

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1966

УДК 678.01:53

### ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ. I

*B. P. Соломко, T. A. Молокоедова, I. A. Усков*

Механические свойства кристаллических полимеров во многом зависят от морфологии надмолекулярных образований [1—4], к числу которых относятся, в частности, сферолиты, а также от степени кристаллизации. Было найдено, что прочностные свойства ряда кристаллических полимеров улучшаются с уменьшением размеров сферолитов [5, 6], а износостойкость полiamидов увеличивается с ростом степени кристалличности и увеличением доли мелкой сферолитной структуры [7].

Известно, что модификация свойств кристаллических полимеров может быть достигнута путем введения в них различных наполнителей. При этом изменение свойств наполненных полимеров по сравнению с ненаполненными в случае кристаллических полимеров, как правило, не связывается со структурными изменениями, которые могут произойти в них при введении наполнителей.

В последнее время начаты исследования влияния на структуру кристаллических полимеров различных добавок [3, 4, 8, 9, 10], которые не всегда играют роль наполнителей и рассматриваются просто как нуклеирующие агенты [9].

В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния введения каолинита и стекловолокна в поликаапронамид на его структуру и механические свойства при различных режимах термической обработки и способах введения наполнителей.

Образцы наполненного и ненаполненного поликаапронамида получали в виде таблеток высотой 5—6 мм и диаметром 10 мм прессованием на гидравлическом прессе при 180° и давлении 1000 кГ/см<sup>2</sup>. Затем образцы подвергали термической обработке при 180, 200, 220, 240, 260 и 270°. Для этого все спрессованные таблетки нагревали под прессом до 270°, затем со скоростью 2—3 град/мин охлаждали до температуры термообработки, при которой выдерживали 1 час, и с той же скоростью охлаждали до комнатной температуры.

Изследование структуры производили при помощи металлографического микроскопа МИМ-8 в обычном и поляризованным свете при прямом и косом освещении. Микрофотосъемку поверхности образцов осуществляли при 500-кратном увеличении. Для выявления структуры использовался метод травления тщательно полированной поверхности образца. В качестве травителя применяли трикрезол.

Для более эффективного смешивания наполнителя с поликаапронамидом последний, взятый в виде промышенной крошки, переводили в высокодисперсное состояние, смешивали с заданным количеством каолинита и прессовали при указанных выше условиях. Концентрация каолинита при этом способе введения изменялась от 5 до 20% (проценты везде весовые).

На рис. 1 приведена микрофотография образца поликаапронамида, наполненного 20% каолинита, где видны слои каолинитовых частиц, пере-

