

В. В. ПРОКОПЕНКО, О. К. ПЕТКЕВИЧ, Ю. М. МАЛИНСКИЙ,  
Н. Ф. БАКЕЕВ

## ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ТВЕРДЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Б. А. Долгоплюсом 2 VIII 1973)

Одним из подходов к исследованию механизма влияния наполнителей на свойства полимерных материалов может быть изучение действия твердых наполнителей на реологию полимеров. В литературе имеются отдельные сведения (<sup>1-3</sup>) о том, что введение малых количеств твердых наполнителей в полимер приводит в некоторых случаях к падению вязкости его расплава. Однако объяснения этого явления не приводится.

Задачей данной работы было изучение этого эффекта, который представляет как научный, так и технический интерес, и выяснение закономерностей действия малых добавок наполнителей на вязкостные свойства полимеров. В качестве полимерных объектов были выбраны блочный, атактический полистирол (ПС), полиэтилен (ПЭ) низкого давления и полибутадиеновый каучук СЖД. В качестве наполнителей использовали: стеклянный порошок различной дисперсности, гидрофобизованный стеклянный порошок, стекловолокно, аэросил, каолин, окись алюминия, фторопласт-4, индиго, тиомочевину, двуокись титана (в рутильной форме и в форме «усов»  $3 \times 300 \mu$ ), сажи различной активности и дисперсности.

Во всех случаях, кроме ПЭ, наполнитель вводили в раствор полимера, полужидкую суспензию подвергали лиофильной сушке, и из высушенных смесей прессовали таблетки. В случае ПЭ смеси готовили смешением порошков ПЭ и наполнителя в ступке или суспензионным смешением в инертном растворителе.

Измерение вязкости расплавов полимеров и их смесей с наполнителем проводили на капиллярном вискозиметре МВ-2. Методика измерения описана в (<sup>4</sup>). Значение эффективной вязкости определяли всегда при одном и том же напряжении сдвига, равном  $6,77 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>.

Оказалось, что во многих случаях при небольших степенях наполнения наблюдается падение вязкости расплава смесей ПС. Так, при увеличении содержания стеклянного порошка с размером частиц  $2 \mu$  вязкость ПС падает, достигая минимального значения  $\eta_{\min}$  при содержании 0,1%, а затем вновь возрастает (рис. 1, 1). Описанная кривая имеет вид, типичный для всех наблюдавшихся нами экстремальных зависимостей вязкость — содержание наполнителя. В табл. 1 приведены характеристики экстремальных точек этих кривых ( $\varphi_{\min}$  — соответствующее минимуму вязкости содержание наполнителя, об.%,  $\Delta\eta = [(\eta_0 - \eta_{\min})/\eta_0] \cdot 100$ , где  $\eta_0$  — вязкость ненаполненного полимера).

Как видно из данных табл. 1, в исследованных смесях вязкость падала не более чем в 2 раза, а величина  $\varphi_{\min}$  не превышала 0,5 об.%. Из всех примененных наполнителей только двуокись титана не снижала вязкости ПС.

С целью изучения влияния размера частиц наполнителя на наблюдаемый эффект провели серию измерений вязкости расплавов смесей ПС со стеклянным порошком различной дисперсности. Как видно из рис. 1

и табл. 1, с увеличением размера частиц наполнителя минимум на кривой вязкость — содержание наполнителя проявляет тенденцию к вырождению.

На наблюдаемый эффект оказывает влияние и форма частиц наполнителя. Данные табл. 1 показывают, что при том же объемном наполнении увеличение асимметрии частиц

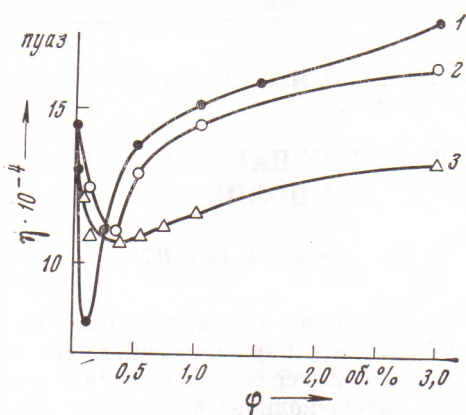


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава ПС от содержания стеклянного порошка при температуре 188° С: 1 — размер частиц 2 м, 2 — 35 м, 3 — 180 м

стеклянного волокна приводит к меньшему понижению вязкости расплава смеси. По-видимому, снижение вязкости при введении наполнителя в некоторой степени компенсируется повышением вязкости в результате чисто гидродинамического влияния увеличенной анизодиаметричности частиц. Нам не удалось обнаружить закономерности влияния величины поверхностной энергии наполнителя на наблюдаемый эффект падения вязкости расплава ПС. Так, наполнители с разной величиной поверхностной энергии (стеклянный порошок и аэросил, гидрофобизованный стеклянный порошок, фторопласт-4) вызывают примерно одинаковое понижение вязкости (табл. 1).

