

4. Patel K., Desai T., Suthar B. // J. Macromol. Sci. A. 1986. V. 23. № 3. P. 319.
5. Ежова Н. М., Заикина Н. А., Шатаева Л. К., Дубинина Н. И., Овечкина Т. П., Ко-
пылова Л. В., Самсонов Г. В. // Прикл. биохимия и микробиология. 1980. Т. 16.
С. 395.
6. Ergozhin E. E., Tausarova B. R., Sarieva R. B. // Makromol. Chem., Rapid. Commun.
1987. V. 8. № 4. P. 171.
7. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964. С. 322.
8. Торчиев Д. А., Нажметдинова Т. Г. // Высокомолек. соед. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
9. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980.
С. 336.
10. Ергожин Е. Е., Легкунец Р. Е., Силаев А. Е., Сареева Р. Б. // Докл. АН СССР. 1990.
Т. 314. № 2. С. 389.
11. Ергожин Е. Е., Таусарова Б. Р. А. с. 763359 СССР // Б. И. 1980. № 34. С. 325.
12. Mandel M., Leyte I. C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 2883.

Казахский государственный
университет им. Аль-Фараби,
Алма-Ата

Поступила в редакцию
23.09.91

УДК 541.64:539.3

© - 1992 г. С. В. Стаканова, Н. И. Никонорова, Г. М. Луковкин,
А. В. Волынский, Н. Ф. Бакеев

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ И НИКЕЛЯ

Изучены механические свойства никельсодержащих композитов на основе высокопористого полипропилена, полученных химическим восстановлением по методу противоточной диффузии компонентов. Объемное содержание металла варьировали от 2 до 12 об.%. Полученные композиты обладают анизотропией механических свойств, обусловленной природой матрицы. Сохранение высокой взаимной дисперсности полимера и наполнителя приводит к увеличению эффективности действия последнего на механические характеристики композита.

Одним из перспективных методов физической модификации полимеров служит холодная вытяжка стеклообразных и кристаллических полимеров в адсорбционно-активных средах (AAC), в результате которой полимер переходит в высокодисперсное ориентированное состояние. Параметры пористой структуры полимеров можно варьировать в широких пределах, изменения условия деформирования, природу AAC и т. д. [1]. Такие пористые матрицы используют как для создания полимерных смесей, так и для получения полимерных композитов, содержащих низкомолекулярные наполнители, в том числе и металлы [2–4]. В зависимости от природы и количества наполнителя физические свойства исходной матрицы резко изменяются. Установлено, что наибольшая степень заполнения матрицы достигается при использовании метода противоточной диффузии [5]. Преимуществом указанного способа модификации полимеров является сохранение хороших физико-механических свойств композитов по сравнению с полученными другими методами [6].

Детальное изучение механических характеристик композитов на основе ПП-матрицы и никеля в зависимости от степени заполнения и

дисперсности металла, условий деформирования и послужило целью настоящей работы.

В качестве исходного материала для получения пористой полимерной матрицы использовали промышленную пленку изотропного изотактического ПП толщиной 130 мкм. Для перевода в высокодисперсное ориентированное состояние ПП деформировали с помощью ручных подвижных зажимов в *н*-бутаноле до необходимых степеней вытяжки. Металлическим наполнением служил никель, устойчивый к окислению и способный улучшить электрические и магнитные свойства полимера. Заполнение металлом полимерной матрицы (ПМ) проводили сразу же после ее приготовления методом противоточной диффузии водно-спиртовых растворов сульфата никеля (NiSO_4) и восстановителя — боргидрида натрия. Для получения композитов с различным содержанием металла варьировали концентрации исходных реагентов от 0,05 до 0,30 моль/л и время проведения реакции от 1 до 5 ч. Полученные композиты промывали в дистиллированной воде для удаления растворимых примесей и сушили в вакууме в условиях, предотвращающих усадку образца. Количество введенного в ПМ металла контролировали по величине привеса композита, по сравнению с исходной матрицей Δm .

Механические испытания композитов проводили на универсальной разрывной машине «Instron» как в направлении предварительной вытяжки полимера (перпендикулярно крейзам), так и в перпендикулярном направлении (вдоль крейзов). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили методом хрупких сколов в жидком азоте с последующим напылением золотом. Исследование проводили с помощью сканирующего микроскопа «Hitachi-S520».

