

9. П. Г. Халатур, В. В. Брагина, Высокомолек. соед., АЗI, 573, 1979.
10. П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, Ю. В. Глазковский, Сб. Свойства веществ и строение молекул, КГУ, 1977, стр. 42.
11. D. Y. Yoon, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 61, 5366, 1974.
12. D. Y. Yoon, P. J. Flory, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 1425, 1976.
13. P. J. Flory, V. W. C. Chang, Macromolecules, 9, 33, 1976.

УДК 541.64:539.55

## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА АНОМАЛЬНО-ВЯЗКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

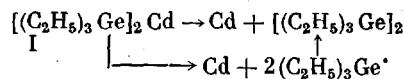
**Эльсон В. Г., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.,  
Хватова Н. Л.**

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств металлонаполненных полимеров. Перспективным способом получения изделий из таких полимеров является переработка их методами литья под давлением и экструзии.

Для использования этих методов переработки необходимы данные о реологических свойствах расплавов металлонаполненных полимеров, однако эти данные практически отсутствуют. В литературе имеются в основном сведения по реологии расплавов полимеров, наполненных аэросилом, корундом, мелом,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  [1–3]. В связи с этим важны исследования реологии расплавов металлокомпозитов и выяснение особенностей влияния дисперсной фазы металла, формы металлических частиц на характер течения расплава полимера. Чтобы ответить на этот вопрос, нами была изучена реология расплава ПММА, наполненного металлами с различной формой частиц.

Для получения металлонаполненных систем были применены два различных метода введения металлов в полимер.

Метод 1. Образцы Cd-наполненных полимеров получали разложением бис-(триэтилгермил) кадмия (I) в процессе полимеризации ММА. I представляет собой жидкость с низкой температурой разложения ( $20\text{--}30^\circ$ ), распад которого идет с образованием металлического Cd и бис-(триэтилгермана) по схеме



Синтез металлополимера осуществляли следующим образом. В метилметакрилат (ММА), содержащий в качестве инициатора ДАК (1 вес. %), дозировали I при остаточном давлении  $10^{-2}$  тор и далее проводили полимеризацию в ампулах-дилатометрах при  $70^\circ$ . Этот метод позволял получить высокодисперсный Cd без контакта с  $O_2$  и с равномерным распределением в объеме полимера. Cd имел гексагональную форму частиц размером 1–6 мкм.

Метод 2. Образцы Al, Zn, Ni-наполненного ПММА получали введением готовых мелкодисперсных порошков металлов в растворы ПММА в MMA. Инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦК) (0,5 вес. %), температура полимеризации  $30^\circ$ . Предварительно были найдены условия седиментационной устойчивости дисперсий металлов в растворах [4]. Для предотвращения агрегации частиц наполнителя и равномерного распределения его в объеме систему подвергали действию ультразвука в течение 10 мин. при интенсивности 50 вт/см<sup>2</sup>. Полые микростеклосфера, покрытые пленкой хрома и обладающие идеальной шарообразной формой, были взяты как модельные системы. Изучение вязкостных свойств расплавов наполненных полимеров проводили на капиллярном вискозиметре, используя капилляр длиной 50 мм и диаметром 2,9 мм [5]. Для определения молекулярной массы ПММА, содержащего металл, от последнего освобождались центрифугированием растворов наполненного полимера в ацетоне. Размеры и форму частиц определяли на электронном микроскопе «Tesla BS242E».

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки частиц металла сферической и анизодиаметрической формы. На рис. 2, *a* приведены зависимости вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для расплавов ПММА, наполненного частицами сферической формы и хромированными микростеклосферами. Введение наполнителя сферической формы не меняет характер течения расплавов. На экспериментальных кривых как наполненных образцов (кривые 2–7), так и ненаполненных образцов ПММА

