

**ЭФФЕКТ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕПОЧЕЧНЫХ СТРУКТУР НАПОЛНИТЕЛЯ**

В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева

В работах Догадкина с сотрудниками [1,2] был отмечен факт увеличения прочности каучуков при наполнении их сажами за счет образования в объеме полимера цепочечных структур из частиц сажи. Формирование таких структур прослеживалось по изменению электропроводности наполненных систем от концентрации сажевого наполнителя. Оказалось, что при концентрации активной сажи 40 вес. ч. наблюдается максимальное значение электропроводности и механической прочности системы. Эту корреляцию прочности и электропроводности каучуковых систем

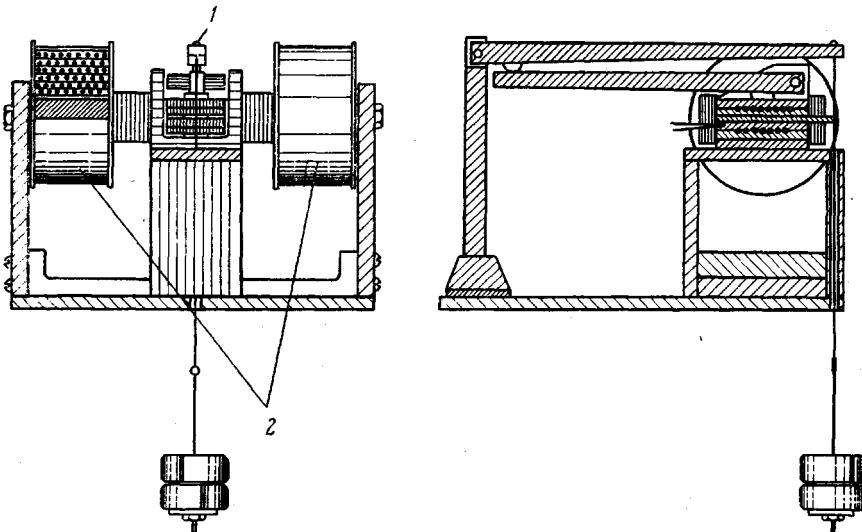


Рис. 1. Общий вид установки для получения полимерных пленок с ориентированным наполнителем методом прессования: 1 — пресс, 2 — электромагнит

авторы объяснили тем, что сажевый наполнитель при указанной концентрации образует цепочечные и пространственные структуры. Таким образом, если введенная сажа образует сетчатую структуру, то отдельные ее элементы, принимая участие в передаче тока, резко увеличивают общую проводимость смеси.

Использование металлических порошков в качестве наполнителя может не только повысить термомеханические свойства полимеров, но и придать им качественно новое свойство, а именно электропроводность, близкую к металлам. В работах, проведенных на полиэтилене и полистироле с добавлением металлического порошка, исследовались исключительно механические характеристики полученных материалов без их связи со структурными изменениями наполнителя и полимерного связующего [3—5].

В данной работе исследованы структурные, механические и электрические свойства полимерного материала на примере хорошо кристаллизующегося отечественного полипропилена марки 02П10/003, наполненного металлическим порошком. Формование пленок проводили как обычным способом, так и в магнитном поле с принудительным формированием цепочечных структур наполнителя (режим описан ранее в [6]).

В качестве наполнителя использовали порошок карбонильного никеля с высокой степенью дисперсности типа ПНК. Общий вид установки для формования пленок представлен на рис. 1. Все пленки исследовали под микроскопом МП-7 в поляризованном свете и испытывали на механическую прочность и электропроводность. Из рис. 2 видно, что в области малых концентраций порошка (2–3,5 вес. ч.) наблюдается заметное увели-

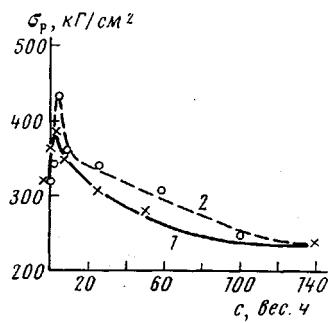


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость σ_p пленок из полипропилена, сформованных в обычных условиях (1) и в магнитном поле (2), от концентрации металлического наполнителя

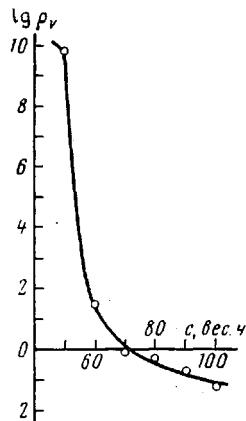


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления металлонаполненных пленок полипропилена, сформованных в магнитном поле, от концентрации металлического наполнителя

