

УДК 678.7-036.742:678.019.391

Л. А. Ленартович, аспирант (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); В. В. Яценко, доцент (БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ

В публикации основное внимание уделено исследованию устойчивости полимерных композиционных материалов к воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха. Изучены изменения деформационно-прочностных свойств наполненных композиций ПЭ, подверженных длительному воздействию повышенной температуры. В данной работе были использованы дисперсные наполнители неорганической природы: омиакарб и тальк, которые обладают хорошей совместимостью с полимерами. В статье описана эффективность действия Irganox 1010 и Sandostab P-EPQ в композициях, содержащих различные наполнители.

The publication focuses on the study of stability polymeric composite materials to influence of the raised temperature in presence of oxygen of the air. The particular stress in the work is put on the study of change deformation-strength properties of filled polyethylene's compositions during the impact of high temperature. In this work were used dispersible fillers of inorganic nature – omyacarb and talc, which have a good compatibility with polymers. The article shows the effectiveness of the action Irganox 1010 and Sandostab P-EPQ in compositions with different fillers.

Введение. В настоящее время во всех отраслях промышленности находят широкое применение полимерные композиционные материалы, сочетающие ценные свойства нескольких компонентов [1]. При переработке, хранении и эксплуатации наполненные полимерные материалы подвергаются старению, значительно изменяя свои свойства. Поэтому огромное значение имеет проблема стабилизации структуры и свойств полимеров [2].

Процессы старения инициируются различными внешними факторами (тепло, механические нагрузки, окислители, различные виды излучений), действующими во многих случаях одновременно, а также развиваются в результате релаксационных процессов, приводящих к перестройке надмолекулярной структуры полимера. Химические превращения в полимерах при переработке их в изделия в условиях повышенных температур происходят в основном за счет процессов термоокислительной и механохимической деструкции, а при хранении и эксплуатации изделий – за счет действия окислителей, агрессивных сред, ионизирующих излучений [3].

Возможны разные направления стабилизирующего воздействия: замедление реакций деструкции, нейтрализация агрессивных продуктов разложения, направленное влияние на механизм деструкции с целью уменьшения выхода нежелательных продуктов. Принципиально стабилизацию полимеров можно осуществить двумя способами: введением специальных добавок – стабилизаторов и модификацией физическими и химическими методами. Наиболее распространена стабилизация путем введения стабилизаторов, небольшое количество которых тормозит деструкцию полимера [4].

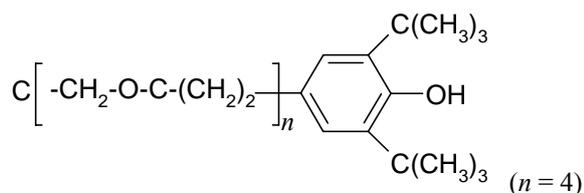
Вопросы стабилизации наполненных полимеров изучены недостаточно. В литературе в основном описывается влияние небольших количеств

наполнителей на процессы окисления полимеров [5]. Недостаточно информации содержится по вопросам совместного действия наполнителей и стабилизаторов в процессах старения полимеров. Важным направлением является изучение эффективности действия стабилизаторов различной химической природы в наполненном и ненаполненном полимере, изучение возможности синергетического действия стабилизатора и наполнителя, приводящего к замедлению процессов старения композиционных материалов по сравнению с чистым полимером. Также представляет интерес эффективность действия стабилизаторов одного класса в композициях, содержащих различные по своей природе наполнители.

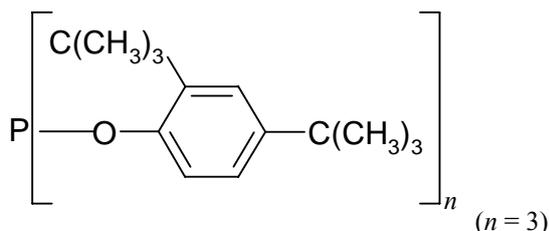
Основная часть. Целью данной работы являлось изучение эффективности действия стабилизаторов различных классов в наполненных композициях ПЭ. Объектами исследования выступали композиции, содержащие наполнители омиакарб и тальк. Омиакарб – карбонат кальция, полученный из мелкодисперсного мрамора высокого природного качества, в низкоабразивной форме (микронизированной) – эффективная замена аморфному мелу, в том числе по увеличенной белизне, свето- и атмосферостойкости, пониженной потребности в связующем, улучшенным прочностным параметрам [6].

Тальк благодаря пластинчатой форме придает повышенную жесткость по сравнению с мелом, повышает стойкость к ударным нагрузкам, низкая твердость снижает абразивный износ.

В работе использованы следующие промышленные стабилизаторы Irganox 1010 и Sandostab P-EPQ. Irganox 1010 – стабилизатор фенольного типа (Ciba), наиболее эффективный стабилизатор при ускоренном термостарении пленок в термошкафу [7].



