

М.М. Ревяко, А.Н. Ионченков, Т.А. Николаева

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) относятся к термопластам, которые хорошо совмещаются с большинством минеральных порошкообразных наполнителей [1]. Введение дешевых минеральных наполнителей в СЭВА дает возможность получить композиционные материалы с широким и оригинальным спектром свойств, регулируемых химической природой используемого наполнителя, размерами и формой его частиц, а также содержанием винилацетатных (ВА) групп в базовом полимере [1].

В [3] показана возможность переработки некоторых наполненных композиций с содержанием мелкодисперсного наполнителя до 90% вес., что подтверждает перспективность применения наполненных систем на основе СЭВА.

Для исследования нами использовались СЭВА с 28,8% ВА и индексом расплава (ИР) 2,7 г/10 мин.

В качестве наполнителей в данной работе взяты мел, тальк и каолин с размерами частиц 5—20, 8—30, 5—14 мкм и плотностью 2,7; 3,0; 2,6 г/см³ соответственно. Выбор наполнителей определялся их низкой стоимостью, широкой распространенностью, высокой белизной. (Последнее сделало возможным окрашивать полимерную композицию практически в любой цвет).

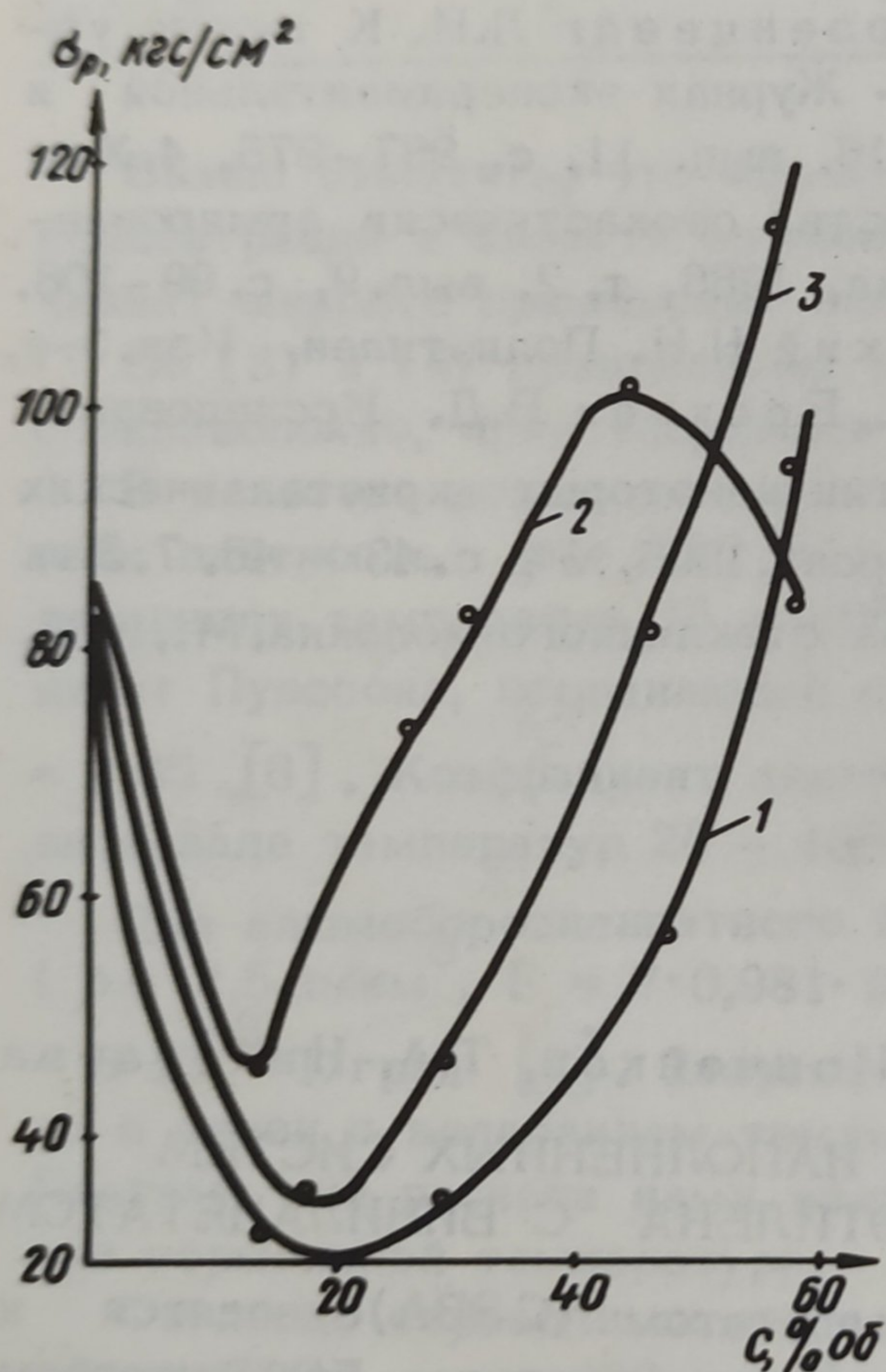


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p от концентрации наполнителя:

1 - мел, 2 - тальк, 3 - каолин.

Композиции СЭВА изучались в интервале концентраций наполнителей 10—61% об. Композиции готовили на вальцах при 90—110°С в течение 7—12 мин. Образцы прессовали при 110—150°С (в зависимости от индекса текучести расплава) и давлении 50 кг/см². Время выдержки под давлением 5 мин. Исследования проводили по стандартным методикам на стандартных образцах композиций.

Влияние наполнителей на свойства полимерных композиций возрастает по мере повышения степени дисперсности и перехода от квазисферической к анизодиаметрической форме частиц.

Показанная на рис. 1 зависимость реализует это положение в проявлении максимума разрушающего напряжения при растяжении σ_p для пластинчатого талька и более высоком значении σ_p для мелкодисперсного каолина. Проявление минимума прочностных свойств наполненного СЭВА можно объяснить суммарным снижением когезионных сил за счет экранирования их частицами наполнителя, равномерно распределенными в полимерной матрице.

