

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) IX

1967

№ 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.675:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА

И. А. Усков, В. В. Нижник, В. П. Соломко

Наполнители существенно влияют на свойства полимеров, однако мнения исследователей относительно природы этого влияния расходятся. Для выяснения механизма действия наполнителей целесообразно исследовать систему, в которой исключено взаимодействие по границе раздела фаз и между твердыми частицами. С этой целью взяты метилкремнеземы (МК) [1] и поликаапронамид (ПКА). Исследованы МКа, состоящий из глобул 20–50 мк, связанных в цепочечно-сетчатые агрегаты, МКб — плотные, сферические частицы которого в 0,5–1 мк слиты в цепочечные агрегаты и МКв — с частицами неправильной формы в 0,5–5 мк. Наполнители вводили в 2%-ный раствор ПКА с молекулярным весом $2,2 \cdot 10^4$ в 85%-ной муравьиной кислоте с последующим соосаждением водой. Промытый осадок сушили, таблетки прессовали на холду при 7500 кГ/см², нагревали в прессформе при 1500 кГ/см² до 230°, выдерживали в этих условиях 10 мин. и выпрессовывали при 80°. Термомеханические кривые снимали при периодической нагрузке на пuhanсон 45 Г/мм². Для электронномикроскопического исследования полиамидную пленку, полученную из раствора в муравьиной кислоте, помещали на угольную подложку, на которой находился МК. Плавление производили при 230° в вакууме с последующим медленным охлаждением. Для исследования характера надмолекулярного структурообразования таблетки перед раскалыванием замораживали в жидким азоте. Скол оттеняли сплавом золота с палладием. Угольную реплику отделяли при помощи желатины.

На рис. 1 даны термомеханические кривые ПКА, содержащего различные количества МКб (для систем с МКа и МКв кривые имеют аналогичный вид). Для малонаполненных систем четко выражена температура текучести ($T_{тек}$), образцы с содержанием более 30% МКа и МКб при $T > T_{тек}$ проявляют только несколько большую деформируемость, которая вплоть до 300° остается ограниченной и обратимой. При введении более 50% МКа или 40% МКб деформируемость ничтожно мала и не изменяется с температурой.

Введение возрастающих дозировок наполнителей сопровождается повышением $T_{тек}$, причем в системах с МКа и МКб, начиная с весьма малых наполнений, а с МКв — при содержаниях наполнителя более 30% (рис. 2, а). Одновременно уменьшается относительная деформация ε при $T < T_{тек}$, причем это уменьшение пропорционально содержанию МКа и МКб до 30%, а МКв — до 50% и более (рис. 2, б).

Деформируемость наполненного ПКА в несколько раз меньше, чем следует по Гуту [2]. Структурообразования наполнителя при снятии термо-

механических кривых на капролактаме, наполненном теми же МК, не обнаружено — вплоть до 40% МКб кривые совпадают с соответствующей кривой для чистого капролактама.

Термомеханическое поведение наполненного кристаллического полимера схематически представлено на рис. 3. Деформируемость полимера $\varepsilon_{\text{п}}'$

при $T < T_{\text{тек}}$ невелика, расплавленный полимер имеет высокую текучесть $\varepsilon_{\text{п}}''$ (кривая 1). При малых наполнениях гидродинамическое влияние взвешенных частиц наполнителя [2] оказывается в некотором уменьшении $\varepsilon_{\text{пн}}$ на участке кривой до $T_{\text{тек}}$. Агрегаты частиц приходят в соприкосновение при критическом наполнении $\Phi_{\text{кр}}'$ и под действием нагрузки испытывают общую деформацию сжатия $\varepsilon_{\text{на}}$, которая в общем случае может превышать деформируемость твердого полимера $\varepsilon_{\text{п}}$ (кривая 2). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя его агрегаты в процессе прессования уплотняются, соответственно уменьшается деформируемость каркаса из частиц при термомеханическом испытании $\varepsilon_{\text{нч}}$, которая при достижении предельного наполнения

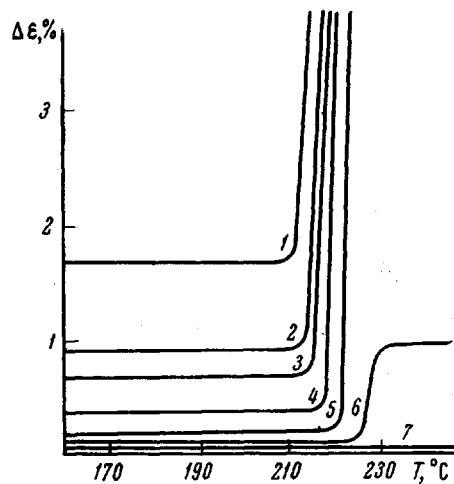


Рис. 1. Термомеханические кривые ПКА с различным содержанием МКб (%):