На рис. 1 представлена микрофотография, отражающая типичную картину металлонаполненного композита. Шарообразные частицы металла диаметром 30–40 нм как бы нанизаны на тяжи полимерного материала. Слой металла не является плотным и компактным, однако при более высоких степенях заполнения матрицы возможен контакт частиц металла друг с другом. В настоящей работе изучали композиты, объемная доля металла в которых не превышала 10–12 об. %.

На рис. 2 приведены динамометрические кривые растяжения ненаполненных ПП-матриц, предварительно деформированных в *н*-бутаноле до различных степеней удлинения (кривые 2, 4, 6, 8) при комнатной температуре, а также кривые растяжения никельсодержащих композитов, приготовленных на основе этих матриц (кривые 1, 3, 5, 7). Как для ПМ, так и для композитов, наблюдается анизотропия механических свойств, что связано со спецификой структуры ПМ. Так, в направлении, перпендикулярном предварительной вытяжке образца, исследуемые материалы деформируются с образованием и развитием шейки, что отражается на динамометрических кривых в появлении предела вынужденной эластичности, затем кривая выходит на плато. Такой вид деформации характерен для аморфных и кристаллических полимеров. В данном случае исследуемый материал как бы не замечает наличия в своей структуре крейзов, которые расположены вдоль оси вытяжки. Благодаря этому динамометрические кривые блочного неориентированного ПП и ПМ, предварительно деформированной на 200, 300 и 400%, различаются в малой степени.

При деформировании ПМ и металлсодержащих композитов в направлении предварительной вытяжки предел текучести не реализуется, разрушение наступает при меньших удлинениях и больших напряжениях. Такое деформационное поведение обусловлено сформировавшимися в образце крейзами, расположенными перпендикулярно оси вытяжки.

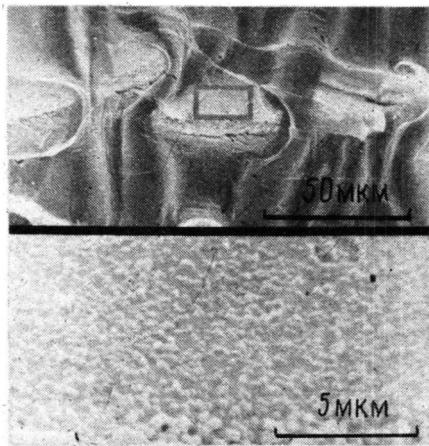


Рис. 1. Микрофотография хрупкого скола композита ПП – Ni

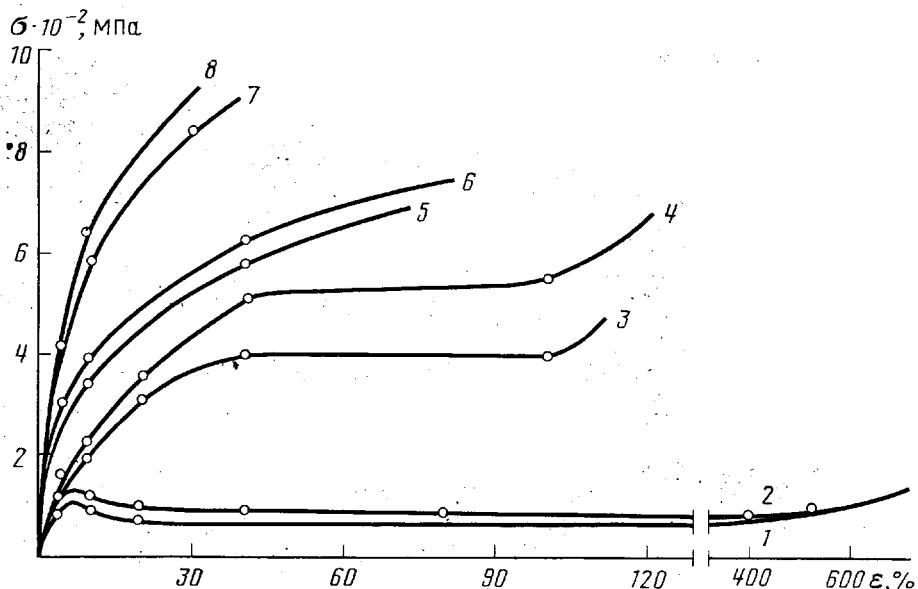


Рис. 2. Динамометрические кривые растяжения ненаполненных ПП-матриц, предварительно деформированных в *n*-бутаноле до различных степеней удлинения (кривые 2, 4, 6, 8), никельсодержащих композитов (кривые 1, 3, 5, 7) с объемной долей металла 7 (1, 3) и 6 об.% (5, 7). Деформацию осуществляли вдоль направлений предварительной вытяжки полимеров (1, 2) и перпендикулярно ему (кривые 3–8)

С увеличением степени предварительной вытяжки исследуемых материалов происходят хорошо известные изменения, связанные с увеличением ориентации полимера: возрастают начальный модуль и разрывные напряжения, падают разрывные удлинения.

