

УДК 678.7-036

**Л. А. Ленартович**, младший научный сотрудник (БГТУ);  
**Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**В. В. Яценко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Т. А. Бутько**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

### ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И СТАБИЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Статья посвящена исследованию полимерных композиционных материалов, содержащих наполнители и стабилизаторы. Изучено влияние способа введения стабилизирующих добавок на устойчивость полимерных материалов к длительному воздействию повышенной температуры. Показано, что предварительная обработка поверхности наполнителей растворами стабилизаторов приводит к повышению устойчивости композиций к тепловому старению. Установлено, что на поверхности наполнителей протекает процесс адсорбции стабилизирующих добавок. Получены изотермы адсорбции и определены значения предельной адсорбции стабилизаторов для исследуемых композиций. Показано, что величина адсорбции зависит как от природы поверхности наполнителей, так и от химического строения молекул стабилизирующих добавок.

The article devoted to investigations of polymeric composite materials, which contain fillers and stabilization additives. The article presents the influence of the method of introduction of stabilization additives on the stability of polymeric materials exposure to long-continued temperature. It is shown, that preliminary processing of the filler's surface with solutions of stabilizers results in increasing of stability of compositions to thermal ageing. It is established, that a process of adsorption of stabilizing additives on the filler's surface takes place. The types of adsorptive curves and value of limiting adsorption are determined. It is shown, that the value of adsorption depends of a condition of filler's surface, and a structure of stabilizing additives.

**Введение.** В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение во всех отраслях промышленности. ПКМ состоят из двух и более компонентов, обладающих различными свойствами. Сочетание таких компонентов в одной системе приводит к получению материалов, обладающих улучшенными механическими, физико-химическими, термическими и иными свойствами [1]. Значительное влияние на свойства таких материалов оказывают явления, протекающие на границе раздела фаз полимер – наполнитель. Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных систем, является адсорбция полимеров на поверхности дисперсной фазы наполнителя [2]. Структура формирующегося при адсорбции поверхностного слоя полимера влияет на важнейшие физико-химические и механические свойства композиционных материалов.

Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, следовательно, подвижность цепей, их релаксационные и другие свойства. Влияние частиц наполнителя на надмолекулярное структурообразование увеличивается при модификации поверхности наполнителя, повышающей его сродство к полимеру. Для усиления адгезионного взаимодействия наполнителя и связующего применяют различ-

ные способы модификации поверхности, которые могли бы обеспечить максимально прочную связь полимерных молекул с поверхностью наполнителей [2, 3].

Поверхностное модифицирование наполнителя является важным способом повышения смачивания частиц наполнителя полимерной дисперсионной средой, улучшения распределения этих частиц, усиления взаимодействия поверхности твердого тела с полимером.

Поверхности большинства наполнителей химически неоднородны, так как на них находятся различные центры с разной реакционной способностью, полярные и неполярные группы, адсорбированные из окружающей среды вещества. Известно, что химические свойства поверхностных соединений могут определять характер адсорбции [4].

ПКМ подвержены негативному влиянию факторов внешней среды, таких как воздействие УФ-излучения, температуры, кислорода воздуха, влаги и т. д. Поэтому возникает практическая необходимость стабилизации этих систем, разработки новых путей создания и модификации полимерных композиционных материалов с ценным комплексом свойств.

**Основная часть.** Цель работы заключалась в изучении влияния обработки поверхности наполнителей растворами стабилизаторов на устойчивость наполненных композиций к длительному воздействию повышенной температу-

ры. Объектами исследований являлись композиции на основе ПЭВД 10803-020, содержащие наполнители: кальцит (Omyacarb), тальк (Finntalc), рубленое стекловолокно (ОАО «Полоцк-Стекловолокно»). Содержание наполнителей составляло 20 мас. %. Для повышения устойчивости к воздействию повышенной температуры использовали стабилизирующие добавки производства фирм Ciba и Clariant – Irganox 1010, Irganox B561, Sandostab P-EPQ.

Стабилизаторы вводили в композиции двумя разными способами: предварительной обработкой поверхности наполнителей растворами стабилизаторов и добавлением стабилизаторов непосредственно в расплав полимера.

Смешение компонентов осуществляли вальцеванием, время вальцевания до получения гомогенизированной композиции определяли экспериментально. Из полученного вальцованного материала прессовали пленки толщиной 120 мкм [5]. Из пленок вырезали стандартные образцы для испытаний на разрывной машине РМИ-60. В соответствии с ГОСТ 11262-80 определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после старения. Термостарение образцов осуществлялось в термошкафу при температуре 90°C в течение 24, 48, 72 и 96 ч.

