

В.В. Яценко, М.М. Ревяко, канд.техн.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Структурирование полиэтилена является весьма важным и перспективным методом модификации его свойств, позволяющим значительно расширить область использования полимера. Сочетание процессов структурирования и наполнения позволяет одновременно с улучшением свойств полиэтилена, определяющихся сшивкой, снизить полимероемкость и придать материалу ряд новых свойств [1]. При этом в полимер возможно вводить значительно большие количества наполнителя, чем в несшитый полиэтилен [2].

В настоящей работе изучалось влияние наполнителей на процесс структурирования и свойства полученных композиций. В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокой плотности, наполнители — угольная пыль, древесная мука, модифицированный высокодисперсный и немодифицированный кероген-70. Сшивающим агентом явилась перекись дикумила, содержание которой в композиции составляло 5 вес.% от веса полимера. Образцы изготавливались методом прессования при температуре $175 \pm 5^\circ\text{C}$, давлении 300 кг/см^2 и времени выдержки 2 мин/мм с предварительным перемешиванием компонентов (при температуре $140 \pm 5^\circ\text{C}$) на лабораторных вальцах.

Изучаемые наполнители представляют органические гетероатомные, полифункциональные соединения сложного строения.

Влияние наполнения на процесс структурирования оценивалось исходя из данных золь-гель-анализа. Содержание нерастворимой гель-фракции определялось кипячением навески образца полимера в пара-ксилоле в течение 7 ч. Результаты анализа представлены на рис. 1. Полученные зависимости содержания гель-фракции от количества наполнителя свидетельствуют о том, что последний оказывает существенное влияние на процесс структурирования. При наполнении полиэтилена керогеном содержание гель-фракции снижается с увеличением содержания наполнителя. Введение в композицию древесной муки или угольной пыли приводит к увеличению содержания гель-фракции.

