

УДК 678.01:53+678.678.675+678.742

ВЛИЯНИЕ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕРЫ СФЕРОЛИТОВ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА
И ПОЛИЭТИЛЕНА

*B. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков,
Т. В. Поличковская*

Ранее нами было исследовано влияние каолина и стекловолокна на надмолекулярные структуры и механические свойства поликапроамида в блочных образцах, полученных из промышленной полимерной крошки и путем полимеризации капролактама в лабораторных условиях [1–3].

В данной работе предпринято исследование влияния ряда неорганических наполнителей на надмолекулярные образования поликапроамида и полиэтилена низкого давления. Поскольку модифицированные и немодифицированные наполнители могут по-разному взаимодействовать с полимером, представляло интерес исследовать влияние состояния поверхности наполнителя на кристаллизацию полимера, характер образующихся при этом надмолекулярных образований и механические свойства.

С этой целью были выбраны метилполисилоксан, аэросил немодифицированный и аминированный, белые сажи марки А и У-333, также немодифицированные и аминированные, каолин и стекловолокно. Все наполнители, за исключением метилполисилоксана, имеют поверхность, содержащую гидроксильные группы или аминогруппы. Модификация наполнителей производили по методике, описанной в [4]. Образцы наполненных и ненаполненных полимеров получали в виде пленок толщиной 10–30 μ , которые отливали на стеклянной подложке из 2%-ных растворов поликапроамида в муравьиной кислоте и полистирила в *n*-ксилоле. Растворы полимеров предварительно освобождали от механических загрязнений фильтрованием через стеклянный фильтр № 3. Концентрацию наполнителей изменяли от 0,1 до 10 вес.%. После испарения растворителей пленки полистирила кристаллизовали при 120° в течение 1 часа, а пленки поликапроамида — в течение 30 час. при 72°. Структуру полученных пленок исследовали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. Механические свойства пленок изучали на разрывной машине ЕПМ-022, снабженной тензодатчиками и автоматической записью значений напряжения и деформации. Скорость деформации составляла 1 $\text{мм}/\text{мин}$.

В ненаполненных пленках поликапроамида образуются сферолиты со средним диаметром 30 μ , а в ненаполненных пленках полиэтилена — сферолиты со средним диаметром 40 μ . Введение наполнителей приводит к изменению размеров или морфологии сферолитов или к тому и другому одновременно. На рис. 1, *a* показана структура пленки поликапроамида, наполненного 0,1% немодифицированного аэросила, в скрещенных николях. Круглые темные образования, которые хорошо видны на рис. 1, *a*, представляют собой агрегаты аэросила. Аэросил, поверхность которого не модифицирована, по мере образования пленки поликапроами-