Введение металлического никеля в ПМ не приводит к существенному изменению механических свойств композиционного материала. Хорошо видно, что в присутствии металла сохраняются те же закономерности механического поведения, что и для ненаполненной полимерной матрицы. Следовательно, механическое поведение композитов обусловлено главным образом свойствами ПМ, наличие же в ней металла сказывается в основном на количественных характеристиках: динамометри-

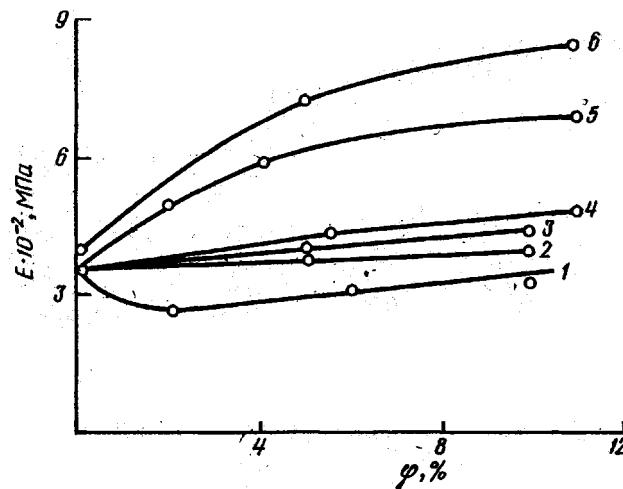


Рис. 3. Зависимость начального модуля композита E от количества содержащегося в нем металла. 1 – исходная ПМ со степенью предварительной вытяжки 200%; 2 и 3 – расчет по уравнениям Такаянаги и Смолвуда соответственно; 4 – дополнительная дотяжка образца на величину усадки; 5 – отжиг полученных композитов при 110° (0,5 ч); 6 – отжиг композитов при 110° после дотяжки образцов

ческие кривые несколько смещаются в область меньших напряжений, изменяется величина начального модуля материала, падают разрывные характеристики.

Рассмотрим эти изменения более детально на примере композита со степенью предварительной вытяжки ПМ 200% в области объемных долей металла до 10–12%. На рис. 3 (кривая 1) представлена зависимость начального модуля такого композита от количества содержащегося в нем металла. Зависимость имеет немонотонный характер: при небольших объемных долях металла начальный модуль заметно понижается, а при дальнейшем увеличении содержания металла в композите – медленно увеличивается. Аналогичные изменения модулей наблюдаются и для композитов со степенью предварительной вытяжки ПМ 300 и 400%, а также при испытаниях композитов в направлении, перпендикулярном предварительной вытяжке ПМ. Следует отметить, что такое изменение механического модуля является довольно необычным: в большинстве случаев введение более жесткого дисперсного наполнителя в эластомеры и стеклообразные полимеры вызывает увеличение начального модуля материала [6, 7]. По-видимому, частицы ограничивают подвижность и деформируемость матрицы, причем степень ограничения зависит от объема, занимаемого частицами, и от свойств частиц и матрицы. На основе таких представлений было получено много различных уравнений, описывающих повышение модуля упругости при введении в полимер наполнителя. Простейшими из них являются уравнения Смолвуда

$$E_k = E_n (1 + 2,5\varphi + 1,4\varphi^2)$$

и Такаянаги

$$E_k = \frac{E_n E_a}{E_n \varphi_a + E_a \varphi_n},$$

где φ – объемная доля наполнителя, E_k , E_n , E_a – механические модули композита, полимера и наполнителя соответственно. Эти формулы достаточно хорошо описывают экспериментальные данные в рассматриваемой

области объемных концентраций наполнителя. Увеличение начального модуля для никельсодержащих композитов на основе ПП, рассчитанное по уравнениям Такаянаги и Смолвуда, представлено на рис. 3 (кривые 2 и 3 соответственно).

