

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКАХ С НАПОЛНЕННЫМ СВЯЗУЩИМ

*Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Сусло С. А.,
Вовчук Д. С.*

В настоящее время существует много работ, посвященных исследованиям стеклопластиков, органопластиков и наполненных различными наполнителями полимерных материалов. Однако практически отсутствуют работы по изучению свойств армированных композиционных материалов, связующее которых содержит тонкодисперсный наполнитель. Поэтому представляет интерес исследование молекулярной подвижности макромолекул связующего и взаимодействий на двух границах раздела с армирующим волокнистым наполнителем и дисперсным наполнителем. Такие исследования представляют особый интерес в случае, если поверхность наполнителя модифицирована длинными органическими молекулами, которые приводят к изменению условий протекания релаксационных процессов и молекулярной подвижности полимерных цепей связующего в поверхностных слоях. В этом случае следует ожидать селективных взаимодействий связующего с поверхностями различной природы по аналогии с селективным взаимодействием в системе полимер — полимер — наполнитель [1—6].

Цель данной работы — при помощи диэлектрической релаксации исследовать молекулярную подвижность связующего на границах раздела армирующей компонента — наполненное связующее, наполнитель — связующее и выяснить изменения молекулярной подвижности на поверхности тонкодисперсного немодифицированного и модифицированного гликолями наполнителя в присутствии другого армирующего наполнителя.

Для выяснения особенностей таких композиций нами исследовались следующие армированные системы: пластики на основе эпоксиакрилатно-стирольного полимера, полизфира малеината и поливинилхлорида, в которые были введены в качестве наполнителей немодифицированный аэросил и аэросилы, модифицированные гликолями. Системы на основе эпоксиакрилатностирольного полимера и полизфира малеината армировали стеклотканью, а системы с поливинилхлоридом — полизтилентерефталатным волокном (лавсаном).

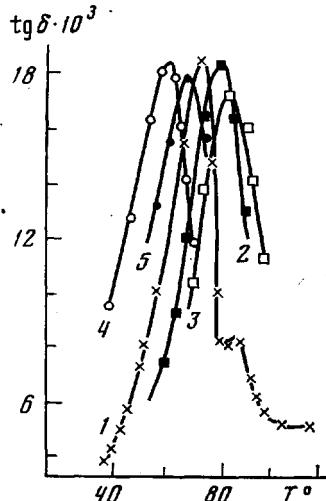
Измерение диэлектрических потерь и проницаемости проводили в интервале температур $-150\text{--}+150^\circ$ на приборе типа RT-9701 в комплекте с селективным приемником типа Ф-582. Частотный импульс на измерительный прибор подавали от генератора типа ЗГ-33. Образцы приготавливали в виде пленок толщиной 100—400 $\mu\text{м}$ с двумя слоями армирующей ткани. Процесс наполнения эпоксиакрилатностирольного полимера и полизфира малеината мелкодисперсным наполнителем проводили тщательным механическим перемешиванием реакционной смеси. Затем смесь наносили на ткань. Отверждение проводили между лавсановыми пленками под давлением. Ткани для армирования предварительно отмывали от замасливателя в толуоле с последующей сушкой. Наполнители (аэросил, стеклоткань и полизтилентерефталатное волокно) сушили в вакуумном шкафу при температуре 150° в течение 8 час, после чего их выдерживали там же до полного охлаждения во избежание поглощения ими влаги из внешней среды, где проводили наполнение образцов. Образцы на основе ПВХ получали напылением смеси ПВХ с аэросилом на ткань с последующим прессованием в пресс-форме.

На рис. 1 представлены результаты изучения температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ для исследуемых образцов на основе эпоксиакрилатностирольного полимера. Видно, что если немодифицированный аэросил смещает процесс релаксации сегментов сетки в сторону высоких температур (кривые 1, 2), то для полимера с гликолъаэросилами — в сторону низких температур (кривые 1, 4, 5) в полном соответствии с результатами, получен-

ными ранее [5]. Наличие поверхности раздела со стеклотканью смешает в сторону высоких температур процессы, проявляющиеся в наполненном связующем. Аналогичная картина наблюдается для пластиков на основе полизефира малеината.