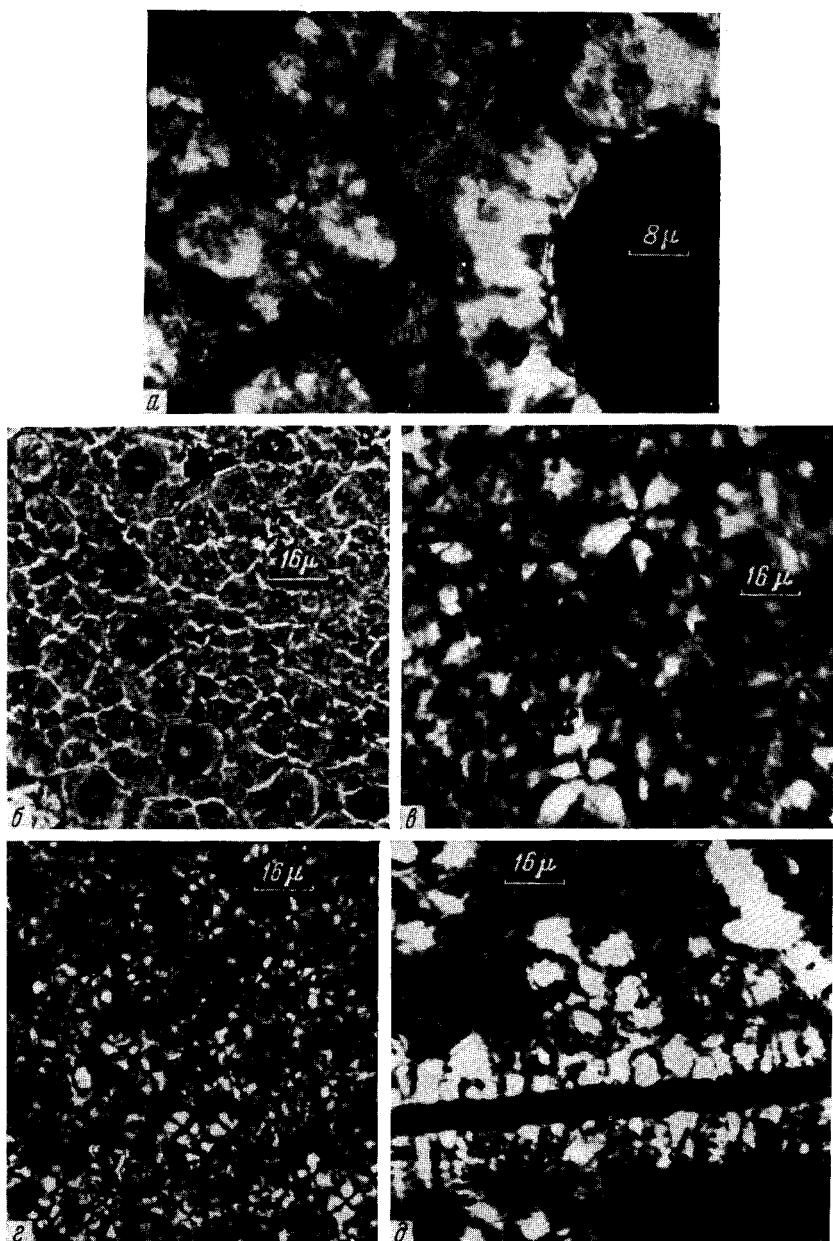


Рис. 1. Микрофотографии структуры пленок поликапроамида, наполненных различными наполнителями в скрещенных (сн) и параллельных николях (пн):

a — 0,1% немодифицированного аэросила (сн), *б* — 0,1% аминированного аэросила (пн), *в* — 0,1% аминированного аэросила (сн), *г* — 1% немодифицированного аэросила (сн), *д* — 0,1% стекловолокна (сн)