К статье В. П. Соломко и др., к стр. 104

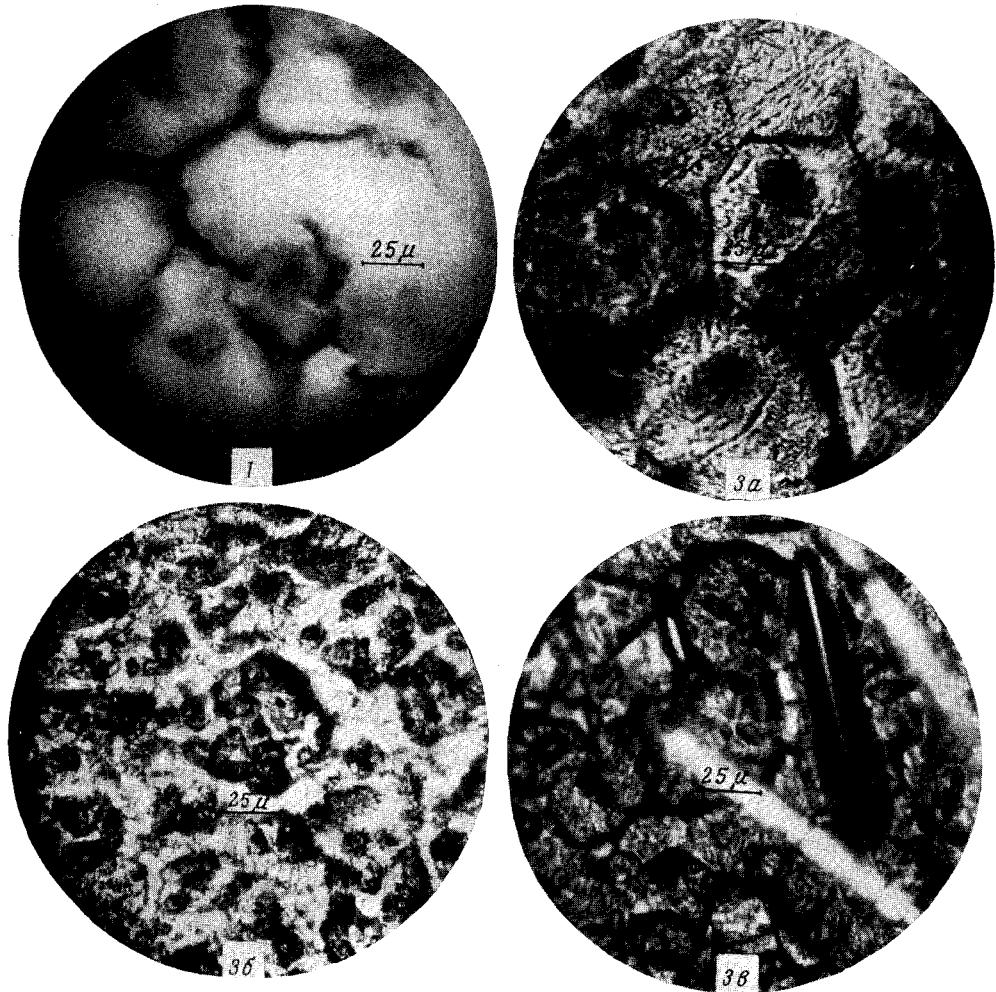


Рис. 1. Микрофотография поликарбоамида, наполненного 20% каолинита

Рис. 3, а, б, в — микрофотографии образцов поликарбоамида: а — ненаполненного, б — наполненного 5% каолинита (в светлом поле), в — наполненного 0,5 стекловолокна

межающихся со слоями сферолитов, которые можно видеть после удаления слоя наполнителя. Такие образцы очень хрупки и совершенно непрозрачны.

Деформационные характеристики наполненных образцов поликарбамида значительно уступают таковым для ненаполненных. Прослойки наполнителя между сферолитами, видимые при микроскопическом изучении структуры наполненного капрона, при больших концентрациях наполнителя как раз и должны приводить к таким последствиям. Чтобы избежать этого, нужно улучшить распределение частиц наполнителя в полимере и сохранить его первичную степень дисперсности, а также снизить концентрацию наполнителя.

С этой целью была предпринята попытка вводить наполнитель в процессе полимеризации капролактама.

Каолинит и пезамасленное стекловолокно (длиной 3 мм) в виде водной суспензии, где каолинит хорошо сохраняет свою первичную дисперсность, а стеклонит расщепляется на отдельные волоконца, по каплям вводили в расплав полимеризующегося при 270° капролактама по истечении 35 мин. после начала полимеризации. При падении капель суспензии в расплав они взрывались под действием образующегося пара, и наполнитель равномерно распределялся в массе расплава. Полимеризацию вели в токе инертного газа. При этом способе в поликарбамид вводили 0,5—5% каолинита и 0,5—1% стекловолокна.

На рис. 2 показано изменение размеров сферолитов с изменением температуры термообработки для образцов ненаполненного и наполненного поликарбамида. Во всех случаях с увеличением температуры термообработки размеры сферолитов заметно возрастают, особенно, начиная с температуры ~220°, когда на всех кривых зависимости размеров сферолитов от температуры термообработки наблюдается перегиб. При этом в случае ненаполненного поликарбамида размеры сферолитов с ростом температуры термообработки увеличиваются больше, чем в случае наполненного.

В работе [9] не было замечено такого влияния температуры на размеры сферолитов найлона 6 с нуклеирующими добавками, так как автор проводил исследования в узком температурном интервале 180—205°.

Значительное уменьшение размеров сферолитов наблюдается уже при введении 0,5% наполнителя (кривая 2). Увеличение концентрации каолинита до 5% (кривая 3) приводит к дальнейшему уменьшению размеров сферолитов. Однако относительное уменьшение их размеров больше при введении первых 0,5% наполнителя (каолинита). Интересно отметить, что стекловолокно в большей степени, чем каолинит, влияет на размеры сферолитов (кривые 4 и 5). Так, введение 0,5% стекловолокна уменьшает сферолиты в такой же степени, как и введение 5% каолинита.