Из рис. 2 видно, что при температуре 98° проявляется максимум $\text{tg } \delta$ процесса релаксации сегментов цепей ПВХ. При низких температурах чет-

Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ненаполненного полимера (1) и армированных пластиков на основе эпоксиакрилатностирольного связующего (содержание аэросила 8%), наполненных немодифицированным аэросилом (2), немодифицированным аэросилом и тканью (3), диэтиленгликоль-аэросилом (4) и диэтиленгликоль-аэросилом и тканью (5)



ко выраженного максимума $\text{tg } \delta$ не наблюдается. Для полиэтилентерефталатного волокна максимум $\text{tg } \delta$ проявляется при температуре -40°. Как видно из рис. 3, максимум наполненного немодифицированным аэросилом ПВХ смещается в сторону высоких температур, в то время как для образцов с различным содержанием аэросила АДЭГ сдвиг максимума практи-

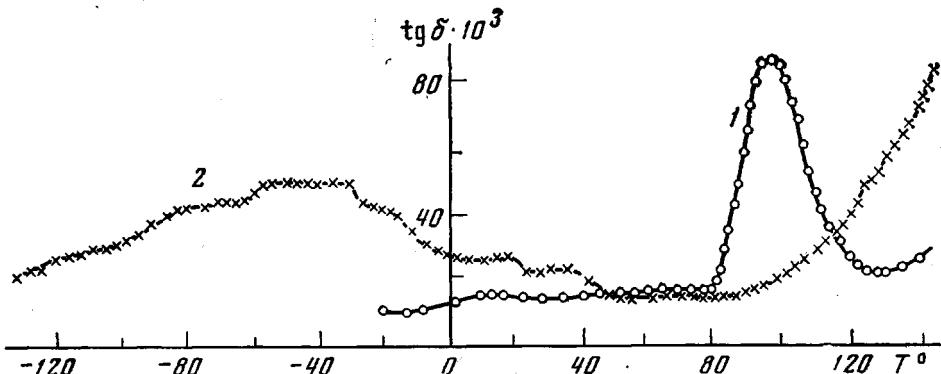


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для ПВХ (1) и полиэтилентерефталатного волокна (2)

чески не наблюдается, что, в соответствии с работой [6], свидетельствует о пластифицирующем действии привитых к поверхности аэросила молекул гликоля на полимер в граничном слое.

Как видно из температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ образцов наполненного ПВХ, армированного полиэтилентерефталатным волокном (рис. 4), наличие поверхности раздела армирующего волокна с наполненным связующим приводит к смещению максимума $\text{tg } \delta$ в сторону высоких температур, а наличие аэросила АДЭГ уменьшает смещение этого максимума. Как видно из рис. 5, здесь не наблюдается определенной монотонной зависимости температуры максимума $\text{tg } \delta$ от содержания наполнителя, что говорит о существовании в граничных слоях наполненных армированных систем сложных взаимодействий.

Приведенные результаты показывают, что в армированных системах, содержащих немодифицированный аэросил, ограничение молекулярной подвижности полимера связано со взаимодействием с двумя типами поверхностей различной химической природы. Это, естественно, приводит к росту жесткости (очевидно, и хрупкости) полимерного наполненного арми-

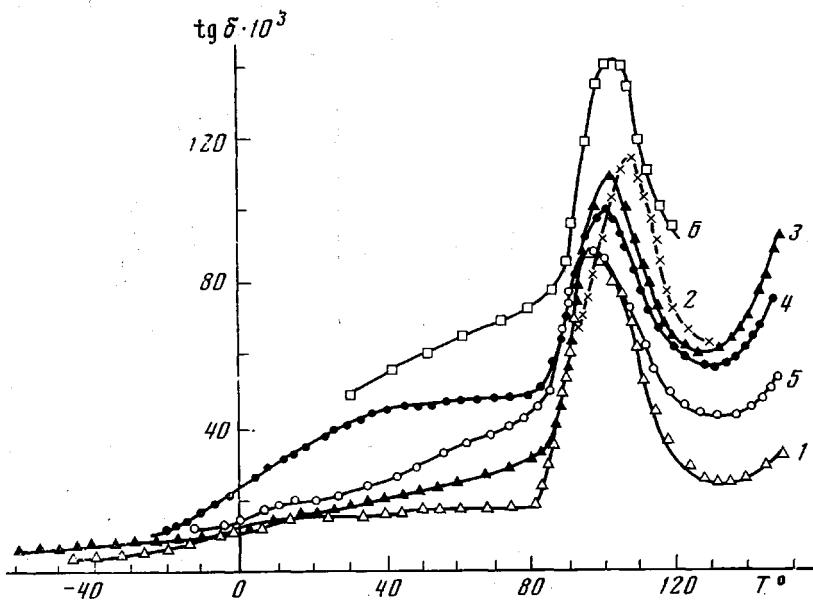


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ненаполненного ПВХ (1) и образцов ПВХ, наполненных немодифицированным аэросилом (2) и аэросилом АДЭГ в количестве 1 (3); 2,5 (4); 5 (5) и 10% (6)

