

В.А. Злобина, И.В. Коновал , Г.М. Мелехина,  
М.М. Ревяко, А.Н. Ионченков

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Развитие производства наполненных термопластов обеспечивает дальнейшее повышение их роли в различных областях техники [1--2]. Расширение областей применения обуславливает необходимость увеличения ассортимента этих материалов. Поэтому поиск дешевых и распространенных наполнителей, позволяющих создать композиции с определенным комплексом физико-механических свойств, продолжается.



В настоящей статье приводятся данные по изучению влияния ранее не применявшихся минеральных наполнителей на физико-механические свойства полиэтилена.

Объектом исследования служил полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10802-020 с показателем текучести расплава 2 г/10 мин и плотностью 0,9200 г/см<sup>3</sup>. В качестве наполнителей использовались асбопыль 1У383142-73 (отходы Ярославского завода АТИ) и кизельгуры марок Х-РФ и П-С<sub>2</sub>.

Электронно-микроскопическое исследование геометрических характеристик наполнителей показало, что частицы асбопыли имели волокнистую структуру и поверхность с гладким рельефом.

Плотные частицы кизельгура марки П-С<sub>2</sub> по форме были близки к сферическим. Кизельгур же марки Х-РФ состоял из рыхлых частиц неправильной формы. Очень часто встречались пластинчатые образования. Размеры частиц асбопыли и кизельгура марки Х-РФ в среднем составляли 2--5 мк, кизельгура марки П-С<sub>2</sub> -- 90--150 мк. Асбопыль имела удельную поверхность 32 м<sup>2</sup>/г, кизельгур марки Х-РФ -- 27 м<sup>2</sup>/г. Удельную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Кроме того, была определена абразивность наполнителей и установлено, что в наибольшей степени ею обладает кизельгур марки П-С<sub>2</sub>, наименьшей -- асбопыль.

Композиции готовились путем смешения соответствующих компонентов на лабораторном смесителе типа "Бенбери" при температуре 140°С в течение 7 мин. Образцы для определения физико-механических свойств изготавливались методом прессования при температуре 160°С и давлении до 40 кгс/см<sup>2</sup>.

Физико-механические характеристики определялись по стандартным методикам. Так, плотность композиций измеряли методом гидростатического взвешивания. Среднюю плотность полимерной фазы рассчитывали исходя из аддитивности объемов полимерной части и наполнителя [3].

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре УРС-50ИМ с напряжением трубки 30 кв., K<sub>α</sub> -- излучением меди, длиной волны 1,54А. Степень кристалличности рассчитывали по методу Германса и Вейдингера [4].

На рис.1 показано изменение прочности ( $\sigma_p$ ) композиций в зависимости от концентраций наполнителей. Как видно из графика,  $\sigma_p$  полученных материалов ниже, чем у исходного