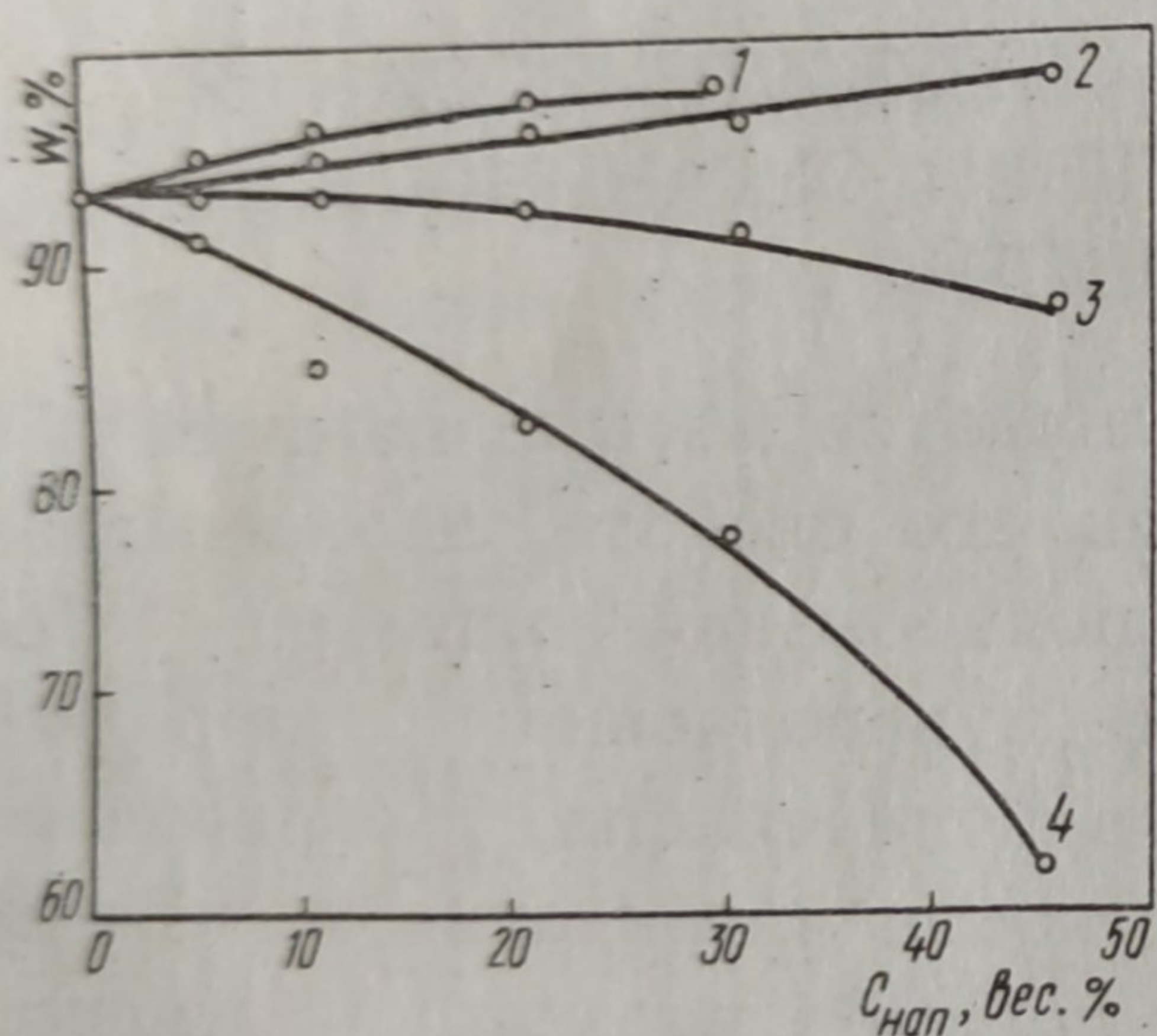


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от природы и количества наполнителя: 1 — древесная мука; 2 — угольная пыль; 3 — высокодисперсный кероген-70; 4 — кероген-70.