На рис. 3 приведены микрофотографии, полученные с травленой поверхности ненаполненных и наполненных образцов поликарбамида, подвергнутых термообработке при одной и той же температуре (260°). На рис. 3, а представлена микроструктура поверхности ненаполненного поликарбамида, на которой видны хорошо образованные и плотно прилегающие друг к другу сферолиты. На рис. 3, б дана микрофотография струк-

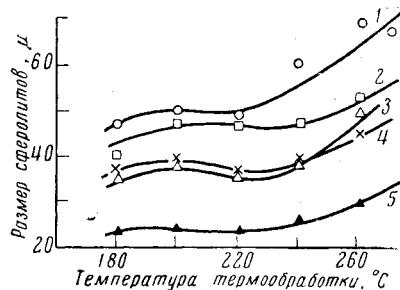


Рис. 2. Влияние температуры термической обработки на размеры сферолитов наполненного и ненаполненного поликарбамида:

1 — чистый поликарбамид (ПК); 2 — ПК, наполненный 0,5% каолинита; 3 — ПК, наполненный 5% каолинита; 4 — ПК, наполненный 0,5% стекловолокна; 5 — ПК, наполненный 1% стекловолокна

туры поликацетамида, наполненного 5% каолинита, введенного в полимеризующийся капролактам, полученная в светлом поле. Ясно видны белые участки, представляющие собой скопления частиц наполнителя. Из рис. 3, б можно видеть, что наполнитель концентрируется по границам раздела и местам дефектов сферолитов, которые имеют меньшие размеры, чем в случае ненаполненного поликацетамида, подвергнутого термообработке в аналогичных условиях (рис. 3, а). Вытеснение наполнителя на границы раздела сферолитов приводит к их расширению. На рис. 3, в приведена микрофотография структуры поликацетамида, наполненного 0,5% стекловолокна, из которой видно, что размеры сферолитов и в данном случае меньше, чем в ненаполненном полимере (рис. 3, а).

Уменьшение размеров сферолитов при введении наполнителя можно объяснить, с одной стороны, тем, что такой наполнитель, как каолин, может действовать как нуклеирующий агент, увеличивающий в кристаллизующемся полимере число центров кристаллизации при данной температуре. Это, естественно, должно приводить к образованию большего числа более мелких сферолитов. С другой стороны, как показано в работах [4, 9, 10], в присутствии ряда добавок увеличивается скорость кристаллизации. Наполнитель, который может действовать аналогичным образом, выталкивается при этом в менее плотные аморфные межсферолитные области, где, концентрируясь, он может препятствовать дальнейшему росту сферолитов и приводить к расширению межсферолитной границы. В итоге каждый сферолит, который при кристаллизации в блоке является объемным образованием, оказывается окутанным частицами наполнителя. Такое влияние наполнителя особенно сильно должно проявляться при его высоких концентрациях.

В общем случае мелкодисперсный наполнитель может действовать по двум указанным путям: и как нуклеирующий агент, и как твердая стена, препятствующая росту сферолитов.

Что касается сильного влияния на размеры сферолитов введения стекловолокна, то для его выяснения требуются дополнительные исследования, которые сейчас проводятся.

Соображения относительно изменения структуры наполненного поликацетамата могут быть коррелированы с изменениями физико-механических свойств, которые мы наблюдали при наполнении поликацетамата. При получении волокон из наполненного капрона обнаружено максимальное увеличение разрывной прочности при содержании наполнителя 1–1,5% [11]. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя прочность волокон падает до значений, меньших, чем у ненаполненного капрона. Аналогичное влияние малых добавок каолина наблюдалось нами в данной работе на блочных образцах, для которых получено максимальное увеличение прочности на изгиб также при концентрациях порядка 2%.

Таким образом, в том же интервале небольших концентраций наполнителя, где наблюдается резкое изменение надмолекулярных структур кристаллического полимера, происходит и улучшение механических свойств поликацетамата. Это может быть связано с двумя факторами.

