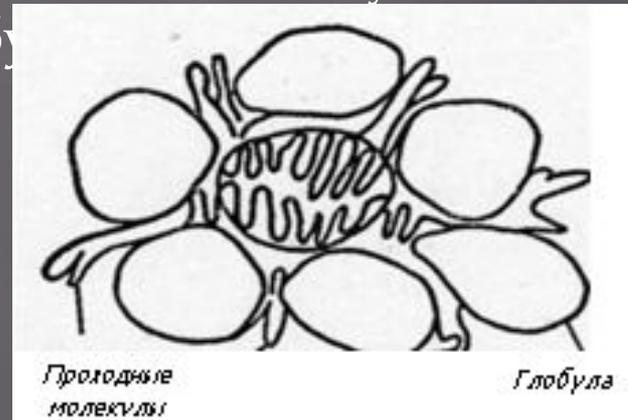


**НАПОЛНЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Влияние границы раздела с наполнителем на надмолекулярную структуру линейных и пространственных аморфных полимеров

Основным типом надмолекулярной структуры аморфных полимеров являются глобулярные образования, типичные как для линейных, так и для сшитых полимеров. Можно отметить, что только отдельные участки макромолекул могут расположиться в одном надмолекулярном образовании, в то время как другие взаимодействуют с иными молекулами в других надмолекулярных образованиях. «Внеструктурные» сегменты макромолекул, находящиеся между соседними глобулами, будут наиболее легко деформироваться, так как занимаемые ими области обладают меньшей плотностью. Поэтому можно считать, что в аморфных полимерах глобулы связаны друг с другом переходными цепями (рис. 1).



Влияние границы раздела с наполнителем на надмолекулярную структуру линейных и пространственных аморфных полимеров

В связи с этим, можно отметить, что бесструктурная часть обеспечивает равномерное распределение напряжений и сохранение монолитности материала. Поэтому для окончательного суждения о характере и роли надмолекулярных структур требуется оценка соотношения упорядоченных и неупорядоченных областей. Очевидно, что и при рассмотрении взаимодействия аморфных полимеров с наполнителем следует учитывать эту микрогетерогенность структуры и селективное взаимодействие наполнителя с отдельными ее элементами.

Сопоставление полученных результатов с данными об адгезионной прочности на границе раздела показало, что наблюдается определенная связь между адгезией, и типом, надмолекулярных структур. От размера глобул и плотности их упаковки зависит площадь истинного контакта с поверхностью, число функциональных групп с ней взаимодействующих и, следовательно, адгезия.

Влияние границы раздела с наполнителем на надмолекулярную структуру линейных и пространственных аморфных полимеров