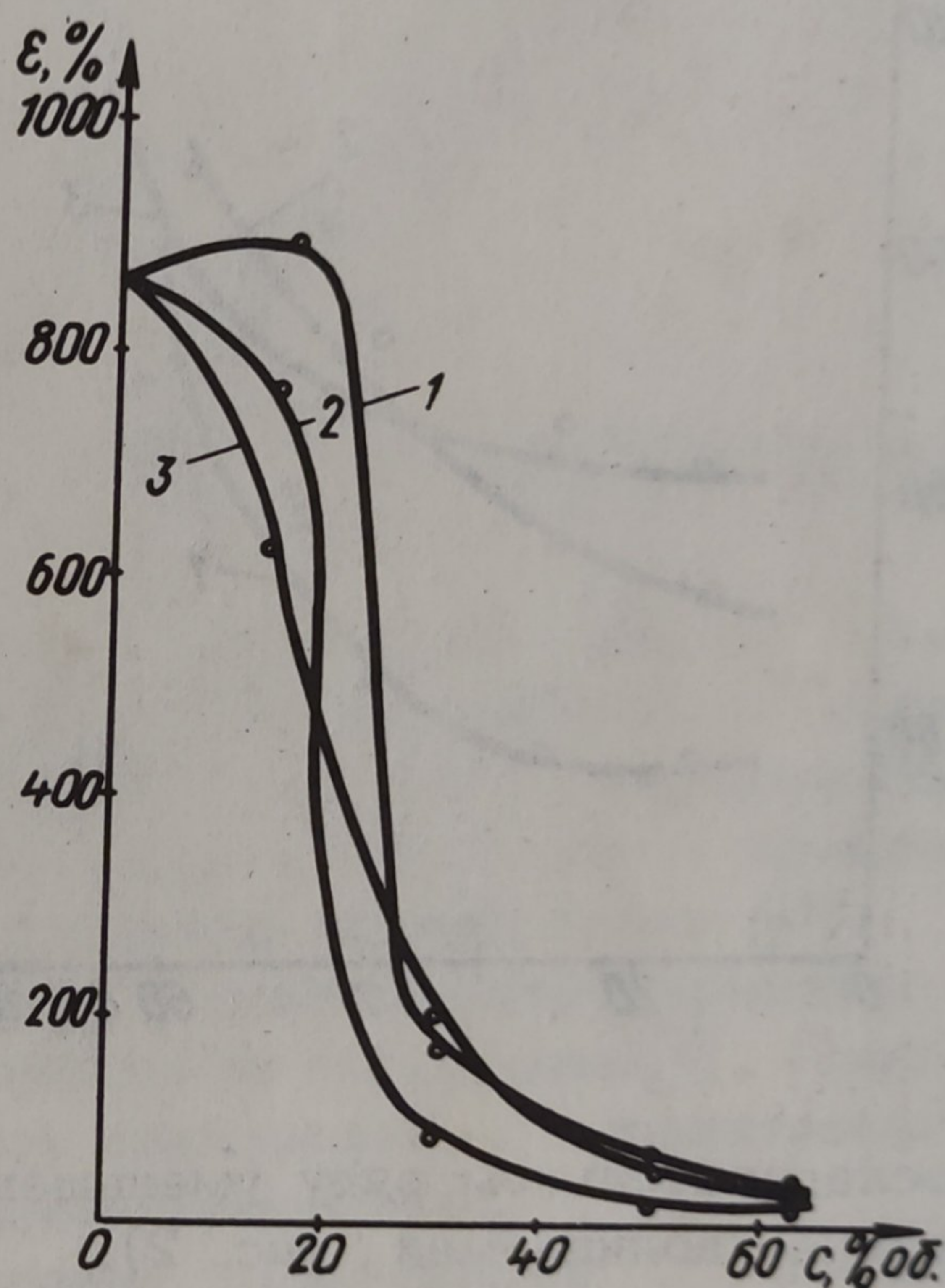


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при растяжении (ϵ) от концентрации наполнителя (обозначения см. на рис. 1).

С дальнейшим ростом концентрации наполнителя уменьшается среднее расстояние между частицами, основная часть полимера (по Ребиндеру) переходит в ориентированный (адсорбированный) слой на поверхности частиц, характеризуемый большой поверхностью раздела [2]. Работа, необходимая для преодоления этих сил, вносит дополнительный вклад в суммарную работу разрушения.

Упруго-эластические свойства наполненных систем СЭВА, характеризуемые относительным удлинением при растяжении (ϵ), заметно понижаются в области концентраций 15--30% в

Таблица 1. Зависимость морозостойкости композиций СЭВА от концентрации' наполнителя

| Наполнитель | Мел | | | | | Тальк | | | | Каолин | | | |
|---------------------|-----|------|-----|-----|-----|-------|-----|----|-----|--------|-----|----|-----|
| | - | 15,5 | 28 | 47 | 61 | 12 | 25 | 43 | 53 | 15,5 | 28 | 47 | 61 |
| Концентрация, % об. | | | | | | | | | | | | | |
| Морозостойкость, °С | -85 | -65 | -30 | -25 | +20 | -20 | -60 | 0 | +20 | -70 | -30 | 10 | +20 |