чение значения разрушающего напряжения σ_p ; особенно четко этот эффект проявляется на пленках, сформованных в магнитном поле (кривая 2). Из микрофотографий (рис. 3, а, б) видно, что данный наполнитель является зародышеобразователем для полипропилена, аналогично окислам металлов [7]. Если на рис. 3, а видны крупные, хорошо очерченные резкими гранями сферолиты размером до 400 мкм, то при добавлении 2–3 вес. ч. металлического порошка они становятся мельче, достигая 250 мкм. Нетрудно заметить в центре этих сферолитов частицы никелевого порошка.

Особый интерес представляет микрофотография пленки полипропилена, сформованной в магнитном поле ($H = 630$ э) при концентрации порошка 2–3,5 вес. ч. (рис. 4, а). Видно, что под действием магнитного поля частицы никелевого порошка ориентируются вдоль силовых линий поля (показано пунктиром), вызывая ориентацию в том же направлении сформированных вокруг них сферолитов. Таким образом, структура полипропилена, сформированная в магнитном поле, характеризуется ярко выраженной структурной анизотропией, с чем, по-видимому, связано значительное увеличение прочности исследованных пленок. Сформировавшиеся вокруг частиц никеля сферолиты (если их размеры достаточно велики), касаясь друг друга, образуют своеобразные ленты. Эти сферолитные ленты направлены вдоль силовых линий магнитного поля, так как вдоль них располагаются все частицы ферромагнитного наполнителя. Образовавшиеся таким образом структуры играют роль анизотропного усилителя.

По мере увеличения концентрации наполнителя структура пленок становится более однородной. Увеличивается число сферолитов и число боковых (по отношению к направлению силовых линий) контактов друг с другом. Эффект анизотропии структуры полипропилена пропадает и уступает

место структурной анизотропии наполнителя, но не полипропилена (рис. 4, б). Никелевый порошок в полипропилене под действием магнитного поля выстраивается в цепочечные структуры, как это наблюдалось ранее [8].

При больших концентрациях наполнителя эффект влияния поля на σ_p пропадает, в результате чего кривые 1 и 2 на рис. 2 сливаются.