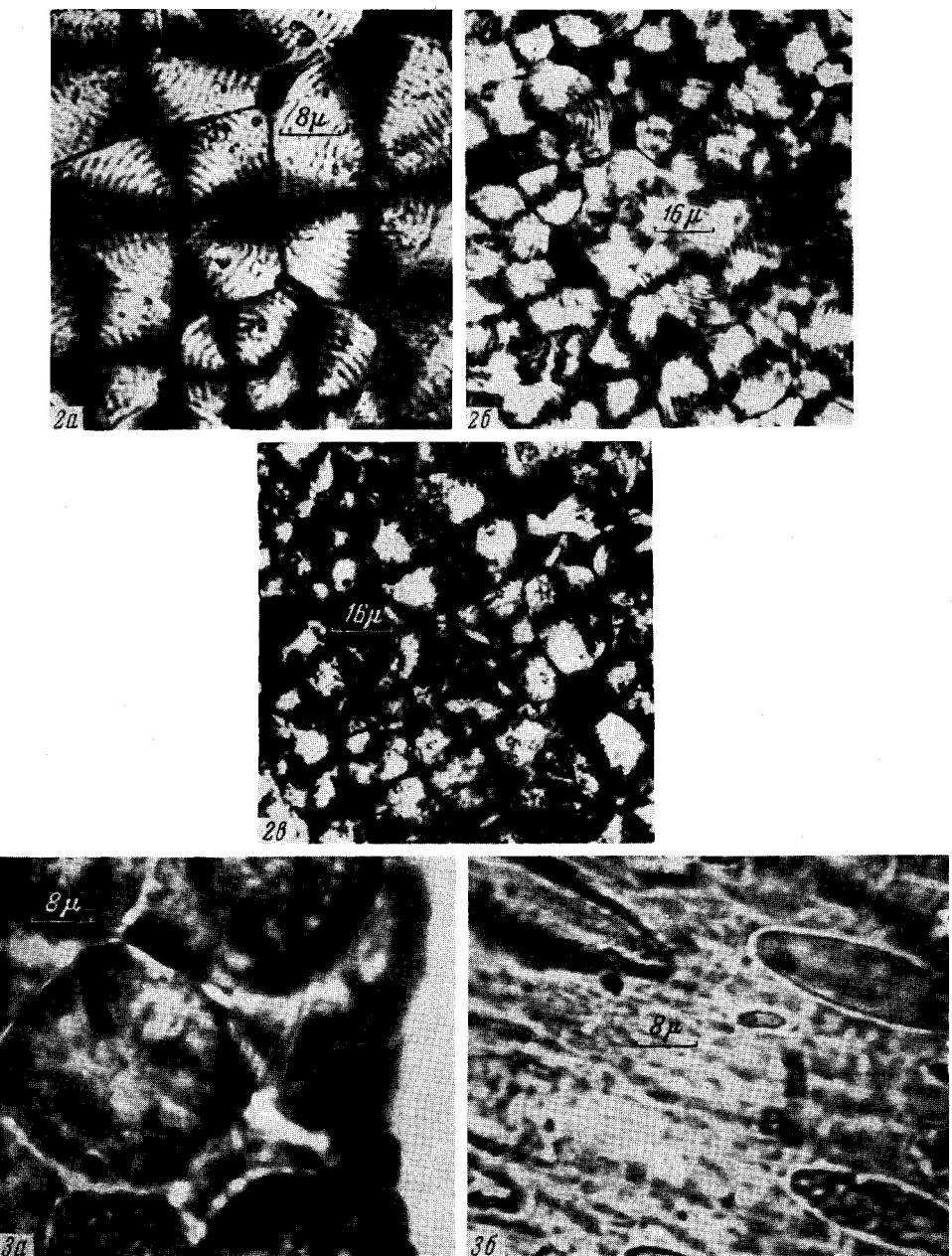


Рис. 2. Микрофотографии структуры пленок чистого (а) полиэтилена и наполненных 1% (б) и 5% (в) метилполисилоксана (скрещенные николи)

Рис. 3. Микрофотографии характера разрушения пленки чистого (а) поликарбамида и наполненного 1% каолина (б) (параллельные николи)

да плохо сохраняет свою первоначальную высокую степень дисперсности и скапливается в агрегаты. Вокруг них возникают большие напряжения, которые влияют на кристаллизацию как пограничных областей, так и значительно удаленных. На рис. 1, а видно, что агрегаты аэросила расположены в центре больших надмолекулярных образований, которые состоят из нескольких сферолитов, наложенных друг на друга.

Иная картина наблюдается при введении в поликапроамид модифицированных аминогруппами аэросила. Так как модификация аэросила приводит к улучшению взаимодействия со средой, то дисперсность наполнителя в данном случае при формировании пленки сохраняется гораздо лучше. На рис. 1, б представлена микрофотография структуры пленки поликапроамида, наполненного аминированным аэросилом в параллельных николях. В этом случае наполнитель располагается более равномерно и лишь в некоторых участках встречаются агрегаты небольших размеров. Аминированный аэросил оказывает большее влияние на структуру поликапроамида, по сравнению с исходным аэросилом, и особенно при наименьших концентрациях (0,1%). Введение 0,1% аминированного аэросила приводит к уменьшению диаметра сферолитов до 19 μ ; в случае исходного аэросила размер сферолитов уменьшается лишь до 26 μ . В пленках, наполненных аминированным аэросилом, возникают сферолитные структуры, дающие в скрещенных николях малтийский крест (рис. 1, в).

С увеличением концентрации исходного аэросила до 1—5% происходит дальнейшее уменьшение размеров сферолитов (до 14 μ) и изменяется их морфология (рис. 1, г) по сравнению с морфологией, наблюдавшейся при содержании исходного аэросила 0,1% (рис. 1, а). Увеличение концентрации аминированного аэросила до 1—5% практически не приводит к дальнейшему изменению размеров сферолитов.

Введение в поликапроамид аминированных и неаминированных белых саж также сопровождается уменьшением размеров и изменением морфологии сферолитов. При этом в данном случае модифицированные сажи оказывают более сильное действие. Как и при введении исходного аэросила, на структуру поликапроамида активнее влияют малые концентрации аминированных белых саж. Большее влияние модифицированных белых саж и аэросила на размеры и морфологию надмолекулярных образований поликапроамида, по сравнению с немодифицированными наполнителями, может быть связано с более значительным взаимодействием макромолекул полимера с находящимися на поверхности аэросила аминогруппами. Это приводит к большому изменению подвижности макромолекул и, следовательно, к изменению условий формирования сферолитных образований и изменению их морфологии.