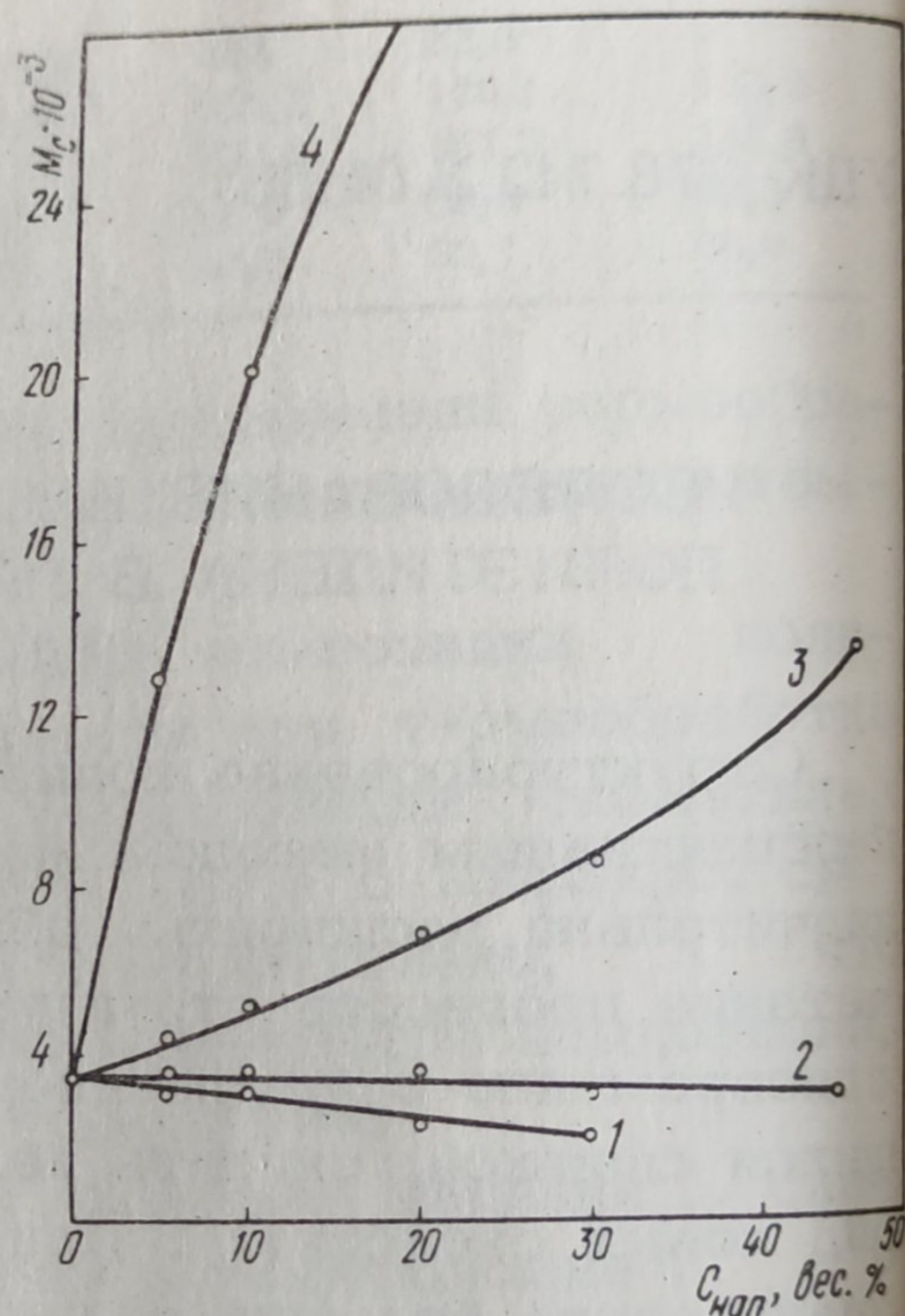


Рис. 2. Зависимость параметра M_c от содержания наполнителя. Обозначения см. на рис. 1.

На основании закономерностей теории высокоэластичности рассчитывали структурный параметр, характеризующий плотность вулканизационной сетки полимера [4]. В качестве такого параметра была выбрана величина среднего молекулярного веса отрезка цепи, заключенного между двумя узлами сетки M_c . M_c рассчитывали по уравнению Флори-Ренера [4] на основании данных равновесного набухания. Набухание образцов, из которых предварительно была удалена растворимая часть, осуществлялось в набухometroх при температуре 120°C в пара-ксилоле. Зависимость M_c от природы и количества наполнителя

отражена в рис. 2. Данные рисунка показывают, что при наполнении системы керогеном густота сетки ниже, чем для ненаполненного полимера, т.е. наполнитель препятствует образованию трехмерной сетки полимера. В присутствии угольной пыли или древесной муки величина M_c с увеличением содержания наполнителя снижается, т.е. увеличивается кажущаяся частота вулканизационной сетки. Следовательно, при введении наполнителя образуются не только связи полимер—полимер, но