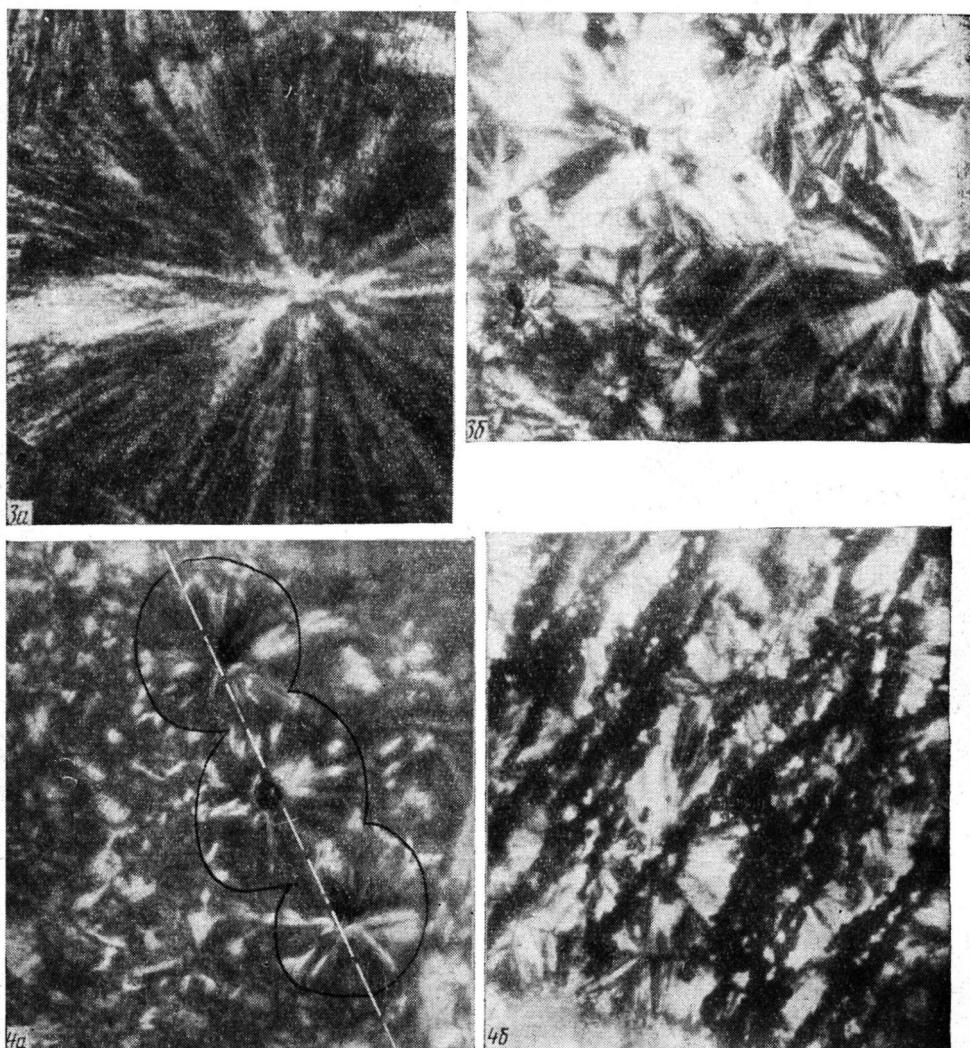


Рис. 3. Структура пленки полипропилена без наполнителя (а) и с 2 вес. ч. металлического наполнителя, сформованной без магнитного поля (б)

Рис. 4. Структура наполненной пленки полипропилена, сформованной в магнитном поле при $H=630$ э с 2 (а) и 100 (б) вес. ч. металлического наполнителя

При концентрациях никелевого порошка в полипропилене свыше 50 вес. ч. пленки, сохраняя сравнительно высокую механическую прочность, становятся электропроводными. Из рис. 5 следует, что при концентрациях наполнителя 50—60 вес. ч. происходит скачкообразное падение электросопротивления. Это объясняется тем, что при указанных концентрациях наполнителя под действием магнитного поля уже частицы нике-

левого порошка, а не сферолиты образуют непрерывные цепочечные структуры. С увеличением количества этих цепочечных структур (при увеличении концентрации никелевого порошка до 100 вес. ч. на 100 вес. ч. полипропилена) электросопротивление пленок уменьшается, достигая минимального в условиях опыта значения $\rho_v = 10^{-1} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Выводы

1. Обнаружен эффект существенного усиления пленок полипропилена порошкообразным наполнителем, ориентируемым под действием внешнего поля.
2. Показано, что при малых концентрациях ферромагнитного наполнителя при формировании пленок полипропилена в магнитном поле возникает структурная анизотропия полипропилена. Эта анизотропия выражается в образовании ориентированных вдоль поля цепочек сферолитов, которые сформированы вокруг металлических частиц, расположенных также вдоль силовых линий поля.
3. Показано, что увеличение концентрации наполнителя выше 3,5 вес. ч. снимает эффект структурной анизотропии.
4. Показана возможность получения электропроводных полимерных пленок с хорошей механической прочностью на основе полипропилена с ферромагнитным наполнителем.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
16 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, М. А. Дашевский, Коллоидн. ж., 10, 357, 1948.
2. Р. В. Узина, М. С. Достян, Коллоидн. ж., 14, 197, 1952.
3. А. М. Смирнова, Б. М. Коварская, Т. В. Райкова, Коллоидн. ж., 25, 683, 1963.
4. В. Н. Шорокова, Л. А. Кузьмин, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 1963, № 5, 816.
5. М. Солег, Пат. США № 2761854, 1956.
6. И. Ю. Царевская, Высокомолек. соед., Б10, 482, 1968.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, А. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 8, 949, 1966.
8. В. Е. Гуль, М. Г. Голубева, Коллоидн. ж., 29, 62, 1967.

УДК 541.64:678.745

ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА

Г. И. Кудрявцев

Поливинилпироридин и сополимеры на основе винилпироридинов являются интересными объектами для целей направленной химической модификации. Используя реакционноспособность пироридинового цикла, можно легко осуществить реакции в цепях полимера: образование полимерных солей [1], комплексообразование [2], окисление [3], образование N-алкил и N-арилпироридиневых производных [4], реакции Цинке-Кёнига [5] и др. Наибольший интерес представляют реакции присоединения к азоту гетероцикла, так как они осуществляются в относительно простых условиях, а получаемые полимерные продукты могут применяться в качестве «мягких» полимерных реагентов для ряда специфических синтезов, а также для получения ионообменных смол и полимерных катализаторов.