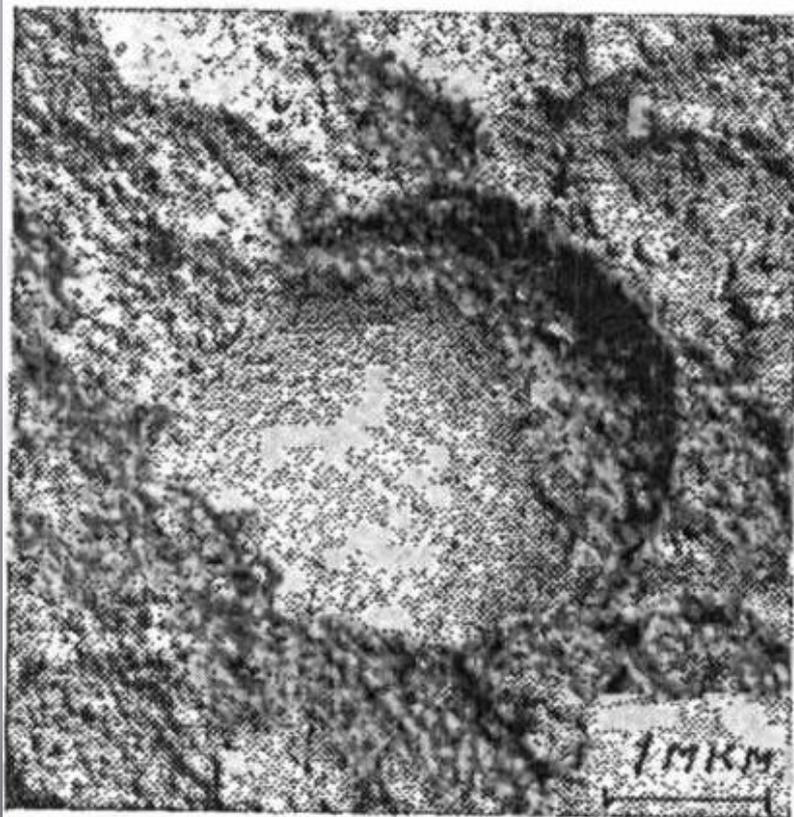


Рис. 1. 19. Структура отвержденного полиэфирэпоксидного связующего.

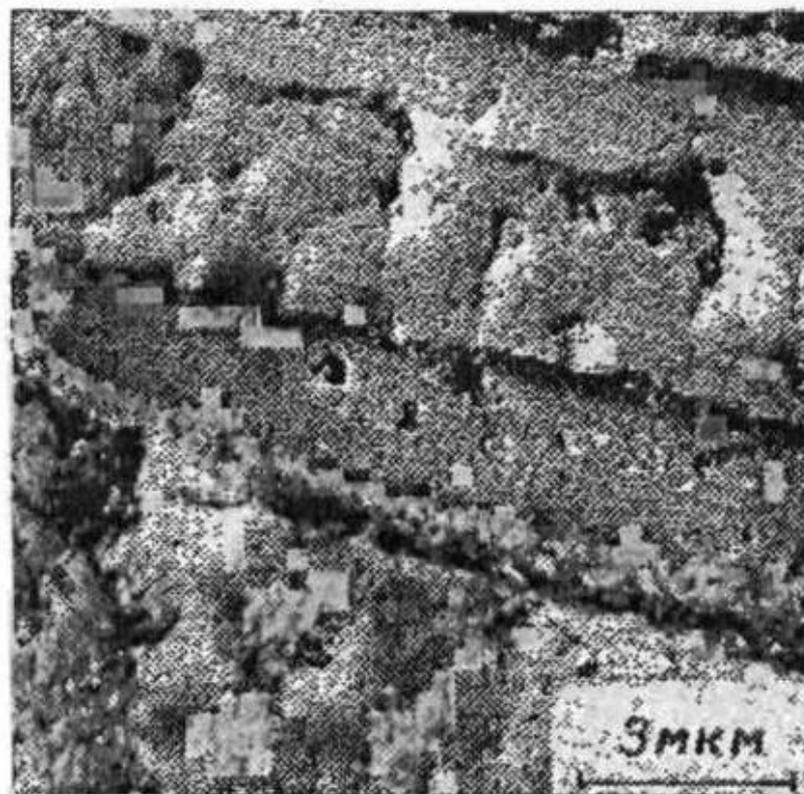


Рис. 1. 20. Структура стеклопластика.

Влияние границы раздела с наполнителем на надмолекулярную структуру линейных и пространственных аморфных полимеров

Различия в поверхностной энергии наполнителей также влияют на надмолекулярную структуру полимера на поверхности наполнителя. Применение кристаллических наполнителей (алмаз, нитрид бора и др.) позволило выявить различия в структуре слоев полимера на гранях кристаллов, обладающих различной поверхностной энергией. Различие адсорбционных потенциалов граней кристаллов приводит к тому, что глобулярная структура, характерная для исходного полимера, может переходить в фибриллярную, диаметр фибрилл которой составляет от 50 до 600 Å, с поперечным разделением агрегатов. Структура смолы, наполненной частицами алмаза, характеризуется большей равномерностью размеров глобул (50–100 Å) по сравнению со смолой, наполненной графитом, в которой размеры глобул колеблются от 50 до 300 Å. Таким образом, структура, формирующаяся в присутствии частиц с высокой поверхностной энергией, более однородна. Также установлена корреляция между морфологией наполненного полимера и его механическими свойствами. Менее развитый структурный рельеф (небольшие размеры надмолекулярных образований, размывание границ между крупными агрегатами, а также между наполнителем и связующим) обуславливает более высокие показатели механических свойств, а эти эффекты, в свою очередь зависят от поверхностной энергии наполнителя.