Предварительную обработку поверхности наполнителей растворами стабилизирующих

добавок осуществляли при интенсивном перемешивании. Затем раствор удаляли, наполнитель высушивали и использовали для получения композиций [4].

Известно, что наиболее чувствительным показателем, характеризующим поведение материала в результате старения, является изменение относительного удлинения при разрыве [6]. В табл. 1 представлены результаты по определению относительного удлинения при разрыве исследуемых композиций после теплового старения при воздействии повышенной температуры.

Буквой (а) в таблице обозначены образцы, полученные способом предварительной обработки поверхности наполнителя раствором стабилизатора.

Из табл. 1 видно, что без использования стабилизирующих добавок происходит интенсивное старение композиций. При содержании талька 20 мас. % уже после 48 ч экспозиции относительное удлинение принимает минимальные значения. При использовании стабилизатора Irganox 1010 после 48 ч старения относительное удлинение составляет 150%.

При использовании наполнителя, предварительно обработанного раствором стабилизатора, устойчивость композиции к тепловому воздействию значительно увеличивается, и даже после 120 ч старения относительное удлинения равно 200%.

Таблица 1

**Изменение значений относительного удлинения при разрыве исследуемых композиций под воздействием температуры**

| Композиция                                | Относительное удлинение при разрыве, %, в зависимости от времени экспозиции, ч |     |     |     |     |     |
|---|--|-----|-----|-----|-----|-----|
|   | 0  | 24  | 48  | 72  | 96  | 120 |
| ПЭ  | 490  | 360 | –   | –   | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % талька                     | 370  | 180 | 40  | –   | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % талька + Irganox 1010      | 470  | 200 | 150 | 20  | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % талька + Irganox 1010 (а)  | 420  | 400 | 310 | 300 | 300 | 200 |
| ПЭ + 20 мас. % талька + Sandostab         | 400  | 190 | 170 | 70  | 40  | –   |
| ПЭ + 20 мас. % талька + Sandostab (а)     | 400  | 260 | 180 | 130 | 100 | 30  |
| ПЭ + 20 мас. % талька + Irganox B561      | 300  | 150 | 100 | 50  | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % талька + Irganox B561(а)   | 400  | 280 | 120 | 100 | 80  | 20  |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита                   | 370  | 250 | 130 | 40  | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита + Irganox 1010    | 420  | 300 | 250 | 200 | 160 | 30  |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита + Irganox 1010(а) | 450  | 370 | 380 | 210 | 120 | 100 |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита + Sandostab       | 380  | 320 | 290 | 200 | 120 | 20  |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита + Sandostab (а)   | 450  | 370 | 390 | 300 | 200 | 180 |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита + Irganox B561    | 400  | 320 | 280 | 120 | 50  | 0   |
| ПЭ + 20 мас. % кальцита + Irganox B561(а) | 420  | 400 | 240 | 100 | 100 | 20  |
| ПЭ + 20 мас. % СВ                         | 80   | 60  | –   | –   | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % СВ + Irganox 1010          | 70   | 50  | –   | –   | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % СВ + Irganox 1010 (а)      | 120  | 110 | 80  | 70  | 70  | –   |
| ПЭ + 20 мас. % СВ + Sandostab             | 50   | 20  | –   | –   | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % СВ + Sandostab (а)         | 90   | 90  | 60  | 60  | 60  | –   |
| ПЭ + 20 мас. % СВ + Irganox B561          | 80   | 40  | –   | –   | –   | –   |
| ПЭ + 20 мас. % СВ + Irganox B561(а)       | 90   | 80  | 60  | 40  | 40  | –   |

При содержании 20 мас. % наполнителя кальция без введения стабилизатора значение относительного удлинения равно 40% после 72 ч старения. При использовании стабилизатора Irganox 1010 значения относительного удлинения даже после 120 ч старения принимают значения 30%. При использовании кальция, предварительно обработанного раствором стабилизатора, устойчивость к воздействию повышенной температуры возрастает, после 120 ч старения относительное удлинение все еще составляет 100%.

При использовании наполнителя стекловолокна, предварительно обработанного растворами стабилизаторов, также наблюдается сохранение деформационных свойств по сравнению с композициями, не подвергнутыми предварительной обработке.

Поверхностная обработка наполнителя растворами стабилизаторов приводит к изменению природы взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель. На поверхности наполнителей адсорбируются стабилизирующие добавки за счет взаимодействия гидрофильных групп стабилизаторов и полярных центров на поверхности наполнителей. Таким образом, адсорбирующиеся молекулы стабилизатора фиксируются на поверхности наполнителя и могут в некоторой степени гидрофобизировать его гидрофильную поверхность [4].