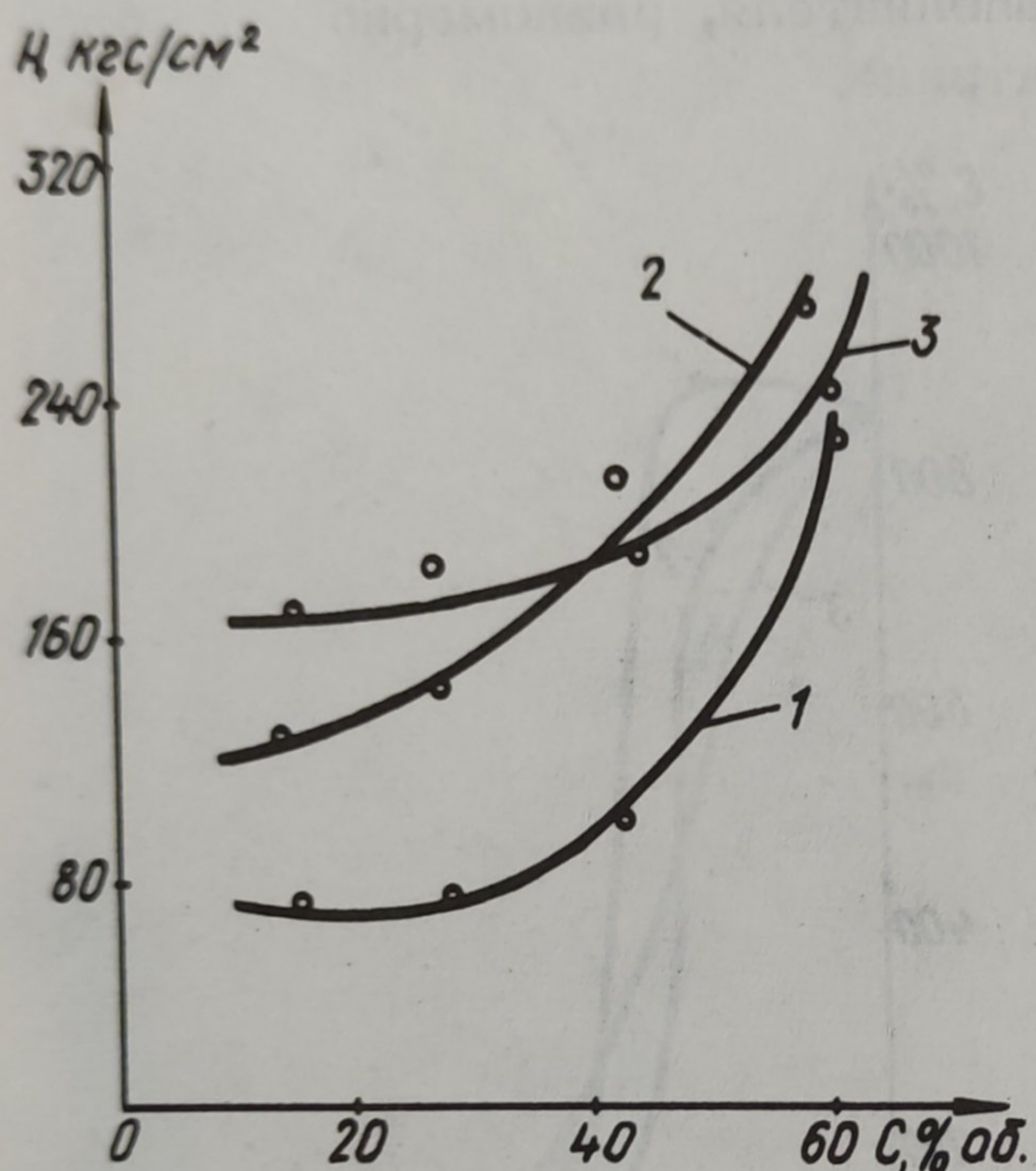


Рис. 3. Зависимость твердости (Н) от концентрации наполнителя (обозначения см. на рис. 1).

последовательном ряду уменьшения активности наполнителей: тальк--каолин--мел (рис. 2).

