

жение о роли жесткости цепи молекул полимера и возникновения гидрофобных связей в образовании дилатантной структуры при деформировании.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского
Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., A13, 952, 1971; Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Л. И. Павликова, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., A12, 1631, 1970.
2. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, Коллоидн. ж., 23, 582, 1961.
3. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 989.
4. В. А. Каргин, С. Я. Миркина, А. Д. Антипина, Высокомолек. соед., 1, 1428, 1959.
5. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1970, № 6, 70.

УДК 541(64+182)

О ВЛИЯНИИ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Н. И. Егоренков, В. А. Грожик, В. А. Белый

Зависимость физико-механических свойств кристаллизующихся полимеров, например полиэтилена [1, 2], от содержания дисперсных добавок характеризуется наличием двух максимумов: в области малых 0,3—3 вес.% и в области больших 10—40 вес.% концентрации наполнителя. Первый максимум обусловлен оптимальным содержанием дисперсной добавки как искусственного структурообразователя, обеспечивающего получение однородной мелкосферолитной структуры. Второй максимум связан с критическим содержанием дисперсной добавки как наполнителя. Одинаковый ход концентрационных зависимостей прочности адгезионного соединения и твердости полимера свидетельствует о том, что изменение адгезии при наполнении связано с изменением когезионных свойств полимера.

Для полиэпоксидов концентрационная зависимость адгезии к металлу также характеризуется наличием двух экстремумов [3]. Однако в отличие от кристаллических полимеров, первый экстремум для полимеризующегося эпоксида является минимумом. Причины появления минимума не ясны. Он может быть, например, обусловлен конкурирующим влиянием двух факторов, связанных с введением дисперсной добавки: уменьшением эффективной толщины полимерной прослойки и увеличением концентраторов напряжения. Так как при уменьшении толщины адгезионного шва прочность соединения полиэпоксид — металл увеличивается [4], первый фактор (с учетом критической концентрации наполнителя) приведет к концентрационной зависимости, описываемой кривой с одним максимумом. Если рассматривать частицы наполнителя только как концентраторы напряжений, прочность адгезионного соединения должна непрерывно уменьшаться при увеличении содержания наполнителя. С учетом уменьшения эффективности частиц-концентраторов напряжения при увеличении их содержания в полимере концентрационная зависимость адгезии будет описываться кривой экспоненциального типа. Сочетанием этих двух факторов и соответствующих им концентрационных зависимостей можно получить искомую зависимость, характеризуемую последовательно расположенным минимумом и максимумом.

Не исключено также, что минимум на концентрационной зависимости адгезии к металлу для полимеризующегося олигомера обусловлен влия-

нием дисперсной добавки на процесс полимеризации и связан, в частности, с процессами структурообразования. Так, образование упорядоченной надмолекулярной структуры в объеме олигомера должно препятствовать его

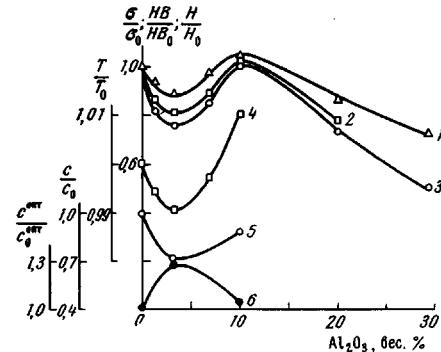


Рис. 1

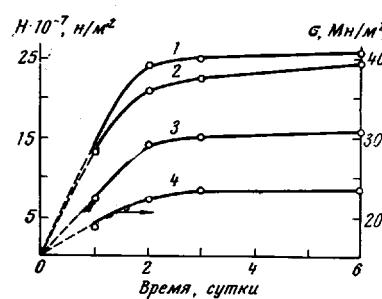


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержания окиси алюминия на относительное изменение твердости по Бринелю HB (1), микротвердости H (2), адгезии к стали σ (3), температуры в $^{\circ}\text{К}$ при отверждении T (4), концентрации пропреагировавших эпоксидных групп c (5) и оптимального содержания отвердителя c^{opt} (6) для полиэпоксида ЭД-5

Рис. 2. Влияние времени отверждения на микротвердость (1-3) и адгезию к стали (4) ненаполненного полиэпоксида ЭД-5 (1, 4) и смолы, содержащей 3 (3) и 10 вес.% (2) окиси алюминия

полимеризации, инициируемой отвердителем, и отрицательно влиять на механические характеристики полимера.

В любом случае для выяснения причин немонотонного характера концентрационной зависимости адгезии полимеризующегося олигомера необходимо определить влияние наполнителя на процесс полимеризации и соответственно на когезионные свойства полиэпоксида.