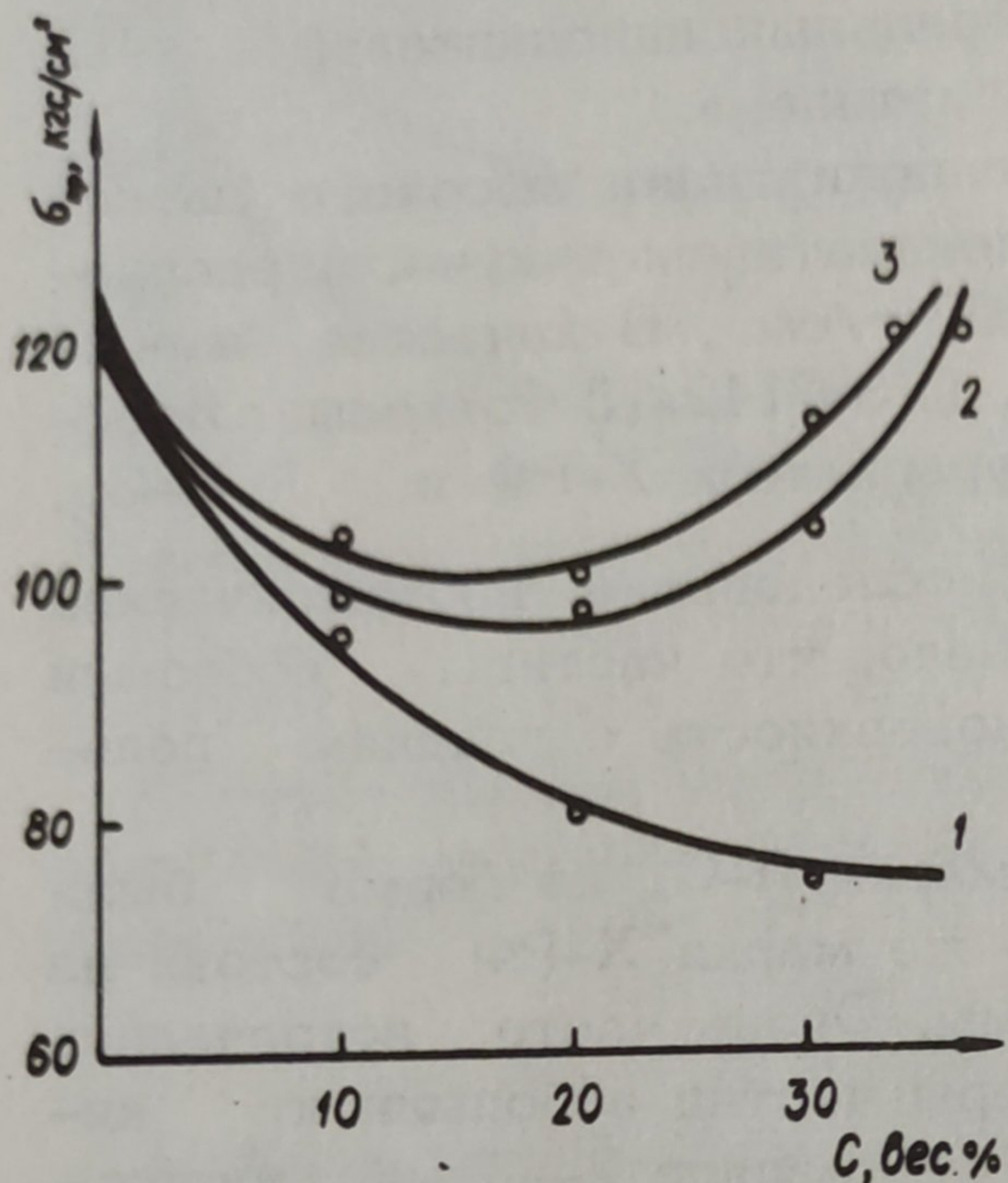


Рис. 1. Зависимость предела прочности полиэтилена от концентрации наполнителей:

1--кизельгура марки П-С<sub>2</sub>; 2--асбопыли; 3--кизельгура марки X-РФ.