Однако в связи с тем, что упомянутые выше уравнения выведены с учетом ряда упрощений и не рассматривают многих факторов (например, форма и степень дисперсности частиц наполнителя, сила взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя, многие структурные особенности полимера), изменения модуля некоторых композитов могут существенно отличаться от предсказываемых. Так, сильное взаимодействие наполнителя с матрицей и увеличение степени дисперсности приводят к резкому возрастанию модуля композита [6, 7].

Еще более сложным является случай кристаллических полимеров. Поскольку наполнитель вводят обычно через раствор или расплав полимера, он может влиять на процесс кристаллизации, и, как следствие, на характер образующейся кристаллической структуры полимера. По этой причине механические свойства кристаллических полимеров при введении наполнителя обычно изменяются в гораздо более широких пределах, чем в случае аморфного полимера [7]. Например, часто введение наполнителя приводит к образованию сферолитов меньшего размера и понижению модуля композита. Следует учитывать также тот факт, что наполнитель может влиять преимущественно либо на аморфную часть полимера, либо на кристаллическую, а также изменять соотношение между упорядоченными и неупорядоченными областями. Так как наполнитель имеет тенденцию скапливаться именно в менее упорядоченных областях, там создается повышенная по сравнению с остальным объемом концентрация наполнителя. Поэтому эквивалентное действие наполнителя на свойства кристаллизующегося полимера, связанное с его влиянием только на аморфную часть, может быть достигнуто при гораздо меньших концентрациях наполнителя, чем в случае его введения в аморфный полимер. Таким образом, влияние наполнителя на механические свойства полимера может оказаться довольно сложным и неоднозначным и требовать рассмотрения всех структурных особенностей полученного композита в каждом конкретном случае.

Рассматриваемый нами никельсодержащий композит на основе пористой полипропиленовой матрицы является сложной гетерогенной системой, в которой необходимо учитывать наличие фибрillлярной структуры, способной к существенным перестройкам в ходе приготовления композита, а также неравномерность распределения частиц металла по размерам и в объеме полимерной матрицы. Немонотонный характер зависимости механического модуля композита от содержания в нем металла позволяет сделать предположение о наложении двух различных эффектов. Один эффект приводит к увеличению механического модуля материала и связан, по-видимому, с введением в полимер жесткого наполнителя. Второй эффект проявлялся сильнее при малых содержаниях наполнителя и вызывает понижение модуля композита.

Сравним изменение механического модуля композита с изменением усадок образцов после сушки в вакууме и освобождения из зажимов (рис. 4). Интересно, что, если для ненаполненной ПМ величина такой усадки не превышает 15 %, то при содержании в ней 3–5 об. % металла она возрастает почти до 40 % и затем монотонно уменьшается до 10 %. Такая зависимость позволяет сделать вывод о большой подвижности структурных элементов композита по сравнению с ПМ. По-видимому, основные различия в структуре ПМ и композита проявляются во время сушки образцов, в процессе которой происходит коагуляция и утолщение фибрillлярных элементов. Очевидно, что присутствие частиц

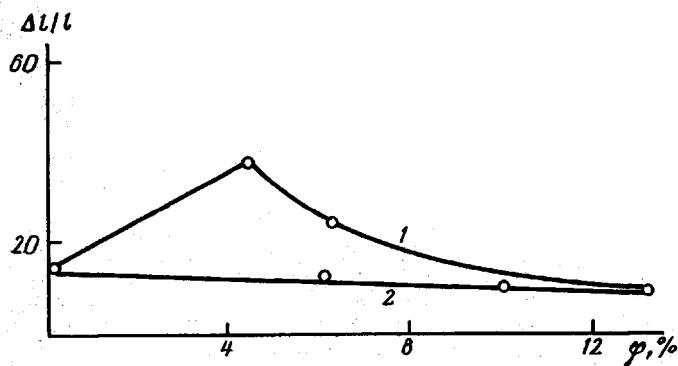


Рис. 4. Зависимость величины усадки композитов от содержания металла. 1 - усадка высушенного в вакууме образца (величина усадки невысушенного образца составляет 65%); 2 - усадка образцов, отожженных при 110° в течение 0,5 ч

металла между фибрillами будет мешать их коагуляции в процессе сушки, фибрillы остаются более тонкими и подвижными, что и вызывает увеличение усадки и уменьшение механического модуля образца. Но мере увеличения содержания металла в композите усадки падают, что, видимо, вызвано чисто пространственными затруднениями (рис. 4).