С одной стороны, введение наполнителя приводит к получению образцов с мелкокристаллической структурой, которой отвечают лучшие механические свойства [5–7]. С другой стороны, наполнитель, концентрируясь в аморфных межкристаллических областях, упрочняет их. Аналогичное усиливающее действие наполнителей на аморфные полимеры в стеклообразном состоянии было показано нами ранее [12, 13], причем наибольшее упрочнение наступало при содержании наполнителя 15–20%, после чего прочность падала. Но там мы имели дело с полностью аморфным полимером, а в случае поликацетамида аморфные и межкристаллические области, в которых концентрируется наполнитель, составляют только небольшую часть от общей массы полимера. Таким образом, концентрация наполнителя, отнесенная не ко всему количеству полимера, а толь-

ко к его аморфной части, окажется намного выше 1,5—2 % и, по-видимому, будет соответствовать оптимальной концентрации наполнителя, необходимой для проявления максимального усиливающего действия на аморфные полимеры. Дальнейшее прибавление наполнителя оказывает отрицательное влияние на механические свойства поликаапролактама, так как относительное измельчение кристаллической структуры при больших содержаниях наполнителя меньше, чем при малых его концентрациях, а большие количества наполнителя ухудшают механические свойства аморфных полимеров, а следовательно, и аморфной части капрона.

В последнее время, в частности, на примере капрона, показано, что процесс кристаллизации полимера протекает в несколько стадий [14]. При этом во второй и третьей стадиях кристаллизации, которые могут продолжаться от нескольких минут до нескольких лет, рост кристалличности образца происходит за счет аморфной части, не закристаллизовавшейся в первой стадии процесса. Таким образом, в течение длительного времени происходит изменение свойств полимерного материала — его старение. В связи с этим возникает проблема стабилизации наиболее благоприятных структур в кристаллическом полимере. По-видимому, введение наполнителя, способствующего уменьшению подвижности макромолекул в аморфной части и, следовательно, препятствующего их перегруппировке в кристаллическую фазу, должно благоприятствовать стабилизации структур кристаллического полимера.

Проведенные нами предварительные исследования изменения микроструктуры и степени кристалличности с течением времени в образцах наполненного и ненаполненного поликапроамида говорят в пользу высказанного предположения о стабилизации структур кристаллического полимера наполнителем. Эти исследования продолжаются.

### Выводы

1. При различных режимах термообработки исследовано влияние наполнителей на надмолекулярные структуры поликапроамида на образцах, полученных из промышленной полимерной крошки и путем полимеризации капролактама в лабораторных условиях.

2. Показано, что в интервале температур термообработки 180—270° как в случае ненаполненных, так и наполненных образцов поликапроамида размеры сферолитов растут с повышением температуры термообработки.

3. Введение наполнителей приводит к уменьшению размеров сферолитов. В случае мелкодисперсного наполнителя это уменьшение относительно большее при малых его концентрациях.

4. Введение стекловолокна сильнее влияет на размеры сферолитов, чем введение каолинита.

5. Показано, что наполнитель при кристаллизации вытесняется в межсферолитные аморфные области и располагается в основном по границам раздела сферолитов и местам их дефектов.

6. Проведена корреляция между наблюдаемыми структурами поликаапролактама и механическими свойствами.

7. Высказано предположение о возможности стабилизации структур кристаллических полимеров путем введения в них наполнителей.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
17 II 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надерейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1964.

3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
  4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
  5. Jung-fang Ju, R. Ullman, J. Polymer Sci., 60, 55, 1962.
  6. N. W. Starkweather, R. E. Brooks, J. Appl. Polymer Sci., 1, 236, 1959.
  7. A. Müller, R. Pflüger, Kunststoffe, 50, 203, 1960.
  8. В. П. Соломко, И. А. Усков, Т. А. Молокоедова, С. С. Пелищенко, Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964.
  9. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2043, 1963.
  10. Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, Л. Г. Лагун, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1117, 1964.
  11. И. А. Усков, В. П. Соломко, Т. А. Кусницына, С. С. Пелищенко, Доповіді АН УРСР, 1963, № 6, 798.
  12. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. И. Суровцев, В. П. Соломко, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 31.
  13. Ю. Г. Тарасенко, И. А. Усков, В. П. Соломко, Укр. химич. ж., 30, 86, 1964.
  14. F. Rybníkář, J. Polymer Sci., A1, 2031, 1963.
- 

## THE EFFECT OF FILLERS ON SUPERMOLECULAR STRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE POLYMERS

*V. P. Solomko, T. A. Molokoedova, I. A. Uskov*

### Summary

The effect of introduced kaolinite and fiberglass on super molecular structure and mechanical properties of polycaproamide was studied at different regimes of thermal treatment and filler concentration. In all cases the increase of temperature of thermal treatment results in spholites size growth that is relatively higher in unfilled polymer. The introduction of fillers leads to spherolites size decrease that is more pronounced in case of fiberglass to the concentration of filler in amorphous regions and to stabilization of structures of crystalline polymer.