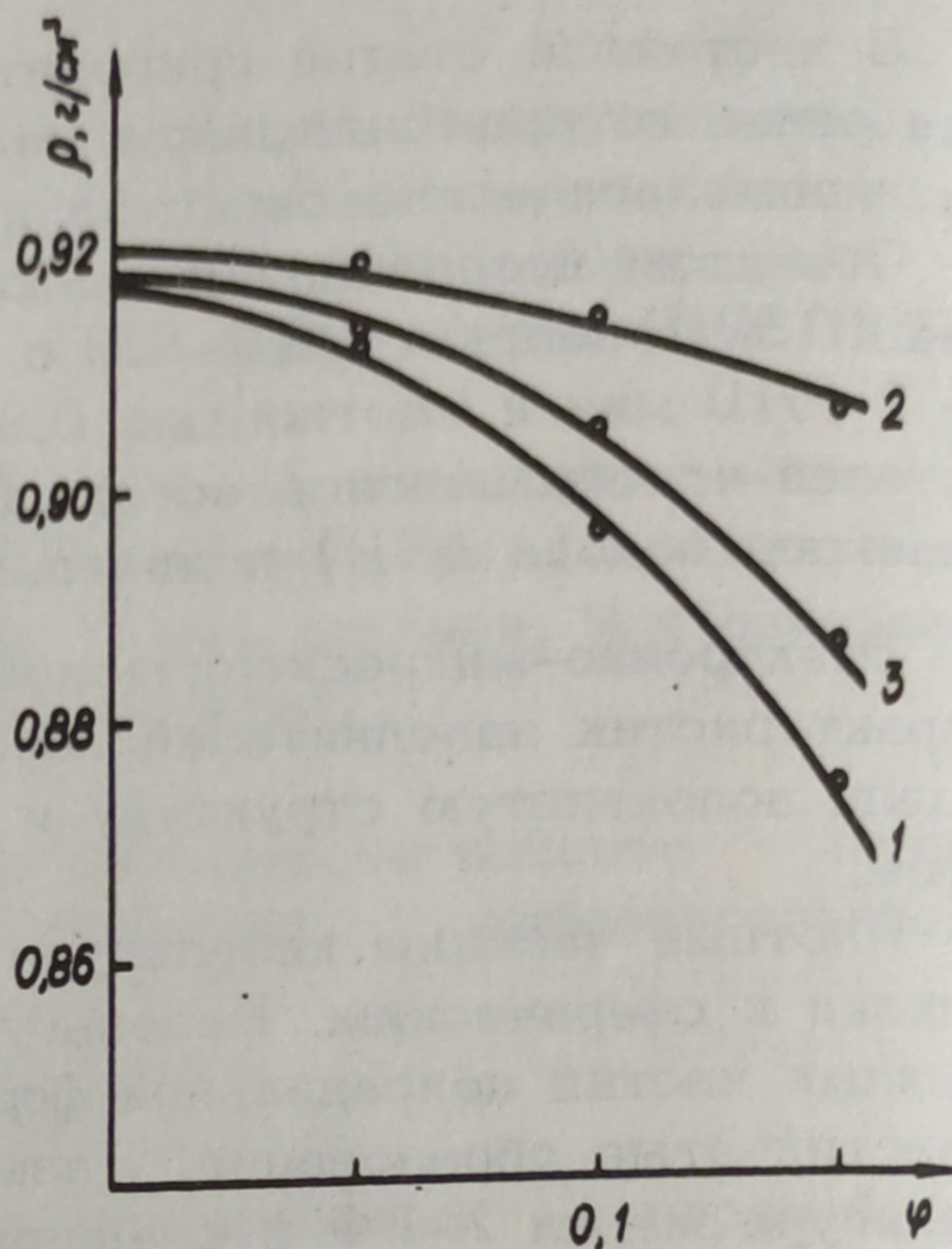


Рис. 2. Зависимость средней плотности полимерной части от содержания наполнителей ( $\varphi$  -- объемная доля наполнителя):

1--кизельгура марки П-С<sub>2</sub>; 2--асбопыли; 3--кизельгура марки X-РФ.

полиэтилена. При этом подтверждается влияние природы и дисперсности наполнителей на прочность гетерогенных систем [5]. Наиболее резкое падение  $\sigma_p$  наблюдается при введении

крупнодисперсных шарообразных частиц кизельгура марки П-С<sub>2</sub>. С увеличением процентного содержания кизельгура X-РФ и асбопыли прочность образцов несколько возрастает.

Изучение поверхности разрыва под микроскопом МБС при 33-кратном увеличении показало, что разрушение образцов всех композиций идет по границе раздела полимер-наполнитель. Это свидетельствует о слабом взаимодействии на границе раздела фаз. Недостаточная лиофильность наполнителей к полиэтилену приводит к возникновению более рыхлой упаковки полимерных молекул, контактирующих с твердой поверхностью, увеличивает количество микропустот на границе раздела по-



лимер-наполнитель, замедляет протекание релаксационных процессов. Предположение о разрыхлении граничных слоев полимеров согласуется с данными [8].

На снижение монолитности наполненного полиэтилена указывают результаты, полученные нами при исследовании плотности композиций. Для всех образцов экспериментальное значение плотностей меньше значений, вычисленных по аддитивности. При этом если из экспериментальной плотности вычислить среднюю плотность полимерной фазы, то с возрастанием концентраций наполнителей наблюдается ее уменьшение (рис.2). Учитывая, что аморфизации полимера в присутствии наполнителей не происходит (табл.1), снижение плотности наполненных систем является следствием увеличения свободного объема. Наиболее рыхлоупакованная система образуется при введении в полиэтилен кизельгура марки П-С<sub>2</sub>.