Чем активнее наполнитель (назовем его структурно-активным) влияет на размеры и морфологию сферолитных образований, тем при меньших концентрациях практически прекращается его влияние на величину сферолитов.

Каолин и стекловолокно также существенно влияют на размеры и морфологию сферолитов поликапроамида. При этом, как и в случае блочных образцов, наиболее сильное влияние оказывает стекловолокно [3]. Каолин действует аналогично аминированному аэросилу и белым сажам, изменяя размер сферолитов при концентрации 0,1% до 15—16 μ . Дальнейшее увеличение его концентрации до 1—5% практически не изменяет размера сферолитов. Каолин хорошо распределяется в полимере с сохранением первичной дисперсности и способствует образованию мелких сферолитов, дающих в скрещенных николях малтийский крест. Стекловолокно, даже при малых концентрациях, вызывает значительное уменьшение размеров сферолитов, особенно в непосредственной близости от него. Так, при содержании стекловолокна 0,1% размеры сферолитов вблизи волокна уменьшаются до 14 μ , а по всей пленке — до 20 μ . С увеличе-

нием концентрации до 5% средние размеры сферолитов по всей площади пленки падают до 14 μ . На рис. 1, д видно, как ленты из сферолитов располагаются вдоль волокна по обеим его сторонам. Такое изменение размеров сферолитных образований у поверхности волокна может происходить за счет напряжений, возникающих вокруг него и влияющих на подвижность макромолекул полимера [5]. Кроме того, на размеры формирующихся сферолитов может оказывать влияние большая кривизна поверхности стекловолокна, условия образования сферолитных структур на которой должны значительно отличаться от условий их образования на плоской стеклянной поверхности.

В случае полиэтилена также наблюдается значительное влияние наполнителей на форму сферолитных структур. В пленках чистого полиэтилена образуются компактные, отчетливо различимые сферолиты, дающие в скрещенных николях правильный малтийский крест (рис. 2, а). Введение немодифицированного аэросила в полиэтилен не изменяет размеры и морфологию сферолитов, так как поверхность этого наполнителя в данном случае полимерофобна. При формировании пленки полиэтилена немодифицированный аэросил собирается в большие агрегаты и выталкивается на поверхность образующейся полиэтиленовой пленки. Аминированный аэросил более органофилен по отношению к полиэтилену, поэтому он более равномерно распределяется в полиэтиленовой пленке и не выталкивается на ее поверхность. Введение уже небольших количеств аминированного аэросила (0,1%) приводит к разрыхлению структуры полиэтилена. Границы раздела между сферолитами расширяются, а малтийский крест искажается. Наибольшее влияние на структуру полиэтилена оказывает метилполисилоксан. Этот наполнитель наиболее полиморfen и при формировании наполненной пленки полиэтилена его дисперсность практически не изменяется.

На рис. 2, б и в показаны микрофотографии структуры пленок полиэтилена, наполненных 1 и 5% метилполисилоксана. Увеличение концентрации наполнителя приводит к все более сильному разрыхлению структуры полиэтилена и искажению малтийского креста. Однако размеры сферолитов полиэтилена и в этом случае практически не изменяются. Введение в полиэтилен немодифицированного и модифицированного хромоланом стекловолокна при данном способе формирования наполненной пленки также приводит только к изменению морфологии сферолитов и фактически не изменяет их размеров; однако модифицированное стекловолокно в основном располагается в объеме пленки, тогда как немодифицированное выталкивается на ее поверхность.