На рис. 1 (кривые 1—3) и 2 представлены данные по влиянию окиси алюминия марки ч.д.а. дисперсно-

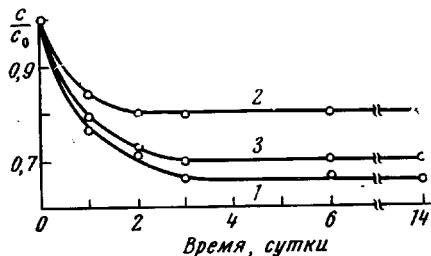


Рис. 3

Рис. 3. Относительное изменение количества непропреагировавших эпоксидных групп в процессе отверждения для ненаполненного полимера ЭД-5 (1) и полимера, содержащего 3 (2) и 10 вес.% (3) окиси алюминия

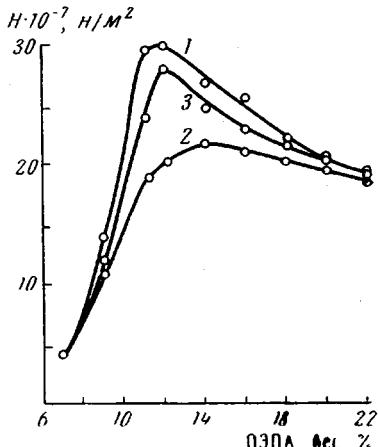


Рис. 4

Рис. 4. Влияние процентного содержания отвердителя (полиэтиленполиамина) на микротвердость ненаполненного полиэпоксида ЭД-5 (1) и полимера, содержащего 3 (2) и 10 вес.% (3) окиси алюминия

стью 50—75 мкм на адгезию к стали, твердость по Бринелю и микротвердость полимера ЭД-5, отверждаемого полиэтиленполиамином (10 вес.%). Адгезию отверженного полимера к металлу оценивали методом нормального отрыва [5, 6], твердость по Бринелю — на модернизированной машине МР-0,5 по ГОСТ 253-53, микротвердость — на приборе ПМТ-3 по методике [7].

При увеличении концентрации наполнителя для постоянного времени отверждения, равного 24 час. (рис. 1), и при увеличении времени отверждения для постоянной концентрации наполнителя (рис. 2) твердость композиции изменяется аналогично адгезии.

Нами были проведены ИК-спектроскопические исследования процесса полимеризации эпоксидного олигомера. На рис. 3 приведены данные по изменению в процессе отверждения числа непрореагировавших эпоксидных групп, определенных по относительной интенсивности полосы поглощения 915 см^{-1} в ИК-спектре исходного и содержащего 3 и 10 вес.% окиси алюминия эпоксида. Сопоставляя данные рис. 2 и 3, можно видеть, что относительное расположение кривых, соответствующих различному содержанию окиси алюминия, для твердости полиэпоксида (рис. 2) и количества прореагировавших эпоксидных групп (рис. 3) одинаково. При этом зависимость количества прореагировавших эпоксидных групп от содержания наполнителя в диапазоне 0—10 вес.% при одинаковом времени отверждения и содержании отвердителя аналогична концентрационной зависимости твердости и адгезии полиэпоксида (рис. 1, кривые 1, 3, 5). Соответственно изменяется оптимальное количество отвердителя (рис. 1, кривая 4).

Полученные данные показывают, что минимум для полиэпоксида в области малых концентраций наполнителя связан с влиянием частиц наполнителя на процесс полимеризации.

Калориметрические исследования процесса отверждения эпоксида подтверждают данные механических и спектроскопических исследований. Так, температура композиции для постоянного количества отвердителя и одинакового времени отверждения при увеличении содержания окиси алюминия в диапазоне 0—10 вес.% изменяется аналогично количеству прореагировавших эпоксидных групп, а также твердости и адгезии полиэпоксида (рис. 1, кривые 1, 3, 4, 5).

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
6 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акугин, Г. М. Озеров, В. А. Каргин, Пласт. массы, 1966, № 12, 32.
2. Н. И. Егоренков, В. А. Белый, Докл. АН БССР, 15, 790, 1971.
3. Э. Э. Вирлич, А. Д. Домашнев, Химич. и нефтян. машиностроение, 1968, № 1, 25.
4. Э. Э. Вирлич, А. Д. Домашнев, Химич. и нефтян. машиностроение, 1967, № 1, 32.
5. А. Т. Санжаровский, М. С. Дыльков, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 17.
6. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971.
7. М. Бессонов, Е. Кувшинский, Заводск. лаб., 28, 504, 1962.

УДК 541.64:547.538.141

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ ПРИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

B. A. Пучин, M. B. Похмурская, | T. I. Юрженко |

Наличие в боковых цепях макромолекул даже небольших количеств перекисных групп открывает широкие возможности для синтеза модифицированных сополимеров [1, 2], бессерных вулканизаторов [3] и использования их в качестве присадок к дизельному топливу [4].

Ранее нами было показано [5], что ненасыщенные полимеризующиеся перекиси (пермономеры) способны не только инициировать радикальную полимеризацию подобно насыщенным перекисям, но и одновременно всту-