Незначительное стремление к возрастанию прочности образцов при увеличении концентрации кизельгура Х-РФ и асбопыли можно объяснить, по-видимому, механическим фактором: эти наполнители имеют в своем составе частицы анзодиаметрической формы. Последние, как известно, могут обладать не только армирующими свойствами, но и препятствовать разрушению при

Табл. 1. Влияние наполнителей на надмолекулярную структуру полиэтилена

Композиция	Состав, %	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов Å
ПЭВД 10802-020		45	95-100
ПЭ+кизельгур	5	47	104
марки П-С <sub>2</sub>	10	47	119
	20	50	119
	30	44	123
ПЭ+кизельгур	5	44	105
марки Х-РФ	10	46	113
	20	45	118
	30	47	120
ПЭ+асбопыль	5	55	102
	10	62	116
	20	65	119
	30	78	119



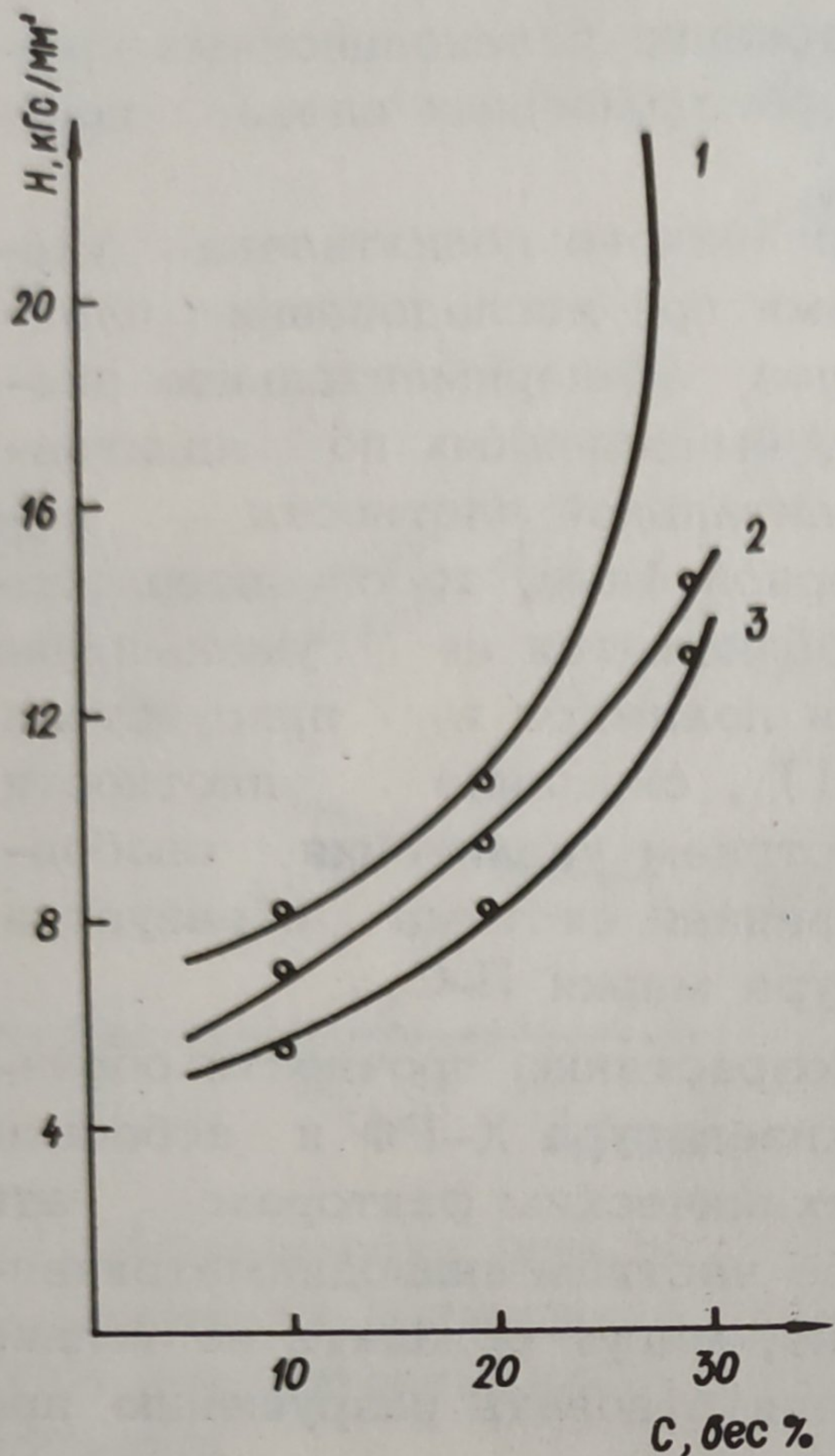


Рис. 3. Зависимость твердости полиэтилена от содержания наполнителей:  
 1-- кизельгура марки П-С<sub>2</sub>;  
 2-- кизельгура марки X-РФ.  
 3-- асбопыли.