Sandostab P-EPQ – фосфорсодержащий стабилизатор – взаимодействует с гидроперекисями, образуя малоактивные радикалы. Эффективен в полиолефинах [8].



Смешение полимера с наполнителями осуществлялось методом вальцевания в соответствии с [9]. Технологические параметры вальцевания были постоянны для всех композиций и обеспечивали получение гомогенизированной массы. Из полученного вальцованного материала прессовались пленки толщиной 120 мкм. Из пленок вырезались стандартные образцы для испытаний на разрывной машине РМИ-60. В соответствии с ГОСТ 11262-80 определялись 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.

Для прогноза совместимости стабилизатора с полиэтиленом использовался параметр растворимости Гильдебранда δ [10]. Показателем совместимости полимера и стабилизатора, согласно расчетам, является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает неравенство: $(\delta_p - \delta_n) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$. В таблице представлены результаты расчета параметра растворимости.

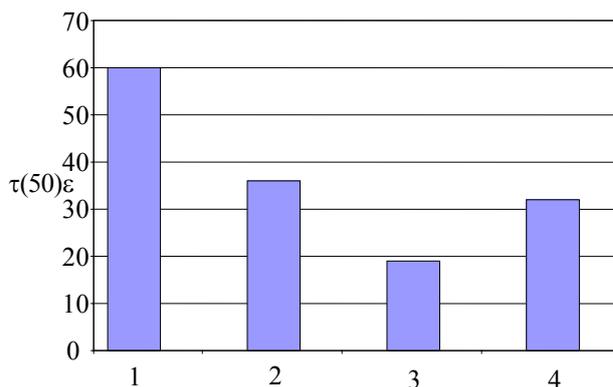
Значения параметра растворимости Гильдебранда

Вещество	$\delta, \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$
ПЭ	16,2
Irganox 1010	18,9
Sandostab P-EPQ	18,2

Таким образом, можно предположить хорошую совместимость используемого стабилизатора с полимером.

Для количественной оценки интенсивности теплового старения композиций было выбрано время до 50%-ной потери относительного удлинения при разрыве. На рис. 1 представлены результаты, полученные для композиций ПЭ, содержащих омиакарб. Из рис. видно, что интен-

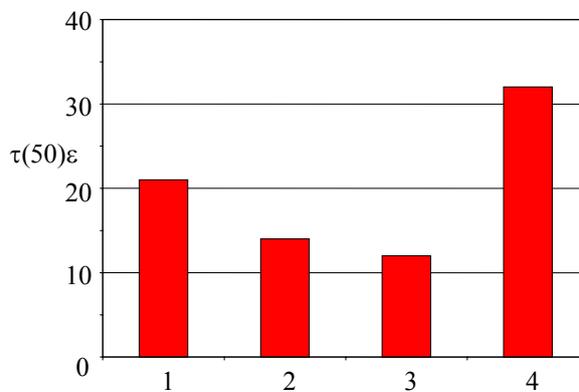
сивность старения наполненных композиций возрастает с увеличением содержания наполнителя. При содержании наполнителя 10 мас. % 50%-ная потеря относительного удлинения происходит после 60 ч старения в термокафу, при увеличении содержания наполнителя до 30 мас. % время 50%-ной потери свойств сокращается до 19 ч. При содержании наполнителя в количестве 10 мас. % наблюдается видимый стабилизирующий эффект, т. к. старение ненаполненного ПЭ происходит более интенсивно.



1 – ПЭ + омиакарб 10%; 2 – ПЭ + ом. 20%; 3 – ПЭ + ом. 30%; 4 – ПЭ

Рис. 1. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих омиакарб, после старения при температуре 90°C

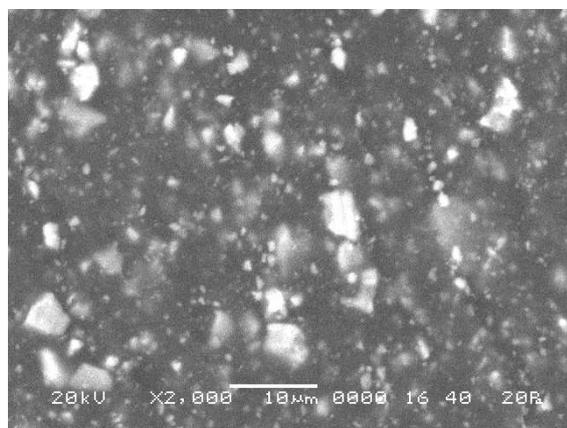
На рис. 2 представлены результаты по определению изменения относительного удлинения при разрыве в результате теплового старения для композиций ПЭ, содержащих тальк. Из рис. 2 видно, что старение тальконаполненных композиций происходит более интенсивно, чем ненаполненного ПЭ и композиций, содержащих омиакарб. При введении 10 мас. % талька время 50%-ной потери свойств составляет 21 ч, т. е. практически в три раза меньше, чем для композиций, содержащих омиакарб.