Таким образом, характер зависимости механического модуля композита от содержания в нем металла является результатом наложения двух факторов: введением в ПМ более жесткого наполнителя, которое должно приводить к увеличению модуля во всей области ϕ , и немонотонным изменением величины усадки композита. Действительно, предотвратив действие второго фактора (дополнительной деформации образца) на величину усадки перед механическими испытаниями, наблюдаем возрастание модуля во всей исследуемой области значений ϕ (рис. 3, кривая 4), которое достаточно хорошо согласуется с рассчитанным по уравнениям Смолвуда и Такаянаги (рис. 3, кривые 2 и 3).

Другим способом предотвращения усадки исследуемых материалов является их отжиг в ААС. В данном случае образцы композита сразу же после наполнения металлом помещали в *n*-бутанол, т. е. ту же среду, в которой проводили вытяжку ПМ, отжигали на глицериновой бане в течение 0,5 ч при 110° и высушивали в вакууме. Такая обработка позволила предотвратить значительные изменения усадки образцов. Увеличение модуля оказалось гораздо больше ожидаемого (в 1,5 раза), особенно после дополнительной деформации образцов на величину усадки (рис. 3, кривые 5 и 6 соответственно). Модуль же отожженной ПМ незначительно отличается от модуля исходной полимерной матрицы. Для выяснения причин такого резкого увеличения модуля рассмотрим подробно структуру композита, который подвергали термообработке. Известно, что при отжиге ненаполненной ПП матрицы в аналогичных условиях происходит кристаллизация фибрill, вследствие чего сушка образца не приводит к укрупнению структурных элементов. Число и диаметр пор и фибрill практически не изменяются по сравнению с только что деформированным образцом. Следовательно, после отжига металлонаполненного композита обеспечивается более высокая взаимная дисперсность ПМ и наполнителя, чем в случае неотожженных образцов. Вероятно, распределение металла в ПМ при этом неравномерно. По-видимому, частицы металла сосредоточены на стенках крейзов и поверхности фибрill, вследствие чего его концентрация на границе раздела

с полимером оказывается существенно выше средней концентрации в полимере. Таким образом, сохранение высокой взаимной дисперсности полимера и наполнителя увеличивает эффективность действия наполнителя на механические характеристики композита.

Таким образом, полученные композиты на основе высокодисперсной ПП-матрицы и металлического никеля с размерами кристаллитов порядка 10 нм обладают анизотропией механических свойств, обусловленной природой матрицы. Процессы структурных перестроек в ПП-матрице за счет условий релаксации и отжига материала находят отражение в сложном характере изменения модуля композита: наблюдается существенное его повышение при сохранении высокой взаимной дисперсности полимерной матрицы и наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 125.
2. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Чегодаев А. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983, Т. 25, № 6. С. 393.
3. Лопатина Л. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. С. 151.
4. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Аржакова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991, Т. 33, № 2. С. 1418.
5. Стаганова С. В., Никонорова Н. И., Занегин В. Д., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992, Т. 34, № 2. С. 133.
6. Мэнсон Дж., Стерлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. С. 438.
7. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
09.10.91

УДК 541.64:537.5

© 1992 г. Ю. Н. Санников, С. И. Кузнецов, С. С. Гоц,
Г. В. Лепляинин

ДОБАВКИ И ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Методом термостимулированной деполяризации исследовано поведение пластифицирующей добавки 1,1,3-триметил-3-фенилиндана и добавки дигексилсульфоксидного комплекса тетранитрата тория в составе полиметилметакрилата. Введение пластификатора увеличивает стабильность электретных зарядов, так как не сопровождается внедрением в глобулы полиметилметакрилата. Комплекс тория внедряется в глобулы. Это ведет к разрыванию надмолекулярной структуры полимера, результатом чего является значительное снижение стабильности электретных зарядов композиции.

Исследование электретного эффекта в полимерах дает информацию о явлениях запасания заряда и его переноса на молекулярном уровне. Знание взаимосвязи между структурой, диэлектрическими свойствами, химическим строением полимеров и их электретными свойствами позволяет выбирать оптимальные для конкретной цели полимерные материалы [1].