При исследовании механических свойств (разрывное напряжение и удлинение) пленок поликапроамида оказалось, что во всех случаях при небольших концентрациях наполнителя (порядка 0,1 вес. %) наблюдается увеличение разрывной прочности пленок. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя до 10 вес. % происходит падение разрывной прочности и удлинения, несмотря на продолжающееся уменьшение размеров сферолитов. Значит, даже при небольших концентрациях наполнителя (1—5 вес. %), когда его рассматривают просто как нуклеирующий агент, нельзя, как это часто делают, связывать механические свойства полимера только с размерами сферолитов. В случае пленок поликапроамида, наполненных 0,1 и 1 вес. % каолина, наблюдается своеобразное пластифицирующее действие этого наполнителя. Хрупкость уменьшается, а удлинение увеличивается в два раза по сравнению с ненаполненной пленкой. Если пленки из чистого поликапроамида разрушаются по границам раздела сферолитов (рис. 3, а), то пленки, наполненные 0,1 и 1 вес. % каолина, при растяжении образуют шейку. Сферолиты при этом вытягиваются в эллипсоиды (рис. 3, б). Таким образом, в случае пленок поликапроамида, наполненных указанными выше наполнителями, последние только при очень малых концентрациях (0,1 вес. %) действуют

как зародыши структурообразования, уменьшая размеры сферолитов и улучшая механические свойства. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя наряду с нуклеирующим действием начинают проявляться другие его влияния на полимер (появление дефектов, перенапряжений, повышение жесткости макромолекул), приводящие к ухудшению механических характеристик, которые превалируют над улучшением, достигнутым за счет уменьшения размеров сферолитов. В пленках полиэтилена механические характеристики во всем интервале концентраций наполнителя зависят не от размеров сферолитов, которые в данном случае не изменяются, а от природы и концентрации вводимого в полимер наполнителя. Так, при введении 0,1% аминированного аэросила и метилполисилоксана прочность полиэтилена почти не изменяется, хотя способность к деформации значительно уменьшается. При увеличении концентрации прочность полиэтилена падает. Несколько иная картина наблюдается при наполнении пленок полиэтилена немодифицированным и модифицированным (хромоланом) стекловолокном. С увеличением концентрации немодифицированного стекловолокна до 1% прочность падает, а затем увеличивается. При концентрации выше 1% проявляется армирующее влияние образующейся сплошной сетки стекловолокна. В пленках полиэтилена, наполненных модифицированным стекловолокном, поверхность которого имеет большое сродство к полимеру, прочность растет при всех концентрациях наполнителя. Повышенное сродство модифицированного стекловолокна к полиэтилену подтверждается и тем, что на волокнах, вытянутых из пленки при разрыве, под микроскопом наблюдаются остатки полимера. В случае немодифицированного стекловолокна такого явления не обнаружено.

Выводы

1. Изучено влияние ряда модифицированных и немодифицированных наполнителей на морфологию и размеры сферолитов, а также на механические свойства пленок поликарбамида и полиэтилена низкого давления.
2. Исследованные наполнители оказывают значительное влияние или на размеры, или на морфологию сферолитов, или на то и другое вместе.
3. При модификации поверхности наполнителя, приводящей к увеличению его полимерофильности и, следовательно, усилинию взаимодействия наполнителя с полимером, влияние наполнителя на характер сферолитных структур кристаллического полимера проявляются сильнее.
4. Существуют оптимальные концентрации наполнителя, после которых его влияние на размеры сферолитов незначительно. Чем структурно-активнее наполнитель, тем меньше значение этой оптимальной концентрации.
5. Механические свойства исследованных пленок только при очень малых концентрациях наполнителей определяются размерами сферолитов, когда наполнитель действует в основном как зародыши структурообразования. При повышении концентрации наполнителя начинает преобладать его влияние на механические свойства полимера, связанное с развитием дефектов напряженных участков, повышением жесткости макромолекул и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Соломко, И. А. Усков, Т. А. Молокоедова, С. С. Пелишенико, Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964.
 2. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Киев, 1965, стр. 110.
 3. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
 4. А. А. Чуйко, Е. А. Чуйко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Киев, 1964, стр. 83.
 5. В. А. Каргин, Г. И. Соголова, Т. К. Шапошникова. Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
-

THE INFLUENCE OF UNMODIFIED AND MODIFIED FILLERS ON MORPHOLOGY AND DIMENTIONS OF SPHERULITES AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE AND POLYETHYLENE FILMS

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

Summary

Aminated and unaminated aerosil and white carbon and also kaoline, methylpolysiloxane and fiberglass considerably effect dimentions and morphology of spherulites. At modification of the filler surface resulted in its stronger interaction with the polymer the effect is more pronounced. There exists optimum concentrations of the filler above which its role is negligible. This concentration is lower for the more active fillers. The mechanical properties of the filled films are determined by the dimentions of spherulites only at very low fillers concentrations.