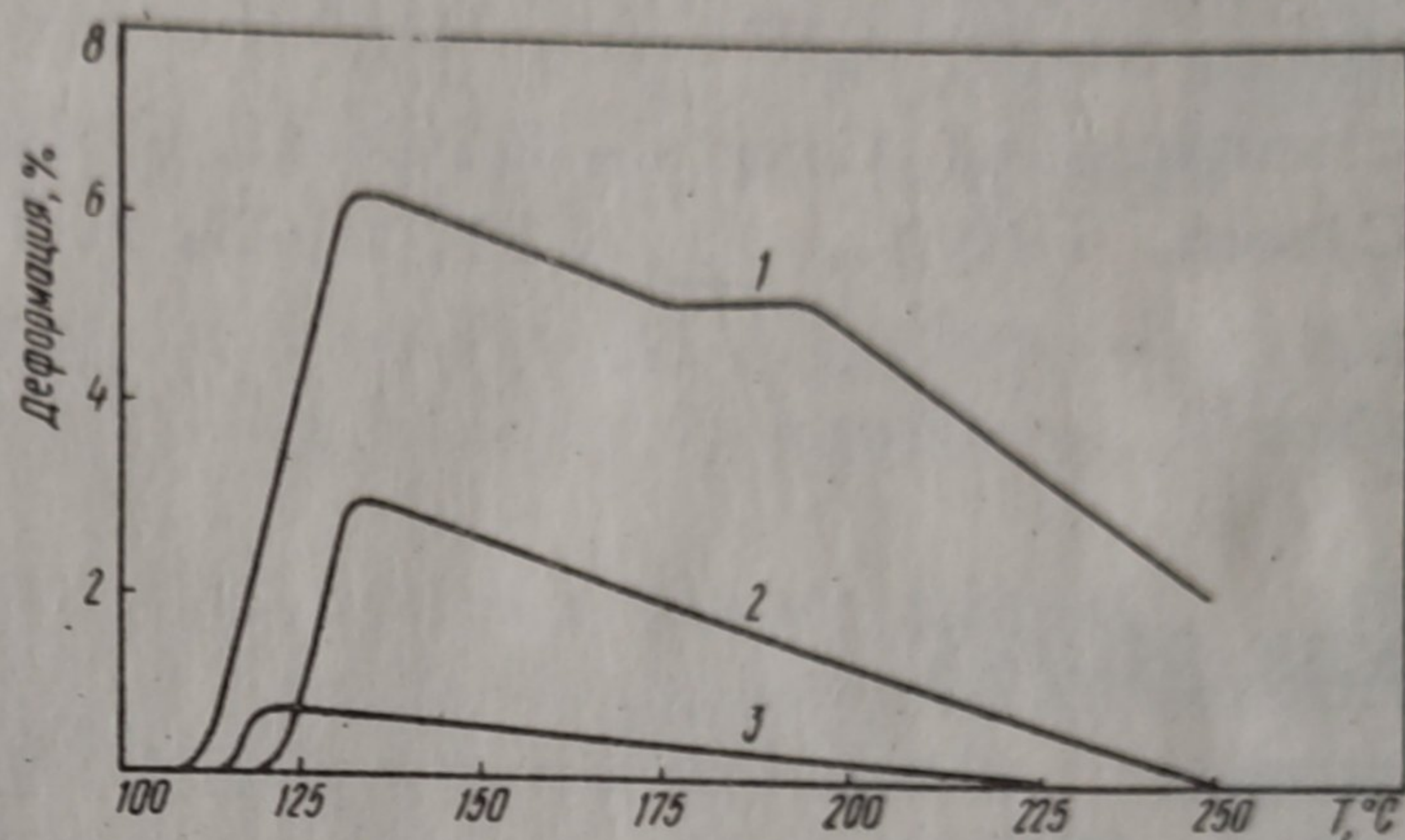


Рис. 3. Термомеханические кривые наполненного углем вулканизированного полиэтилена: 1 — 10%; 2 — 20%; 3 — 30% угольной пыли.

и сцепления полимер—наполнитель [1]. Трудно определить природу этих сцеплений, однако совершенно очевидно, что они достаточно прочные, чтобы не разрушиться при набухании.

В работе [3] было показано, что величина деформации ненаполненных полимеров зависит от содержания гель-фракции. На рис. 3 представлены термомеханические кривые для композиций структурированного полиэтилена, наполненного угольной пылью. Термомеханические кривые представляют собой характерные для сшитых полимеров зависимости, лишенные участка вязкого течения. Величина деформации уменьшается с увеличением содержания наполнителя, что связано как с увеличением густоты сетки, так и с изменением физических свойств, обусловленных введением наполнителя.

В ы в о д ы

1. Введение органических наполнителей оказывает влияние на процесс структурирования полиэтилена.

2. Органические наполнители, имеющие сложное строение молекул и обладающие различными функциональными группами на поверхности, могут регулировать процесс структурирования, принимая участие в образовании поперечных связей.

3. При структурировании увеличивается кажущаяся плотность полимерной сетки и снижается величина деформации полимера при его нагревании.

Л и т е р а т у р а

1. Усиление эластомеров. Под.ред. Дж. Крауса. М., 1968,
2. Композиционные материалы на основе сшивающихся полиолефинов. (Обзор отечественной и зарубежной литературы). Обзорная информация. Серия "Полимеризационные пластмассы". М., 1976, с. 9.
3. Романова Л.В. и др. Влияние антиоксидантов на перекисную вулканизацию полиэтилена и тепловое старение полученных вулканизатов. - "Пластические массы", 1971, №9, с. 34-37.
4. Flory P., Renher J. Statistical Mechanics of Cross-Zinked Polymer Networks. - J. Chem. Phys., 11, N11, 1943, p. 512-526.