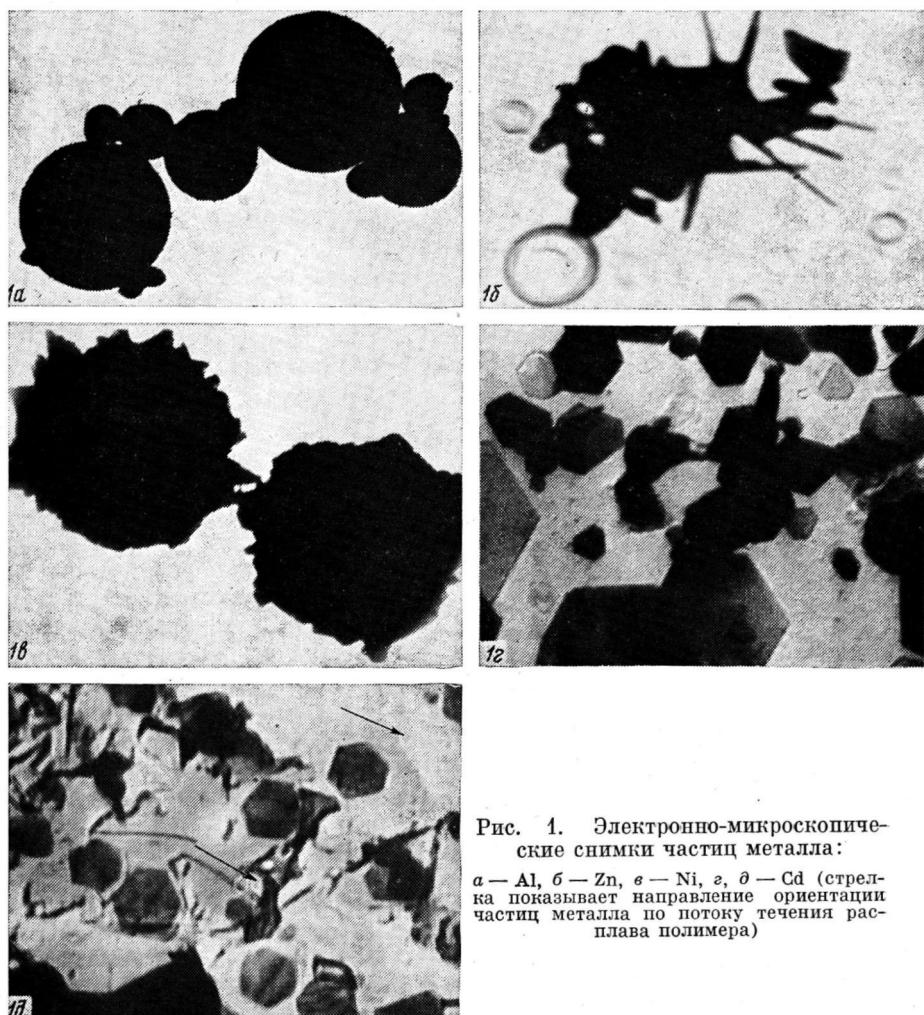


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки частиц металла:  
а — Al, б — Zn, в — Ni, г, д — Cd (стрелка показывает направление ориентации частиц металла по потоку течения расплава полимера)

(кривая 1) можно обнаружить области наибольшей ньютоновской и структурной вязкости. Вязкость расплава ПММА, содержащего 1 вес. % Al и 1–5 вес. % хромированных сфер, ниже по сравнению с ненаполненным ПММА, полученным в тех же условиях, что обусловлено меньшей молекулярной массой ПММА (таблица) из-за обрыва макрорадикалов на частицах наполнителя в процессе полимеризации. Рост вязкости при концентрации Al 3,5 вес. %, вероятно, можно объяснить тем, что эффект наполнения перекрывает эффект, связанный с уменьшением молекулярной массы ПММА.

На рис. 2, *b*, *c* представлены зависимости  $\lg \eta - \lg \tau$  для расплавов ПММА, наполненного Cd, Zn и Ni. Во всех случаях имеет место принципиально иной по сравнению с рассмотренными выше тип зависимостей, характеризующийся дилатантным эффектом, т. е. возрастанием  $\eta$  системы

### Влияние наполнителя на молекулярную массу ПММА

Наполнитель	Количество наполнителя, вес. %	$M \cdot 10^{-3}$	Наполнитель	Количество наполнителя, вес. %	$M \cdot 10^{-3}$
Cd *	—	800 **	Al	—	1200 ***
	0,25	105		3,00	73
	0,38	96		3,00 (на сферах)	120
Cd *	2,50	60	Zn	3,00	80
	—	—	Ni	3,00	190
	—	—	—	—	—

\* Концентрация Cd дана в пересчете на чистый металл.  
\*\* [ДАК] = 1 вес. %, 70°.  
\*\*\* [ДЦК] = 0,5 вес. %, 30°.

с увеличением  $\tau$  в определенном интервале. Особенно велик дилатантный эффект для Cd-наполненного ПММА в присутствии 0,25 вес. % Cd. Вязкость может возрастать с увеличением напряжения сдвига более чем на порядок. В рассматриваемых системах частицы наполнителя имеют ярко выраженную анизодиаметричную форму. Это позволяет предположить, что дилатантный эффект обусловлен ориентацией частиц наполнителя в потоке, что приводит к возникновению цепочек структур наполнителя и возможно ориентации близлежащих элементов надмолекулярной структуры расплава полимера. Последнее обусловлено взаимодействием на границе раздела фаз металл — полимер. Поверхность используемых металлов (кроме Cd) покрыта окисной пленкой с присутствием гидроксильных групп. Вероятно, что взаимодействие между поверхностью металла, покрытой гидратированной окисной пленкой, и карбонильными группами ПММА осуществляется через водородную связь [6]. Cd образуется в процессе полимеризации без контакта с  $O_2$ , ввиду чего связь между металлом и