Предположение о хорошей совместимости полимера с используемыми стабилизирующими добавками основано на используемой методике прогнозирования растворимости. Методика заключается в расчете показателя растворимости Гильдебранда для каждого соединения и дальнейшего сравнения их значений. Условием хорошей совместимости выступает неравенство:  $(\delta_n - \delta_{ст}) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ , где  $\delta_n$  и  $\delta_{ст}$  – показатель растворимости Гильдебранда для полимера и стабилизатора соответственно. Используемые в работе стабилизирующие добавки, согласно расчетам, опубликованным ранее [7], удовлетворяют данному неравенству, поэтому можно говорить о хорошей совместимости исследуемых стабилизирующих добавок с полимером.

Для объяснения зависимости свойств наполненных композиций от способа введения стабилизирующих добавок исследовано адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз наполнитель – раствор стабилизатора. Для этого согласно стандартной методике [4] были получены изотермы адсорбции стабилизирующих добавок на наполнителях. Используемые наполнители предварительно отмывали в органических растворителях. Количество адсорбированного вещества на единице массы наполнителя при разных концентрациях равновесного раствора рассчитывали после предварительного

исследования кинетики установления адсорбционного равновесия при температуре 20°C.

Изотермы адсорбции стабилизаторов на наполнителях представлены на рис. 1.

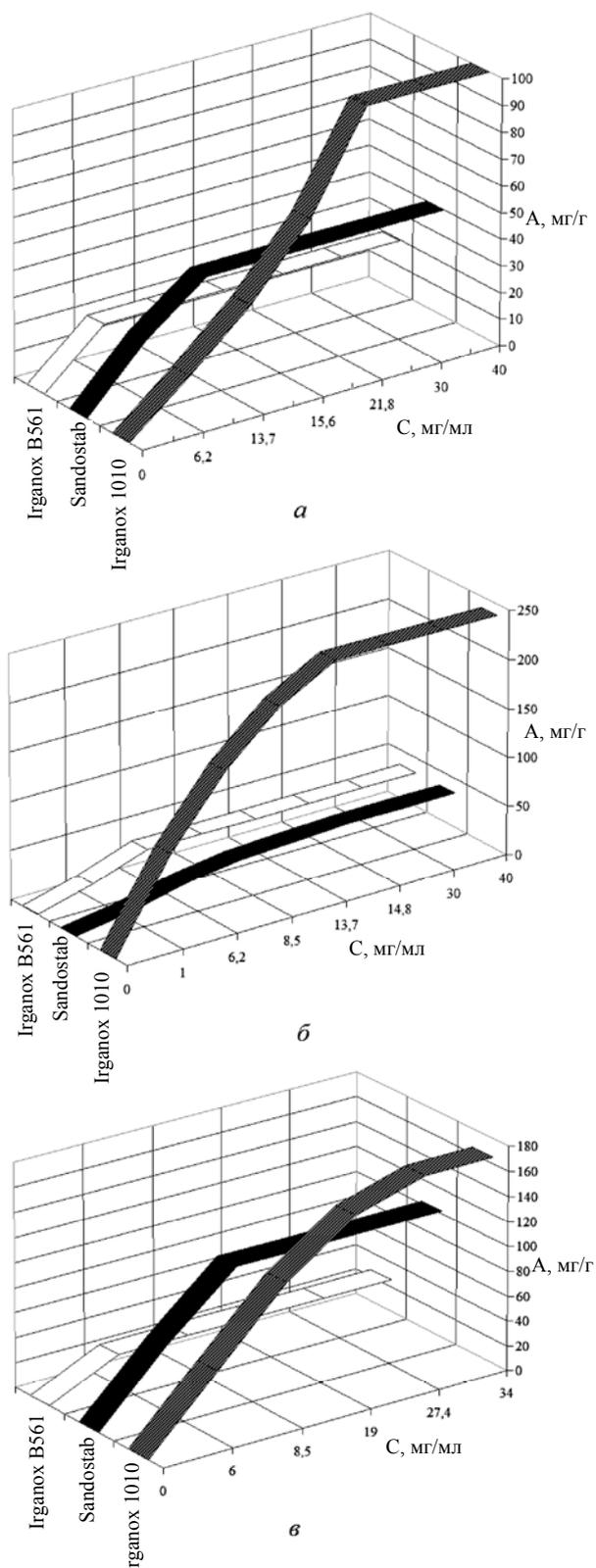
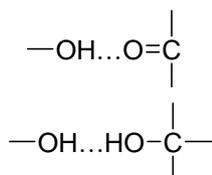