Для выяснения влияния изменения агрегатного состояния наполнителя на его способность снижать вязкость смеси измеряли вязкость смесей ПС с тиомочевинной. Образцы готовили по принятой нами методике. В течение всего хода приготовления образца и во время прессования таблеток наполнитель находился в твердом состоянии.

При 168° С, когда тиомочевина находится в твердом состоянии (е. т. пл. 177°), зависимость вязкости расплава ПС от содержания наполнителя проходит через минимум при содержании 0,1% (рис. 2). При 188°, когда тиомочевина находится в жидком состоянии\*, вязкость расплава смеси практически не изменяется при увеличении содержания наполнителя до 3 об.%. Таким образом, переход наполнителя из твердого в жидкое состояние лишает его способности аномально снижать вязкость смеси.

Значения кажущейся энергии активации вязкого течения чистого ПС и его наполненных смесей, имеющих минимальную и повышенную вязкость, практически одинаковы и близки к данным<sup>(10)</sup>: ПС 28 ккал/моль; ПС+0,1 об.% стеклянного порошка (2 м) 28; ПС+0,25 об.% стеклянного порошка 28; ПС+0,01 об.% фторопласта-4 27.

Этот результат говорит о том, что механизм течения смесей с повышенной текучестью не меняется, он остается тем же — сегментальным.

Для объяснения наблюдаемого эффекта мы использовали положения теории свободного объема Вильямса — Ланделла — Ферри<sup>(11)</sup>. Известно, что при температурах, не превышающих  $T^* = T_{ст} + 120^\circ$ , где  $T_{ст}$  — температура стеклования, вязкость сильно зависит от величины свободного объема. Мы полагаем, что при введении небольшого количества наполнителя увеличивается свободный объем в результате разрыхления слоев полимера, контактирующих с твердой поверхностью; следствием этого является снижение вязкости. Предположение о разрыхлении граничных слоев полимеров согласуется с данными<sup>(12-18)</sup>.

Как уже отмечалось, вязкость ПС падала при введении всех использованных наполнителей, за исключением двуокиси титана. Оказалось, что

\* Исследования под микроскопом показали, что в этих условиях тиомочевина не совмещается с ПС.

плотность ПС, наполненного 3 об.% стеклянного порошка ниже (на 0,15%), а плотность ПС, наполненного 3 об.% двуокиси титана, выше (на 0,6%) плотностей этих образцов, рассчитанных по принципу аддитивности. Снижение плотности наполненной смеси свидетельствует об уве-

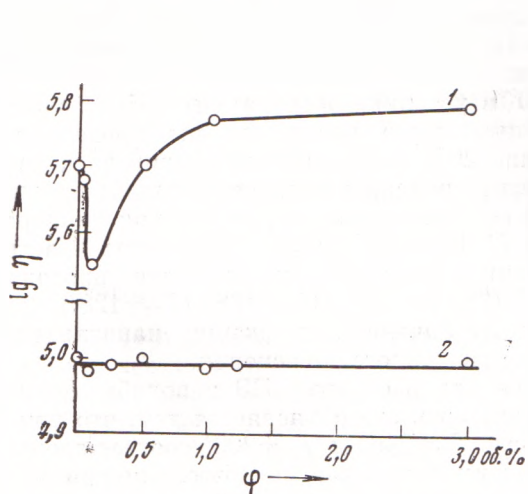


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости расплава ПС от содержания тиомочевины: 1 — при 168°, 2 — при 188° С

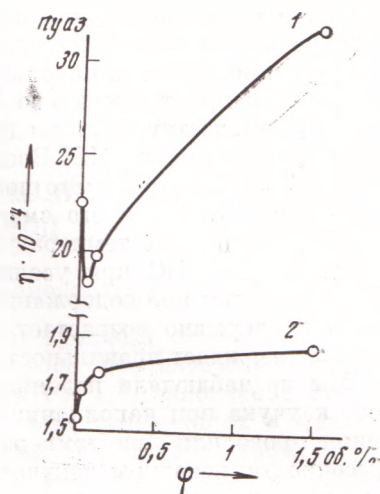


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости расплава ПС, пластифицированного 20% дибутилфталата, от содержания стеклянного порошка (размер частиц 2 м): 1 — при 138°, 2 — при 168° С

личении свободного объема. Этот результат говорит о связи понижения вязкости с возникновением дополнительного свободного объема.