Влияние границы раздела с наполнителем на надмолекулярную структуру линейных и пространственных аморфных полимеров

В отличие от систем, наполненных или армированных минеральным наполнителем, в системах, армированных полимерными наполнителями, характер изменения морфологии связующего определяется возможностью диффузии связующего на границе раздела в дефектные области армирующего полимерного материала. Например, при изучении системы на основе эпоксидной смолы или анилинофенолоформальдегидной смолы, армированной вискозными или капроновыми волокнами, было найдено, что при введении волокна обнаруживаются две зоны: собственно связующее и волокно с типичной морфологией ориентированного состояния. Четкая граница раздела фаз отсутствует.

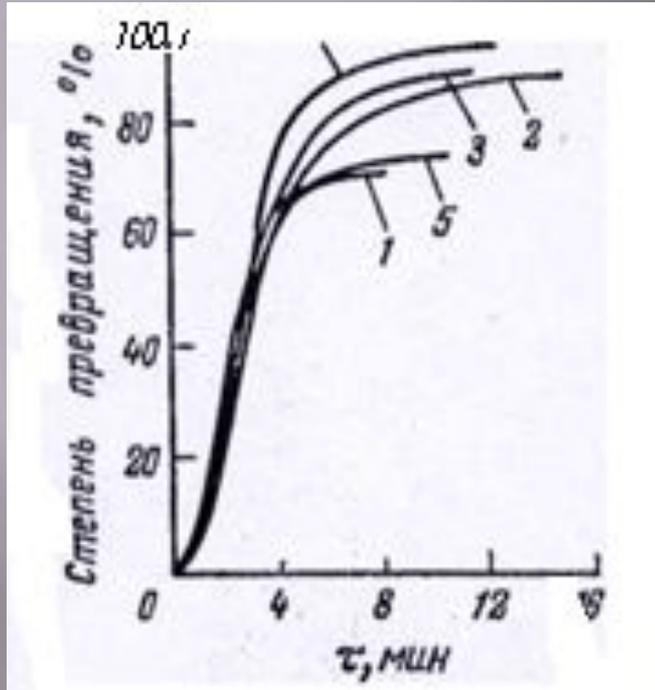
Для связующего, находящегося в контакте с волокном, характерна более однородная и состоящая из более мелких образований структура. Это связано с тем, что влияние поверхности на релаксационные процессы препятствует агрегации структурных элементов связующего в более крупные образования. Вместе с тем в случае полимерного наполнителя связующее также оказывает влияние на морфологию наполнителя.

Таким образом, установлено, что поверхность наполнителя влияет на морфологию аморфных полимеров в поверхностных слоях.

Влияние границы раздела на механизм формирования и структуру полимера в ходе синтеза

Одним из способов получения армированных и наполненных полимеров является проведение полимеризации или поликонденсации в присутствии волокнистого или дисперсного наполнителя с сильно развитой поверхностью. В ходе формирования трехмерной сетки полимера процесс полимеризации в присутствии наполнителя протекает иначе, чем при отсутствии границы раздела. Наличие сильно развитой поверхности наполнителя на начальной стадии реакции может приводить к возрастанию скорости обрыва реакционных цепей на поверхности наполнителя, в результате чего густота сетки уменьшается и сетка становится более дефектной. Очевидно, что поверхность наполнителя в этом случае играет роль своеобразного ингибитора при формировании сетки, т.е. вследствие адсорбции растущих цепей полимера на поверхности наполнителя происходит значительное уменьшение их подвижности, отражающееся как на скорости роста, так и на скорости обрыва. Все эти факторы способствуют возникновению более дефектной структуры.

Влияние границы раздела на механизм формирования и структуру полимера в ходе синтеза



Можно привести следующий пример.

Проследим роль наполнителя на

полимеризации. Чем выше

наполнителя, тем больше влияние его

кинетику полимеризации (рис. 3).