Рис. 1. Изотермы адсорбции различных стабилизирующих добавок на наполнителях: а – тальк; б – стекловолокно; в – кальцит

Из рис. 1 видно, что адсорбция достигает наибольшей величины на всех используемых наполнителях для стабилизатора Irganox 1010. Это явление объясняется, видимо, строением молекулы стабилизатора. Irganox 1010 относится к стабилизаторам фенольного типа, в структуре которого присутствуют полярные гидроксильные, карбонильные и простые эфирные группы, способные к образованию водородных связей с адсорбционными центрами на поверхности наполнителей:



В литературе указывается, что фенолы адсорбируются на активированном угле в результате образования донорно-акцепторных комплексов, в которых кислород поверхностных карбонильных групп выполняет роль донора электронов. Адсорбция стабилизатора также может происходить за счет  $\pi$ -электронов бензольного кольца, способных к взаимодействию с гидроксильными группами на поверхности наполнителя с образованием комплексов  $\pi$ -электрон – протон [4, 8].

Адсорбционная способность Sandostab P-EPQ значительно меньше, чем у Irganox 1010. Sandostab P-EPQ – фосфорсодержащий стабилизатор, структурная формула которого содержит замещенные бензольные кольца. Данный стабилизатор, возможно, вступает во взаимодействие с поверхностью наполнителей за счет  $\pi$ -электронов бензольного кольца [4, 8]. Irganox B 561 представляет собой смесь стабилизаторов Irganox 1010 : Irgafos 168 в отношении 1 : 4.

Irganox B561 адсорбируется на поверхности наполнителей меньше других исследованных стабилизаторов. В данном случае адсорбция смеси нескольких стабилизаторов из растворов существенно зависит не только от взаимодействия молекул стабилизатора с твердой поверхностью, но и от взаимодействия между молекулами стабилизаторов в объеме раствора. При этом общее значение величины адсорбции оказывается меньше суммы величин адсорбции индивидуальных компонентов.

Полученные значения предельной адсорбции для всех исследуемых композиций представлены в табл. 2.

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что наибольшая величина предельной адсорбции характерна для стабилизатора Irganox 1010 и составляет от 102 до 239 мг/г в зависимости от используемого на-

полнителя. Наиболее высокие значения предельной адсорбции наблюдаются на наполнителе стекловолочне и кальците, наименьшие – на тальке. Видимо, это связано с тем, что на поверхности стекловолочна находится большое количество полярных групп, выступающих в качестве активных центров и способных вступать во взаимодействие со стабилизирующими добавками.

Таблица 2

## Значения предельной адсорбции

| Стабилизатор    | Адсорбция, мг/г,<br>в зависимости от наполнителя |         |       |
|-----------------|--|---------|-------|
|                 | СВ   | Кальцит | Тальк |
| Irganox B561    | 34   | 26      | 19    |
| Sandostab P-EPQ | 35   | 102     | 34    |
| Irganox 1010    | 239  | 165     | 102   |

Полученные результаты по изучению адсорбции стабилизаторов на поверхности наполнителей согласуются с данными по изменению относительного удлинения композиций в результате теплового старения. Так, наилучшие показатели сохранения свойств в результате длительного теплового старения наблюдаются у композиций, содержащих адсорбированный стабилизатор Irganox 1010. На поверхности наполнителей адсорбируется наибольшее количество Irganox 1010, благодаря этому он более равномерно распределяется в полимере, не выпотевает под действием температуры и обеспечивает эффективную защиту композиций в процессах теплового старения.

Для подтверждения наличия адсорбированной стабилизирующей добавки на поверхности наполнителей был использован метод ИК-спектроскопии. Получены ИК-спектры наполнителей до и после обработки раствором стабилизатора Irganox 1010. После обработки раствором стабилизатора наполнители промывали чистым растворителем.

На рис. 2 представлены ИК-спектры для наполнителя стекловолочна и стабилизатора Irganox 1010. ИК-спектр наполнителя, обработанного раствором стабилизатора, также представлен на рис. 2. Сравнение этого спектра с ИК-спектром исходного наполнителя и стабилизатора показывает, что на фоне полос поглощения наполнителя появляются дополнительные полосы, принадлежащие стабилизатору, что свидетельствует об адсорбции стабилизатора на поверхности наполнителя.

После обработки поверхности стекловолочна раствором стабилизатора на ИК-спектре появляется полоса поглощения  $3626 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям связи –ОН.