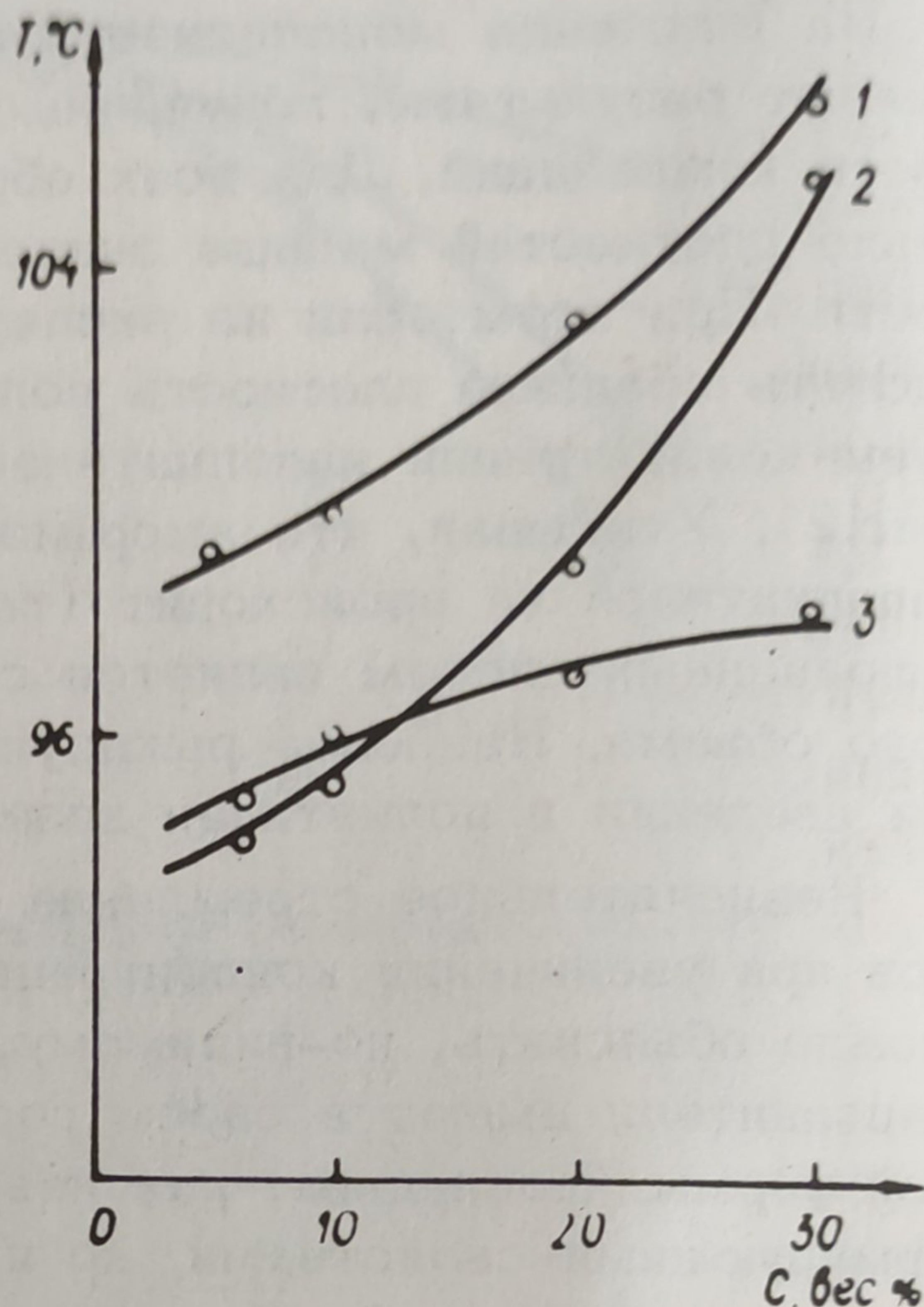


Рис. 4. Зависимость теплостойкости композиций полиэтилена от концентрации наполнителей:  
 1 -- асбопыли; 2-- кизельгура марки П-С<sub>2</sub>; 3-- кизельгура марки X-РФ.

деформации за счет сил трения, возникающих на границе раздела полимер - наполнитель. Кроме того, определенную роль в повышении прочности этих материалов может играть изменение структуры полимеров на поверхности наполнителей. С увеличением концентрации наполнителей толщина полимерных оболочек вокруг частиц настолько уменьшается, что между частицами наполнителя образуется полимерная пленка. Такой пленочный полимер, как известно, наиболее эффективно противодействует разрушению под влиянием растягивающих усилий. Поскольку граница раздела в наполненном полиэтилене вследствие малого размера частиц кизельгура X-РФ и асбопыли (2 - 5 мк) очень развита, возникновение непрерывной "зоны" пленочного полиме-



ра будет способствовать повышению прочности композиционного материала.

Данные по изучению твердости полиэтилена, содержащие различные концентрации наполнителей, приведены на рис. 3. По характеру влияния наполнителей на твердость композиций можно сделать вывод, что определяющими факторами в повышении этой характеристики являются твердость и прочность введенных частиц. Так, наибольшее значение твердости достигается при введении прочных частиц кизельгура марки П-С<sub>2</sub>, в то время как асбопыль, обладающая наименьшей абразивностью, увеличивает твердость лишь незначительно.

Изменение теплостойкости композиций с увеличением процентного содержания наполнителей показано на рис. 4. С увеличением концентрации наполнителей теплостойкость наполненного полиэтилена возрастает. При этом максимальный усиливающий эффект обеспечивает асбопыль. Для объяснения этой закономерности было исследовано влияние наполнителей на структурную упорядоченность полиэтилена, так как последняя во многом определяет термомеханические свойства полимерных композиций [7].