Добавление 10% аэросила заметно

увеличивает скорость полимеризации

глубоких стадиях, в то время как

низкодисперсная слюдяная мука на

процесс

практически не влияет.

Рис.3 Влияние наполнителей на кинетику полимеризации олигоэфиракрилата.

Влияние границы раздела на механизм формирования и структуру полимера в ходе синтеза

Рассмотрим еще один пример. Поверхность модифицированного стеклянного волокна, влияет как на скорость, так и на глубину отверждения полимера, что, в свою очередь, влияет на упругие свойства и напряженное состояние связующего вокруг волокна. Это приводит к изменению механических свойств стеклопластика. Например скорость отверждения чистой кремнийорганической смолы, значительно выше, чем скорость ее отверждения в присутствии отожденного волокна, т.е. вблизи волокна связующее отверждается гораздо медленнее, причем радиус ингибирующего влияния волокна достаточно велик. Низкая прочность стеклопластика в этих случаях является следствием низкой степени отверждения связующего вокруг волокна и напряжений, возникающих в результате различия в скоростях отверждения по объему связующего. Ингибирующее влияние волокон на отверждение вызывает ослабление связующего вблизи волокна, что приводит к когезионному разрушению по слою связующего. Модификация поверхности наполнителя приводит к выравниванию скоростей отверждения вблизи волокна и в остальном объеме.

Влияние границы раздела на механизм формирования и структуру полимера в ходе синтеза

При исследовании отверждения полимеров в присутствии наполнителя можно отметить, что с момента введения наполнителя реакционная система в течение длительного времени остается в неравновесном состоянии с меньшей плотностью. Далее наступает повышение плотности, которое тем больше, чем меньше жесткость молекул и вязкость системы и выше температура. В процессе отверждения возникают различные структурные состояния, определяемые соотношением скоростей отверждения и достижения равновесной плотности. При отверждении может фиксироваться как более рыхлая и неравновесная структура в граничном слое с большим свободным объемом, так и менее сшитая и более плотно упакованная по сравнению с объемом сетка. Это связано с тем, что менее сшитые молекулы в условиях отверждения могут создать на поверхности частиц более плотно упакованный слой. Эти явления объясняют зависимость свойств отвержденной системы при равной степени отверждения от типа и количества наполнителя, а также от условий отверждения.

В том случае, когда отверждающая система представляет собой смесь компонентов (эпоксидная смола - полиамин, метиллолфенолы - фенолы и др.) на поверхности наполнителя, возможна избирательная

Влияние границы раздела на механизм формирования и структуру полимера в ходе синтеза

Например, в системе эпоксидная смола — полиэтиленполиамин — стеклянное волокно преимущественно сорбируется эпоксидная смола. Молекулы, находящиеся в адсорбированном слое, не участвуют в реакции отверждения, а смола в объеме обогащается избыточным количеством отвердителя и после реакции становится менее жесткой, так как не вошедший в реакцию полиэтиленполиамин в ней выполняет функцию пластификатора.

В других системах поверхность наполнителя, например стеклянного волокна, может вызывать гидролиз связующего (в частности, ненасыщенных полиэфиров), что также влияет на протекание реакции и свойства отвержденной системы. Наполнитель может поглощать выделяющуюся при поликонденсации влагу, присутствие которой в граничном слое понижает степень отверждения этого слоя.

Влияние границы раздела на механизм формирования и структуру полимера в ходе синтеза

В результате можно сделать вывод, что гетерогенность оказывает значительное влияние на механизм инициирования и кинетику полимеризации. Почти во всех случаях полимеризация в граничных слоях протекает с большей скоростью, чем в объеме. Это связано с адсорбционным взаимодействием с поверхностью и изменением условий роста и обрыва цепи. При поликонденсации кроме этих общих факторов существенную роль играет селективная сорбция компонентов на границе раздела. Все это позволяет считать, что для достижения оптимальных свойств полимерного наполненного материала к каждой системе полимер — наполнитель должны быть подобраны свои необходимые условия отверждения.