При наполнении полимера твердым наполнителем в результате стерических ограничений, создаваемых поверхностью наполнителя, а также взаимодействия полимера с этой поверхностью существенно снижают подвижность макромолекул в граничной фазе [2]. В области высокой концентрации наполнителя подобное приводит к значительной потере относительного удлинения при растяжении.

Введение наполнителя в СЭВА до 15% также снижает морозостойкость композиций в 1,1--1,2 раза. Сравнение этого показателя для различных наполнителей показывает, что при введении более мелкодисперсного мела в количестве до 47%

композиционный материал еще сохраняет свои эластические свойства (табл. 1).

Дальнейшее исследование физико-механических характеристик наполненных СЭВА (рис. 3) обнаружило повышение твердости композиции с ростом концентрации наполнителей.

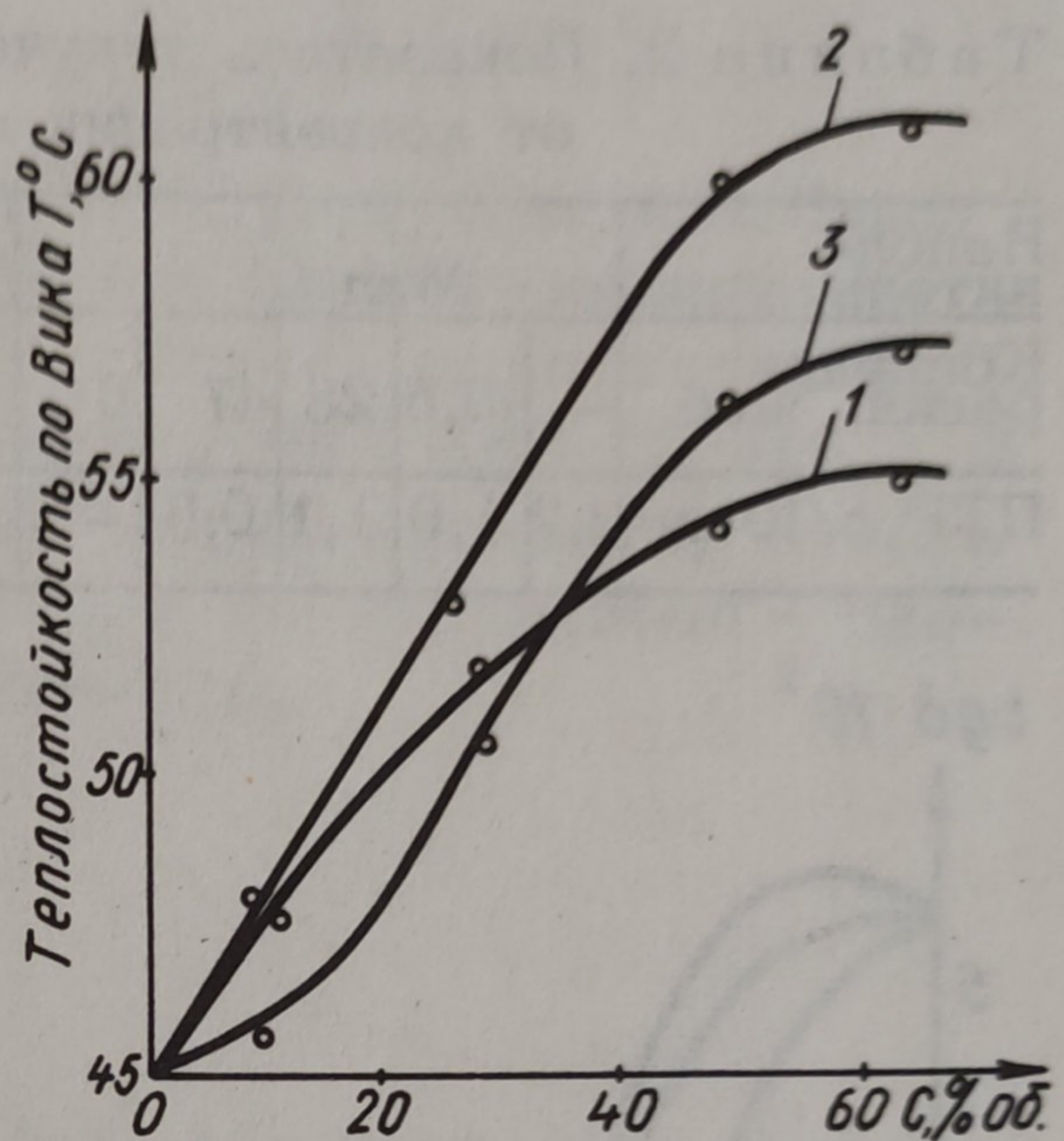


Рис. 4. Зависимость теплостойкости по Вика от содержания наполнителя (обозначения см. на рис. 1).

Учитывая обстоятельство, что твердость наполненных материалов в большой степени определяется плотностью и жесткостью наполнителя, для композиций с тальком наблюдается постепенное повышение твердости. Мел и каолин же заметно упрочняют систему лишь в области концентраций более 40%.

Известным способом повышения теплостойкости термопластов, например полиолефинов, является их наполнение [4]. Представленная на рис. 4 зависимость показывает значительное (на 30%) повышение теплостойкости композиций.