1 — 0; 2 — 8; 3 — 16; 4 — 23; 5 — 29; 6 — 34; 7 — 42

$\Phi_{\text{пр}}$ становится практически неощутимой (кривая 7). Величины $\varepsilon_{\text{на}}$ и $\varepsilon_{\text{нч}}$ не зависят от температуры, что обуславливает параллельность кривых 2 и 3 оси температур.

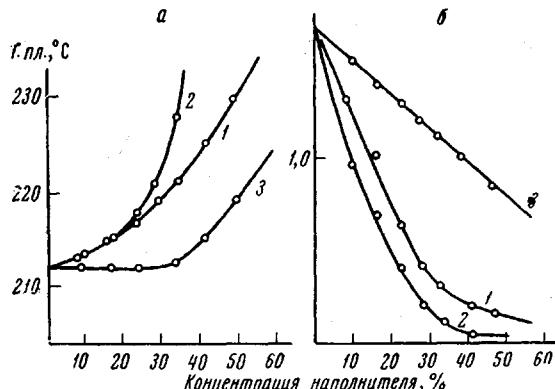


Рис. 2. Зависимость температуры текучести (а) и относительной деформации (б) ПКА от содержания наполнителей:

1 — МКа; 2 — МКб; 3 — МКв

Деформируемость наполненного полимера можно выразить соотношениями:

$$\text{а) при } T < T_{\text{тек}}: \quad \varepsilon'_{\text{пн}} = \frac{\varepsilon'_{\text{п}} \cdot \varepsilon_{\text{на}}}{\varepsilon_{\text{п}} + \varepsilon_{\text{на}}} \quad \text{и} \quad \varepsilon'_{\text{пнч}} = \frac{\varepsilon'_{\text{п}} \cdot \varepsilon_{\text{нч}}}{\varepsilon_{\text{п}} + \varepsilon_{\text{нч}}},$$

$$\text{б) при } T > T_{\text{тек}}: \quad \varepsilon''_{\text{пн}} = \frac{\varepsilon''_{\text{п}} \cdot \varepsilon_{\text{на}}}{\varepsilon_{\text{п}} + \varepsilon_{\text{на}}} \quad \text{и} \quad \varepsilon''_{\text{пнч}} = \frac{\varepsilon''_{\text{п}} \cdot \varepsilon_{\text{нч}}}{\varepsilon''_{\text{п}} + \varepsilon_{\text{нч}}}.$$

К статье И. А. Ускова и др.