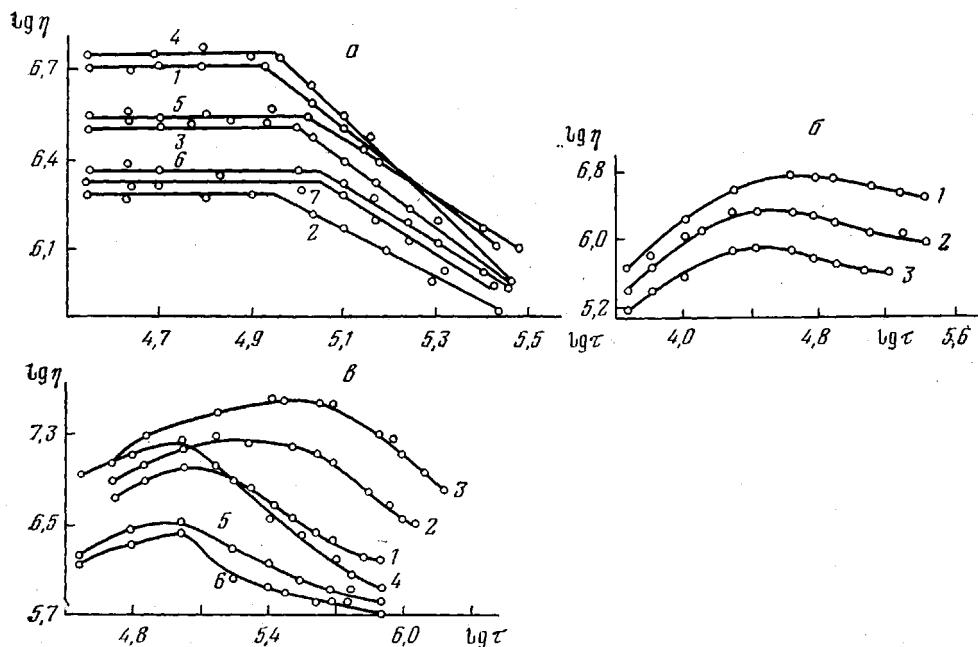


Рис. 2. Зависимость  $lg \eta$  [пуазы] от  $lg \tau$  [ $\text{дин}/\text{см}^2$ ] для расплавов ПММА:  
а — 200°; 1 — ПММА ( $M=400\ 000$ ), 2—4 — 1, 3 и 5 вес. % Al соответственно, 5—7 — 1, 3 и 5 вес. % хромированных сфер соответственно; б — Cd-наполненный ПММА: 1 — 0,38, 2 — 0,25, 3 — 2,5 вес. % Cd; температура 170 (1, 3) и 200°; в — 200°; 1, 3 — 1, 3 и 5 вес. % Zn соответственно, 4—6 — 1, 3 и 5 вес. % Ni

ПММА, по-видимому, возникает за счет химического взаимодействия между ионами металла, образующими поверхностный слой кристаллической решетки, и макромолекулами полимера. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига разрушается флюктуационная сетка во всем объеме расплава полимера, и вязкость расплава металлонаполненного полимера уменьшается так же, как у рассмотренного выше ненаполненного или наполненного сферическими частицами металла ПММА. Для Cd-наполненного ПММА рассмотренный механизм возникновения дилатантного эффекта подтвержден экспериментально. На рис. 1, г, д приведены электронно-микроскопические снимки полимера, подвергнутого деформированию при  $\tau=4450$  и  $43360$  дин/см<sup>2</sup>. На рисунке отчетливо проявляется цепочечная структура наполнителя, ориентация которой соответствует направлению потока. Рассмотренные данные однозначно свидетельствуют, что небольшие количества наполнителя — металла с частицами анизодиаметрической формы существенно изменяют не только вязкость расплава, но и аномально-вязкий характер течения. Поэтому дисперсные металлы можно рассматривать как модификаторы течения полимеров. Далее из рассмотренных данных вытекает, что наряду с известным методом создания цепочечных структур наполнителя в металлокомплимерах действием сильных магнитных полей существует новый метод, основанный на ориентации частиц по потоку в процессе течения расплавов наполненных полимеров.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
26 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Гузев, Н. И. Рафиков, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., А17, 804, 1975.
2. В. В. Прокопенко, О. К. Титова, Н. С. Фесик, Ю. М. Малинский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А19, 95, 1977.
3. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 10.
4. В. Г. Эльсон, Ю. Д. Семчиков, Сб. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, Горький, 1978, вып. 3, стр. 88.
5. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
6. И. А. Усков, Ю. Г. Тарабенко, В. И. Галинская, В. П. Соломко, Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наукова думка», 1971, стр 218.

УДК 541.64:543.422.4

#### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

Шаблыгин М. В., Пахомов П. М.

Существование межмолекулярной водородной связи у полимеров, содержащих амидные группировки, определяет формирование вторичных надмолекулярных образований, а также сказывается на способности к переработке этих полимеров в пленки, волокна, пластики. Физико-механические показатели полимерных изделий существенно зависят от характера реализации и энергий межмолекулярного взаимодействия.

В случае ароматических и алифатических полиамидов водородная связь между амидными группировками приводит к характеристическим спектральным изменениям, что проявляется в частотных сдвигах и изменениях интенсивности поглощения полос, отвечающих связям, участвующим в образовании межмолекулярных ассоциатов. Известно, что величина низкочас-