Как известно, текучесть расплава термопластов сложно изменяется в зависимости от внешних условий и внутренней структуры. В качестве параметра, выражающего текучесть расплава СЭВА, широко используют индекс расплава (ИР). Существенное изменение ИР композиции СЭВА с ростом концентрации наполнителя обусловлено не только влиянием его на структуру и свойства граничного слоя, но и взаимодействием частиц наполнителя между собой. Повышение степени наполнения приводит к агрегированию частиц наполнителя до образования непрерывной сетки за счет непосредственного контакта самих частиц или слияния адсорбционных слоев, их окружающих. В этом случае наблюдается резкое повышение

вязкости расплава материала, вплоть до полной потери текучести. Для наполненного СЭВА характерно монотонное повышение вязкости расплава с ростом концентраций наполнителя и полная потеря текучести расплава при концентрации более 47 об.% мела, талька и каолина (табл. 2).

Таблица 2. Показатель текучести расплава композиций ЭВА от концентрации наполнителя

| Наполнитель | Мел | | | | | Тальк | | | Каолин | | | |
|---------------|---------------------|------|-----|-----|----|-------|-----|-----|--------|-----|-----|----|
| | Концентрация, % об. | 15,5 | 28 | 47 | 61 | 12 | 25 | 43 | 15,5 | 28 | 47 | 61 |
| ПТР, г/10 мин | 2,7 | 1,6 | 1,1 | 0,6 | - | 1,5 | 1,4 | 0,2 | 2,0 | 1,8 | 1,0 | - |