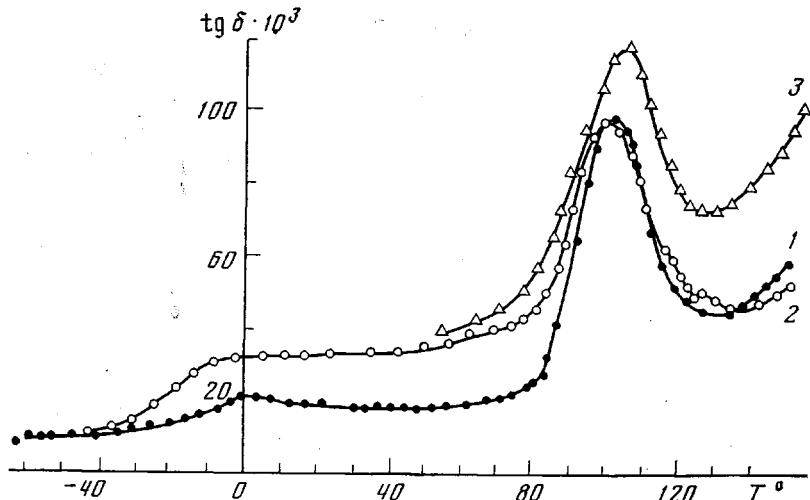


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для образцов ПВХ, армированного ПЭТФ-волокном: 1 – ненаполненный; 2, 3 – наполненные АДЭГ (2 – 2,5 и 3 – 5%)

рованного пластика, что должно приводить к понижению физико-механических показателей. Совершенно другая картина наблюдается в армированных системах, наполненных гликольаэросилами. В этом случае привитые к поверхности аэросила молекулы гликоля эластифицируют полимерное связующее, а граница раздела с тканым наполнителем уменьшает конформационный набор макромолекул, ограничивая молекулярную подвижность после 5%-ного наполнения, а до 5%-ного наполнения подвиж-

ность уменьшается, так как концентрационная зависимость температуры в максимуме $\text{tg } \delta$ ПВХ, наполненного АДЭГ, имеет экстремальную зависимость с максимумом и минимумом, что видно из рис. 5 и ранее проведенной работы [7].

Различный сдвиг максимумов в армированных системах, наполненных немодифицированным и модифицированным аэросилом, позволяет предпо-

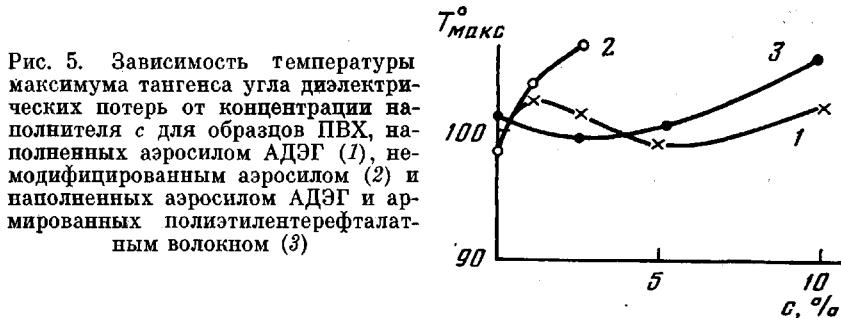


Рис. 5. Зависимость температуры максимума тангенса угла диэлектрических потерь от концентрации наполнителя с для образцов ПВХ, наполненных аэросилом АДЭГ (1), немодифицированным аэросилом (2) и наполненных аэросилом АДЭГ и армированных полиэтилентерефталатным волокном (3)

ложить, что в данных системах образуются граничные слои двух типов: на границе раздела с армированным волокном и дисперсным наполнителем, при этом характер изменения молекулярной подвижности будет зависеть от природы поверхности. Схематически это может быть представлено в виде слоя наполненного связующего на поверхности армирующего волокна, где немодифицированный аэросил создает второй поверхностный слой связующего, а при использовании аэросила, модифицированного диэтилен-