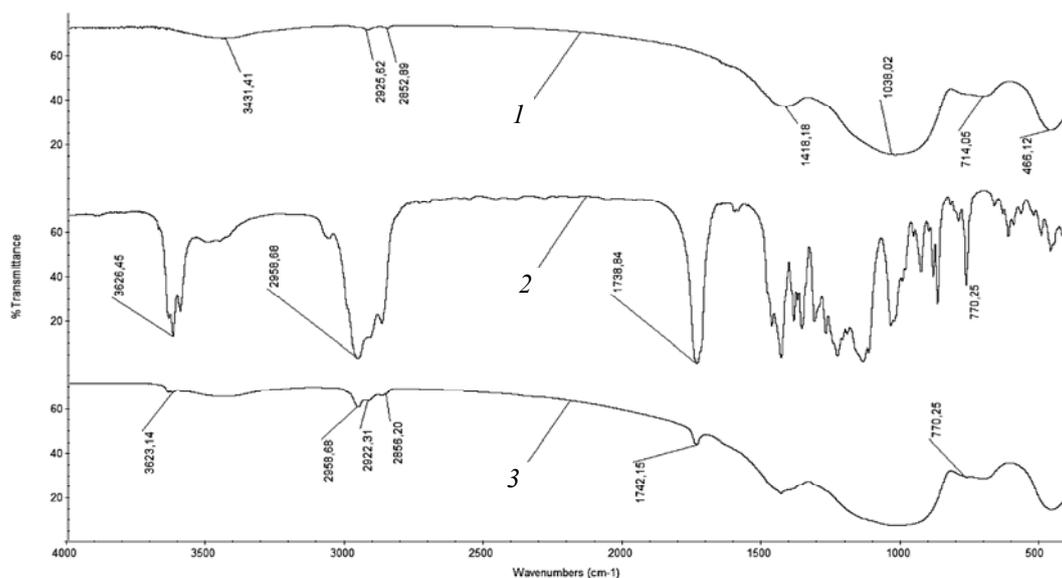


Рис 2. ИК-спектры поглощения СВ, обработанного раствором Irganox 1010:

1 – ИК-спектр стекловолокна; 2 – ИК-спектр стабилизатора Irganox 1010;

3 – ИК-спектр стекловолокна, обработанного раствором Irganox 1010

На спектре также появляется полоса поглощения  $1740\text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ , и полоса неплоских деформационных колебаний  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$  при  $769\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии бензольного кольца. Полоса поглощения при  $2958\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$  в метильных и метиленовых группах, связанных с атомом кислорода [9]. Полученные ИК-спектры подтверждают, что на поверхности наполнителя происходит адсорбция стабилизирующей добавки.

**Заключение.** Установлено, что предварительная обработка поверхности наполнителей растворами стабилизаторов приводит к повышению устойчивости композиций к длительному воздействию повышенной температуры. Адсорбционная способность исследуемых стабилизирующих добавок различна и зависит от природы поверхности наполнителей и химической структуры молекул стабилизатора.

Показано, что среди исследованных стабилизаторов наибольшей адсорбирующей способностью обладает стабилизатор Irganox 1010. Предварительная обработка поверхности наполнителей раствором Irganox 1010 приводит к значительному повышению устойчивости композиций к длительному воздействию повышенной температуры.

### Литература

1. Соломко, В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В. П. Соломко. – Киев: Наук. думка, 1980. – 264 с.
2. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 с.

3. Адгезионные свойства композиций полипропилена с обработанным шунгитовым наполнителем / Ю. А. Горбаткина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – Т. 47, № 10. – 2005. – С. 812–1821.

4. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс [и др.]; под общ. ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

5. Наполненные стабилизированные композиции полиолефинов / Л. А. Попова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 71–74.

6. Ускоренные методы испытаний химикатов-добавок в полимерных материалах (методы предварительной оценки противостарителей для пластмасс и эластомеров) / В. Г. Бабаян [и др.]. – М., НИИТЭХИМ, 1975. – 31 с. – (Обзорная информация / Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований).

7. Изучение особенностей теплового старения наполненных композиций полиолефинов / Л. А. Ленартович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 80–83.

8. Булычев, Н. А. Исследование адсорбции полимеров на поверхности неорганических пигментов методом инфракрасной спектроскопии / Н. А. Булычев // Материаловедение. – № 10. – 2009. – С. 2–9.

9. Щербина, А. Э. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений / А. Э. Щербина, И. П. Антонец, О. Я. Толкач; под ред. А. Э. Щербины. – Минск: БГТУ, 2005. – 256 с.

Поступила 25.02.2011