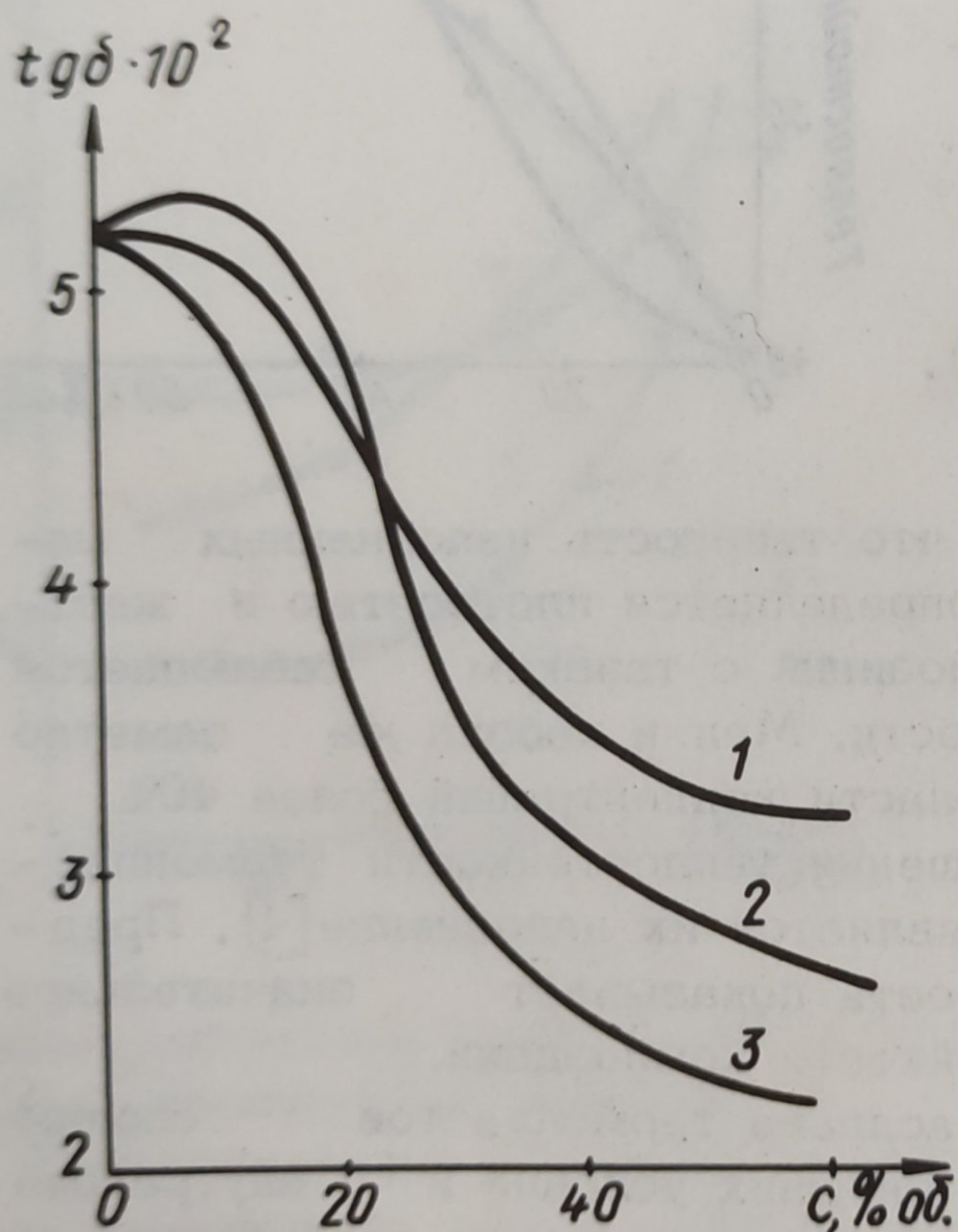


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) от концентрации наполнителя: (обозначения см. на рис. 1).

По данным [3], промежуточный слой, образующийся на поверхности наполнителя, по теплопроводности близок к связующему. Поэтому наполненная полимерная система может изменять свою теплопроводность за счет введенного наполнителя и в зависимости от его концентрации, степени дисперсности и гранулометрического состава принимать различные значения. Снижение доли сополимера в композиции способствует улучшению электроизоляционных свойств (рис. 5). Тангенс угла

диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) в области концентраций 40—60% постепенно стабилизируется, очевидно, за счет контактирующих между собой частиц наполнителя и закономерно снижается в ряду электропроводности (E) наполнителей: мела — каолина — талька.

Л и т е р а т у р а

1. Палей И.В., Ионченков А.Н., Колошак А.Н. Наполненные композиции на основе сополимеров этиленвинилацетат. — "Пластические массы", 1975, 1, с. 55—57.
2. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, 1967. с. 214.
3. Santhamon R. — Journal "Indian plastics review" 1972, 1, 75—79.
4. Ulrich D. Kunststoff - "Berater", 1971, 16, 9, p. 808—810.