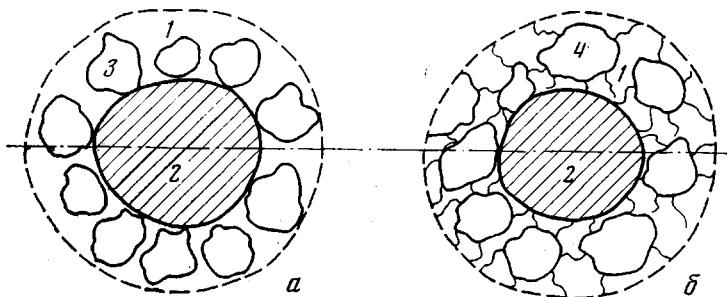


Рис. 6. Схематическое изображение поверхностных слоев:

a — армированной системы с связующим, наполненным немодифицированным аэросилом: 1 — связующее, 2 — волокно, 3 — частицы немодифицированного аэросила; *б* — армированной системы с связующим, наполненным модифицированным аэросилом: 1 — связующее, 2 — волокно, 4 — частица гликолъяэросила

гликолем, молекулы гликоля внедряются в связующее в поверхностном слое (рис. 6).

Изложенные данные по изменению молекулярной подвижности позволяют предположить улучшение ряда физико-механических показателей в зависимости от природы наполнителя и его концентрации в композиционном материале [5]. Проведенные испытания показали, что адгезионная прочность увеличивается в 1,5—2 раза, водостойкость повышается в 2,5 раза, износстойкость — в 1,5 раза [5].

Таким образом, в отличие от систем с однокомпонентным наполнением в армированных системах с наполненным связующим наличие двух границ раздела приводит к более сложному изменению молекулярной подвижности, которая зависит от природы наполнителя и его концентрации в композиционном материале. Немонотонное изменение релаксационного поведения исследуемых систем свидетельствует о существовании сложного

комплекса взаимодействий в граничных слоях наполненного связующего на поверхности армирующей компоненты.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 303.
2. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A11, 724, 1969.
3. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий, Докл. АН СССР, 212, 925, 1973.
4. Ф. Г. Фабуляк, В кн. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 50.
5. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. В. Шифрин, С. А. Сусло, Авт. свид. 539921, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 47.
6. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, С. А. Сусло, В. В. Шифрин, Полиэфирная композиция, Информационный листок № 76-0098/08-02, Киев, УкрНИИНТИ, 1976.
7. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Е. М. Шиндак, О. О. Кащурок, О. П. Новосад, Докл. АН УССР, серия Б, 1974, № 8, 720.

УДК 541.64:539.2

О МОЗАИЧНОМ СТРОЕНИИ ЛАМЕЛЛЕЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Щетнев Ю. Ф.

До недавнего времени считали [1, 2], что единичные ламелли кристаллизующихся гибкоцепных полимеров (полиэтилена, полиоксиметилена, полипропилена и др.), выращенные как в виде монокристаллов из слабых растворов, так и полученные при кристаллизации из расплавов полимеров, неоднородны и состоят из четко выраженных микродоменов (блоков мозаики, микропаракристаллитов) с боковыми размерами в десятки-сотни Å. Эти выводы были сделаны как на основании анализа эффектов увеличения полуширины рентгеновских дифракционных максимумов от полимеров в области больших углов, так и при электронно-микроскопическом изучении единичных монокристаллов, высаженных на пленки-подложки.

Однако недавние рентгенодифракционные [3] и электронно-микроскопические [4] исследования монокристаллов показали, что единичные ламелли более совершенны, чем это предполагалось ранее. Авторы работ [3—5] считают, что выводы о микроблочном строении ламеллей были ошибочно сделаны на основании артефактных электронно-микроскопических снимков монокристаллов, подвергшихся коллапсу при высушивании. Эффект же увеличения полуширины рентгеновских максимумов может быть обусловлен либо геометрическими ограничениями для областей когерентного рассеяния в таких ламеллях, в которых цепи наклонены на значительные углы по отношению к их поверхности [3, 5], либо небольшим упругим изгибом ламеллярных пластинок [6].

С другой стороны, в работе [7] приведены аргументы, подтверждающие концепцию микропаракристаллического строения ламеллей полимеров, следовательно до настоящего времени эту проблему нельзя считать окончательно решенной. Выяснение же этого вопроса имеет большое как научное, так и практическое значение, поскольку во многих работах авторы проводят сопоставление реальных свойств полимеров, например механических [8, 9] с микродоменной структурой ламеллей. Поэтому продолжение исследований в этом направлении представляется весьма актуальным.