Рентгенографическое исследование образцов показало, что полиэтилен в процессе смешения сохраняет основные параметры кристаллической решетки. Рентгенограммы смесей имеют такие же четкие максимумы, как и исходный полиэтилен. Введение кизельгуров практически не влияет на упорядоченность полиэтилена (см. табл. 1). Для систем с асбопылью с увеличением концентрации наполнителя кристалличность образцов резко возрастает. Повышение степени кристалличности полимерной матрицы, очевидно, и является основной причиной более высокой теплостойкости композиций с асбопылью.

Как видно из табл. 1 размер кристаллитов при увеличении концентрации наполнителей до 30% возрастает на 15--20%. Рост размеров кристаллитов можно объяснить изменением условий кристаллизации полиэтилена в присутствии наполнителей. Известно [8], что кристаллизация при наличии твердой поверхности наполнителя начинается при более высокой температуре и происходит в условиях большей подвижности макромолекул. Это приводит к образованию крупных кристаллитов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Рахлин И.В., Кошкин Л.И. - "Пластмассы", 1973, №8,
2. Яковлев М.Ф., Дорф З.П. - "Пластмассы", 1973, № 6, 39.



3. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев, 1972, 240 - 246. 4. Hermans P.H., Weidinger A. - Makromolek. Chem., 1961, 44, 24. 5. Эдельман Л. И. - Наполнители для полимерных строительных материалов, 1969, 25, 33. 6. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. Киев, 1967. 7. Соломко В.П. - Мех.полимер., 1970, 6, 1031. 8. Гойхман А.Ш., Шут Н.И. и др. - ВМС ХЦ, 1971, 8, 1844.