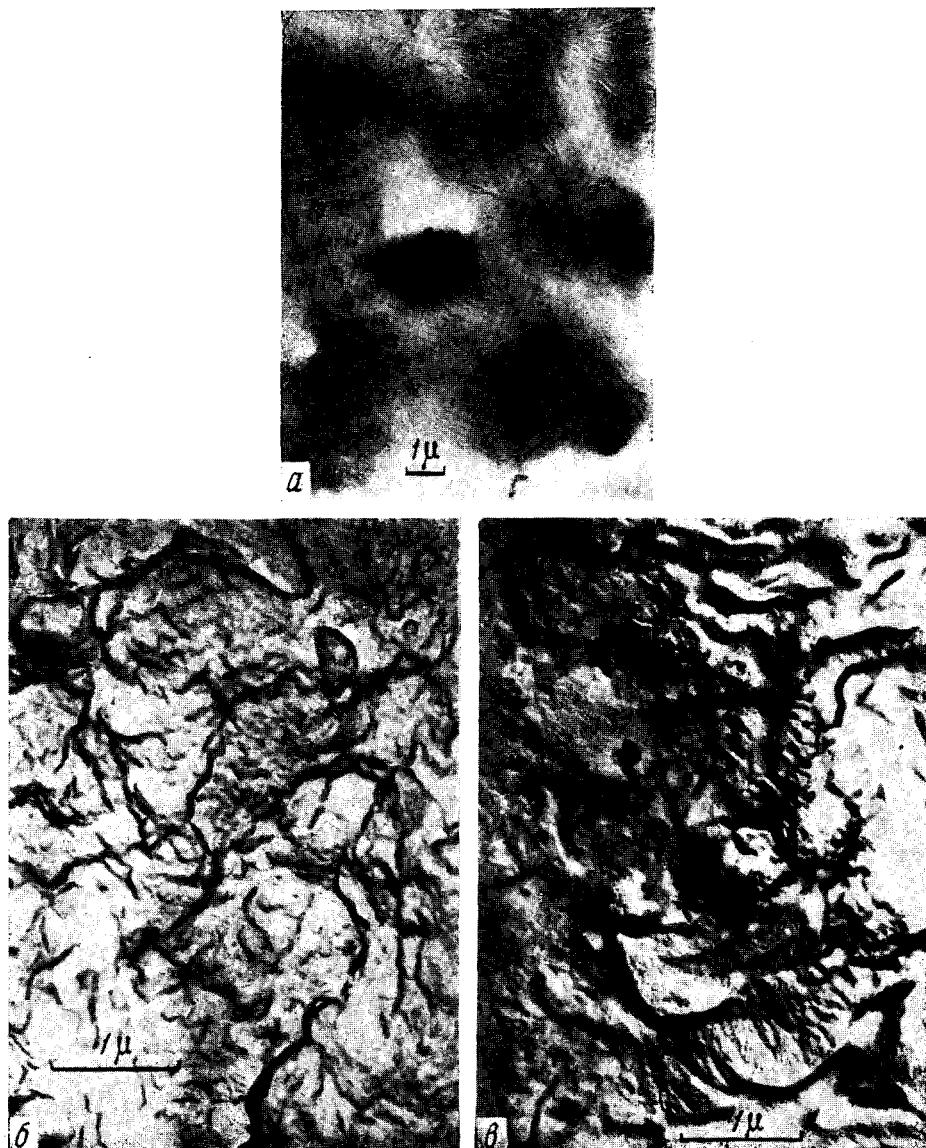


Рис. 4. Электронные микрофотографии ПКА:

a — закристаллизованного в присутствии частиц МКа; *б* — поверхности скола ненаполненного полимера; *в* — поверхности скола полимера, содержащего МКо

Если величины ε'_n и ε_{nh} имеют один порядок, их взаимное влияние на ε_{ph} проявляется в расположении начального участка термомеханической кривой, и полученная кривая реализуется (рис. 1, кривая 6). Для деформируемости наполненного полимера при $T > T_{tek}$ определяющим является деформируемость уплотненного наполнителя, и при $\varphi \geq \varphi_{pr}$ термомеханическая кривая наполненного полимера сливается с кривой 3 для чистого наполнителя (рис. 1, кривая 7). При 40%-ном наполнении капролактама термомеханическая кривая имеет вид кривой 4 (рис. 3), а при 60%-ном вид кривой 3. Если наполнение меньше 40%, то поведение системы описывается кривой 1.

Таким образом, конечный участок термомеханической кривой 6 (рис. 1) нельзя приписывать возникновению у поликацетамида высокоэластического состояния. Повышение T_{tek} и ожесточение системы с увеличением наполнения, по-видимому, связано с возникновением надмолекулярных структур, обеспечивающих повышенную жесткость полимера при $T < T_{tek}$ и разрушающихся под действием нагрузки на пuhanсон при более высокой температуре. Степень развитости поверхности не имеет прямого отношения к повышению жесткости и T_{tek} — эти изменения больше в случае относительно грубодисперсного МКб, чем высокодисперсного МКа.

При кристаллизации ПКА из расплава в присутствии МК частицы служат искусственными зародышами кристаллизации (рис. 4, a) и под их влиянием происходит более упорядоченное структурообразование полимера. Сравнение рис. 4, б и 4, в показывает различие ненаполненного и наполненного полимеров по степени структурной упорядоченности — последний имеет более совершенную структуру в виде отчетливо выраженных фибрillлярных образований. Наблюдаемые различия в структурообразовании полимера, очевидно, сказываются на поведении наполненных систем при термомеханических испытаниях. Воздействие наполнителя на свойства полимера связано с присутствием твердых частиц в системе, оно проявляется главным образом в воздействии на надмолекулярное структурообразование в процессе формирования образца.

Авторы признательны В. А. Каргину и Т. А. Корецкой за участие в обсуждении полученных результатов.

