок при скорости растяжения 6 см/мин [4].

Первые опыты были осуществлены с поливиниловым спиртом, пластифицированным 28% глицерина, обладающим прочностью на разрыв около 200 кГ/см². Результаты испытаний приведены на рис. 1 в виде графиков зависимости разрывной прочности образца от объемного содержания пятиокиси ванадия.

Как видно из рис. 1, а, с увеличением концентрации золя (с длительностью жизни более 4 час.) прочность образцов возрастает. Однако прочность пленок, содержащих более 10% золя, было невозможно точно оце-

нить из-за их большой хрупкости. Из сравнения отдельных кривых видно, что по мере увеличения длительности жизни золя, т. е. по мере удлинения его частиц, упрочняющее действие золя сперва возрастает. Это возрастание, однако, ограничено. Начиная с некоторого предела упрочняющее действие золя постепенно снижается.

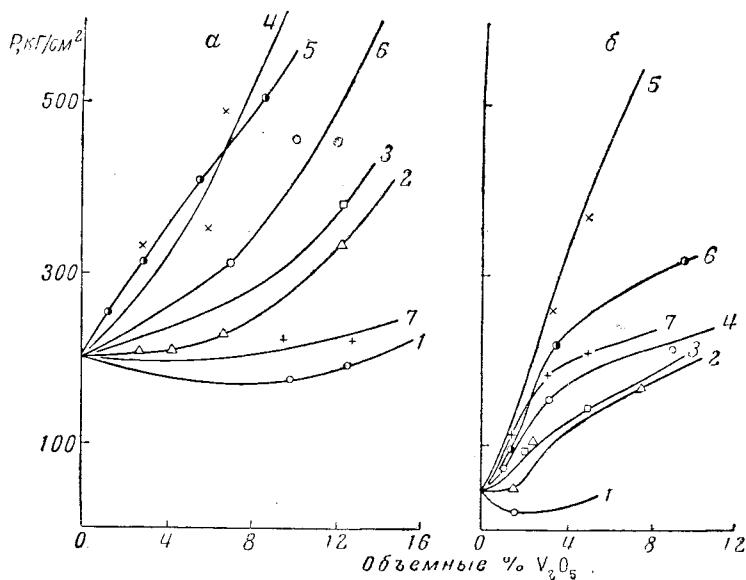


Рис. 1. Зависимость прочности (P) образцов поливинилового спирта, пластифицированного 28% (а) и 50% (б) глицерина, от объемного содержания коллоидно-дисперсной пятиокиси ванадия.

Длительность жизни введенного золя, часы: а: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 22; 4 — 120; 5 — 240; 6 — 570; 7 — золь времени жизни около 1 года, высушенный и растертый в ступке б: 1 — 4; 2 — 48; 3 — 120; 4 — 264; 5 — 360; 6 — 600; 7 — 865.

Чтобы определить влияние кристалличности золя V_2O_5 на величину его упрочняющего действия, нами был сделан контрольный опыт. Высоко-кристаллический золь (с длительностью жизни около 1 года) был высушен, растерт в ступке и введен в поливиниловый спирт. Его упрочняющее действие оказалось очень низким, почти таким же, как и у золя с длительностью жизни около 4 час. (рис. 1, а). Следовательно, мелкие, не анизодиаметричные частицы, хотя и сильно кристаллические, оказывают малое упрочняющее действие. Сильное упрочняющее действие золя V_2O_5 проявляется только при наличии анизодиаметрии частиц.

Нашиими предыдущими исследованиями было установлено, что упрочняющее действие анизодиаметричного наполнителя сильнее в том случае, когда прочность исходного полимера мала [5]. Для проверки этого положения в поливиниловый спирт было введено 45% глицерина. Прочность такого пластифицированного полимера равнялась 90 кГ/см^2 . На рис. 1, б представлены графики зависимости прочности от объемного содержания золя V_2O_5 различной длительности жизни. Как видно из рис. 1, б, все обнаруженные ранее закономерности в изменении армирующего действия золя пятиокиси ванадия полностью подтвердились. Из представленных опытов ясно, что величина упрочняющего действия пятиокиси ванадия больше в том случае, когда прочность полимерной среды ниже.

Для выяснения характера армирующего действия золя в полимере представляло интерес проследить с помощью микроскопа, как распределяется золь в полимерной среде.