Правильность предлагаемого объяснения могли бы подтвердить также экспериментальные данные измерения вязкости расплавов ненаполненного и наполненного ПС выше и ниже температуры  $T^*$ . Для ПС эта температура составляет  $\sim 220^\circ$ . Из соображений теории свободного объема

Таблица 1

Понижение вязкости расплава наполненных смесей ПС при экстремальных концентрациях наполнителей

Наполнитель	Средний размер частиц, м	$\varphi_{\min}$	$\Delta\eta$ %, %	Т-ра измерения, °С
Стеклянный порошок	2	0,1	46	188
	35	0,3	24	188
	180	0,35	16	188
Стеклянный порошок, гидрофобизованный	2	0,25	40	188
	10×100	0,1	28	188
Стекловолокно	10×200	0,1	18	188
	0,02	0,05	25	188
Аэросил	1	0,1	31	188
Каолин	3,5	0,5	29	188
Окись алюминия	< 1	0,01	44	178
Фторопласт-4	1	0,1	33	188
Индиго	2	0,1	31	168
Тиомочевина				

\* Средняя величина из 4—10 измерений.

эффект падения вязкости должен проявиться в том случае, когда вязкость сильно зависит от свободного объема, т. е. при температурах, не превышающих  $T^*$ . При этих температурах введение малых добавок наполнителя должно приводить к увеличению свободного объема и понижению вязкости. Выше температуры  $T^*$  величина свободного объема сравнительно велика и образование дополнительного свободного объема в результате наполнения не влияет на вязкость — она должна монотонно повышаться с увеличением степени наполнения.

Так как при температуре  $220^\circ$  в условиях эксперимента ПС подвергается термодеструкции, следующую серию измерений мы провели на пластифицированном ПС. Введение 20% дибutilфталата привело к снижению  $T_{ст}$  ПС до  $+40^\circ$ . Это позволило измерить вязкость расплава пластифицированного ПС и его смесей со стеклянным порошком при температурах выше и ниже температуры  $T^*$ . При  $138^\circ$  ( $T_{ст}+98^\circ$ ) вязкость пластифицированного ПС при увеличении содержания наполнителя проходит через минимум при содержании 0,01% (рис. 3). При  $168^\circ$  ( $T_{ст}+128^\circ$ ) вязкость непрерывно возрастает при увеличении содержания наполнителя. Это подтверждает правильность предложенного объяснения.

Мы не наблюдали падения вязкости расплавов ПЭ и полибутадиенового каучука при наполнении. Возможно, это объясняется тем, что измерения проводили при температурах  $T_{ст}+240^\circ$  и  $T_{ст}+200^\circ$  соответственно. Высокие температуры текучести этих полимеров не позволили измерить их вязкость при более низкой температуре, в температурном интервале между  $T_{ст}$  и  $T^*$ .

Таким образом, в работе показано, что введение малых количеств наполнителей (десятые доли об. %) в ПС приводит к падению вязкости его расплава. Природа поверхности наполнителя практически не сказывается на проявлении этого эффекта. Переход наполнителя из твердого в жидкое агрегатное состояние лишает его способности аномально снижать вязкость расплава наполненной смеси. Наблюдаемое падение вязкости связано с возникновением дополнительного свободного объема на границе раздела полимер — наполнитель.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
25 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, Т. А. Кусницына, Высокомолек. соед., 3, 37 (1961). <sup>2</sup> В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 6, 601 (1962). <sup>3</sup> М. С. Акутин, Б. В. Андрианов и др., Высокомолек. соед., 8, 2053 (1966). <sup>4</sup> З. Г. Поварова, Кандидатская диссертация, 1966. <sup>5</sup> Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др., Колл. журн., 28, 809 (1966). <sup>6</sup> M. Natchov, E. Djagarova, Angew. makromol. Chem., 2, 165 (1968). <sup>7</sup> В. П. Соломко, Докторская диссертация, 1971. <sup>8</sup> В. А. Вороникова, Кандидатская диссертация, 1972. <sup>9</sup> И. В. Конюх, Г. В. Виноградова, А. А. Константинов, Пластические массы, № 10, 45 (1963). <sup>10</sup> Энциклопедия полимеров, 1, М., 1972, стр. 583. <sup>11</sup> Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, 1963. <sup>12</sup> Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967. <sup>13</sup> П. В. Козлов, Б. Н. Коростылев, ЖФХ, 31, 653 (1957). <sup>14</sup> Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум и др., Высокомолек. соед., А10, 786 (1968). <sup>15</sup> В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, Высокомолек. соед., А12, 300 (1970). <sup>16</sup> П. К. Царев, В. Г. Баранов, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 115 (1970). <sup>17</sup> R. R. Stromberg, D. J. Tutas, E. Passaglia, J. Phys. Chem., 69, 3955 (1965). <sup>18</sup> R. M. Barrer, J. A. Barrie, M. G. Rogers, J. Polym. Sci., A1, 2565 (1963).