Выводы

Исследовано влияние метилкремнеземов с частицами различного размера и степени агрегирования на температуру текучести и деформируемость поликацетамида. Наполнители с химически инертной поверхностью повышают в определенных условиях жесткость и температуру текучести полимера. Полимер на значительном расстоянии от поверхности претерпевает существенные изменения в надмолекулярном структурообразовании. В результате развития фибрillлярных образований повышается устойчивость к действию механических усилий. Эти особенности проявляются и при температуре, превышающей на десятки градусов температуру текучести ненаполненного полимера. Изменения надмолекулярного структуро-

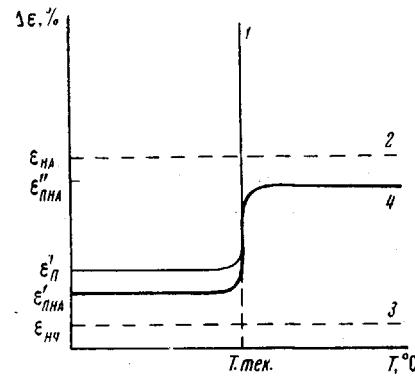


Рис. 3. Термомеханические кривые кристаллического полимера (1), наполнителя с соприкасающимися агрегатами частиц (2), принудительно уплотненного наполнителя (3), кристаллического полимера, содержащего наполнитель в количестве, достаточном для соприкосновения агрегатов частиц (4)

образования полимера под воздействием наполнителя, ответственные за повышение жесткости и температуры текучести, происходят в основном в процессе формирования образцов.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
30 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Слинякова, В. В. Нижник, И. А. Усков, В. П. Соломко, А. С. Нижник, Коллоидн. ж., 28, 123, 1966.
2. E. G u t h, J. Appl. Phys., 16, 20, 1945.

УДК 541.64+678.675

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИ-2,6-БЕНЗТИАЗОЛОВ *

B. B. Коршак, M. M. Тепляков, A. D. Максимов

В последнее время в литературе появились сообщения о синтезе поли-2,6-бензтиазолов (ПБТ), которые были получены в среде растворителя при повышенной температуре [1—3]. Ароматические ПБТ обладают исключи-

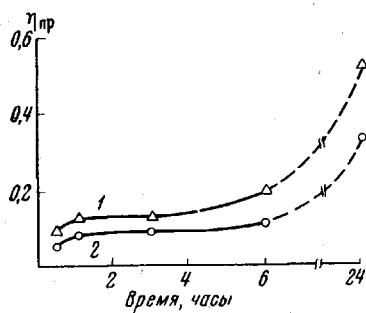


Рис. 1

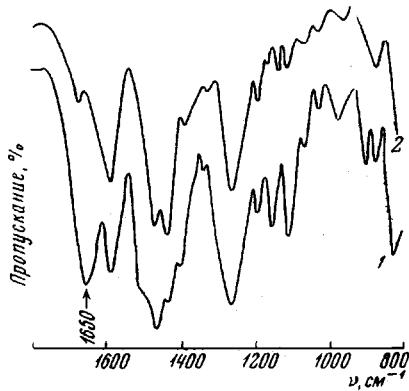


Рис. 2

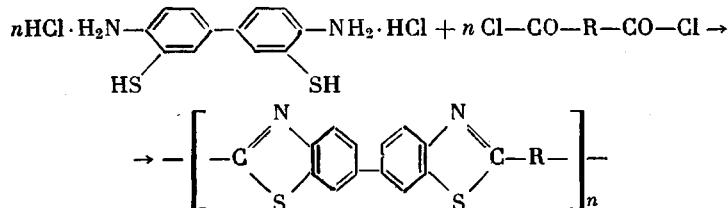
Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимера, полученного на первой стадии, на основе ДМБ и хлорангидрида изофталевой кислоты от продолжительности реакции:

1 — в отсутствие пиридиния; 2 — в присутствии пиридиния (4 моля на 1 моль ДМБ)

Рис. 2. ИК-спектры нециклизированного (1) и циклизированного (2) полимеров на основе ДМБ и хлорангидрида изофталевой кислоты

тельно высокой термостойкостью и химической стойкостью, но не растворимы ни в одном из органических растворителей.

Целью данной работы был синтез ПБТ в две стадии с тем, чтобы на первой стадии попытаться получить растворимые в органических растворителях нециклизированные полимеры, а также получить некоторые новые ПБТ. Образование ПБТ можно представить следующей схемой:



* Материал доложен на научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева в ноябре 1965 г.