В первую очередь в поляризационном микроскопе в скрещенных николях были рассмотрены образцы чистого золя различной длительности жизни. Было найдено, что в пленках, образованных из золя с временем жизни более 72 час., видны структурные образования в виде спонгов, похожие на вторичные структуры полимеров (рис. 2, *a* — *g*). Размер составных элементов таких структур растет с ростом длительности

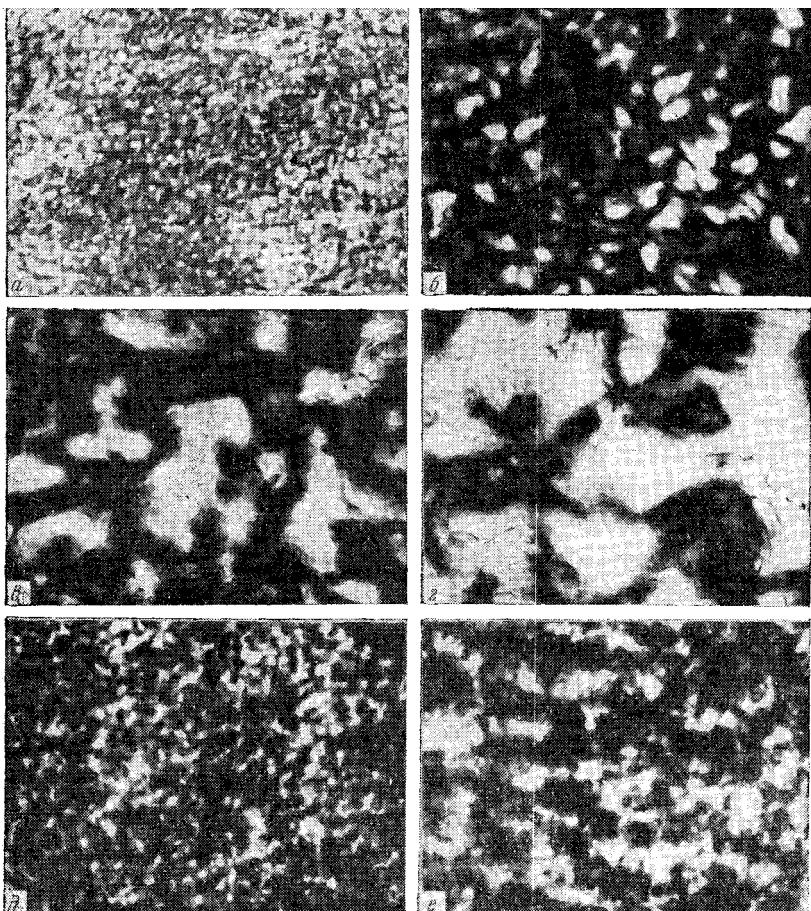


Рис. 2. Фотографии в поляризационном микроскопе в скрещенных николях золя V_2O_5 ($\times 630$)

Длительность жизни золя, часы: *a* — 72; *b* — 120; *c* — 240; *d* — 240 с 20% поливинилового спирта, пластифицированного 50% глицерина; *e* — 360, с тем же количеством поливинилового спирта, пластифицированного глицерином

жизни золя V_2O_5 . Введение в золь поливинилового спирта с глицерином разрыхляет структуру золя; элементы структуры становятся мельче по размерам и менее совершенными по форме, чем в соответствующем чистом золе (рис. 2, *d*, *e*).

Обнаруженную нами закономерность зависимости упрочняющего действия золя V_2O_5 на поливиниловый спирт от длительности жизни золя можно объяснить вторичными структурными образованиями, которые существуют как в чистом золе, так и в присутствии поливинилового спирта.

Существенно, что упрочняющее действие золя проявляется не только тогда, когда из раствора образуются частицы анизодиаметричного строения, описанные в работах [1—3], но и в тех случаях, когда они агреги-

руются во вторичные, возможно пластиначатые образования асимметричной формы. Следует заметить, что и в этом случае возрастание размеров таких частиц до определенного предела ведет к увеличению упрочняющего эффекта. Однако дальнейшее возрастание размеров вторичных асимметричных частиц приводит к снижению упрочняющего действия золя V_2O_5 в поливиниловом спирте, что, по-видимому, связано с меньшей однородностью таких образцов.

Выводы

1. Для поливинилового спирта, пластифицированного глицерином, показано, что коллоидно-дисперсная пятиокись ванадия с частицами анизодиаметричной формы обладает упрочняющим действием при ее введении в полимер.

2. Микроскопические исследования показали, что в чистом золе возникают вторичные структурные образования асимметричного строения, размер которых увеличивается с возрастом золя.

3. Упрочняющее действие золя V_2O_5 на поливиниловый спирт сохраняется и в том случае, когда коллоидные частицы агрегируются во вторичные образования асимметричной формы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Я. Берестенева, Т. А. Корецкая, В. А. Каargin, Докл. АН СССР, 59, 1121, 1948.
2. З. Я. Берестенева, Т. А. Корецкая, В. А. Каargin, Коллоидн. ж., 14, 73, 1952.
3. В. В. Немцова, Л. В. Радушкевич, В. М. Лукьянович, К. В. Чмутов, Докл. АН СССР, 77, 297, 1951.
4. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
5. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 49, 601, 1962.

EFFECT OF FILLERS WITH ANISODIAMETRIC PARTICLES ON THE PROPERTIES OF POLYMERS. II

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

Summary

It has been shown that needle-like, colloidal vanadium pentoxide particles when incorporated as filler in polyvinylalcohol exert a strong reinforcing effect. This effect is retained also when the V_2O_5 particles combine into secondary formations of asymmetric shape.