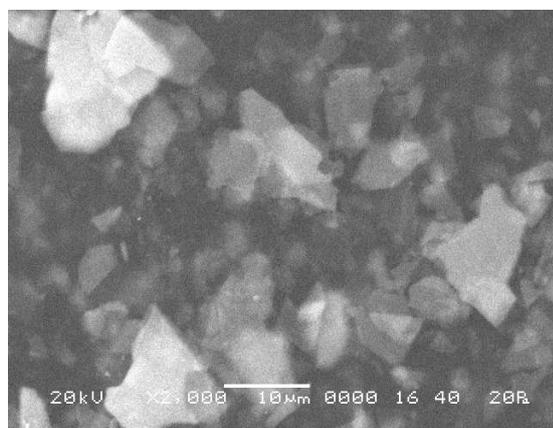
1 – ПЭ + тальк 10%; 2 – ПЭ + т. 20%; 3 – ПЭ + т. 30%; 4 – ПЭ

Рис. 2. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих тальк, после старения при температуре 90°C

На рис. 3 представлены микрофотографии исследуемых композиций, на которых отчетливо видно распределение частиц наполнителей в полимере, а также их размер.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии ПЭ, содержащего наполнители: а – омиакарб; б – тальк

Из рис. видно, что частицы талька имеют неправильную форму, размер частиц в несколько раз превышает частицы омиакарба.

Возможно различное действие наполнителей в процессе теплового старения объясняется их влиянием на формирование надмолекулярных структур полиэтилена. Омиакарб, как наиболее мелкодисперсный наполнитель, способствует созданию однородных мелкосферолитных структур. Мелкосферолитная структура наиболее устойчива к термостарению, т. к. ее деструкция происходит в основном вследствие постепенной аморфизации, а не растрескивания сферолитов. Крупносферолитные образования способствуют появлению в материале локальных перенапряжений, приводящих к интенсивному развитию микротрещин, которое активируется окислением полимера.

На рис. 4 представлены полученные результаты для наполненных композиций (наполни-

тель – омиакарб), содержащих стабилизаторы Sandostab P-EPQ и Irganox 1010.

Из рис. видно, что при содержании наполнителя 10 мас. % и 20 мас. % введение стабилизаторов приводит к значительному повышению термоокислительной стойкости композиций. Для композиций, содержащих Irganox 1010, 50%-ная потеря свойств происходит через более длительное время, чем для Sandostab P-EPQ, однако в композициях, содержащих 30 мас. % наполнителя, стабилизирующий эффект выражен слабо. Стабилизатор Sandostab P-EPQ эффективно действует при содержании наполнителя 10, 20 и 30 мас. %. Таким образом, Sandostab P-EPQ может быть использован для стабилизации свойств композиций, содержащих большое количество наполнителя.

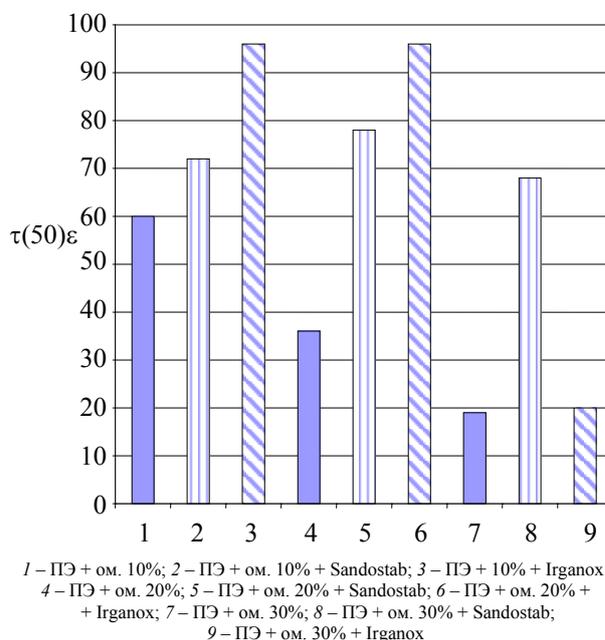


Рис. 4. Время до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих омиакарб

На рис. 5 представлены результаты по определению времени до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих тальк. Из полученных данных видно, что введение стабилизаторов приводит к значительному повышению устойчивости наполненных композиций к старению. Irganox 1010 оказывает стабилизирующий эффект при содержании наполнителя 10 и 20 мас. %. При содержании наполнителя 30 мас. % введение Irganox 1010 не приводит к сохранению деформационных свойств. Sandostab оказывает выраженное стабилизирующее действие при содержании наполнителя 10, 20 и 30 мас. %. При содержании наполнителя 10 мас. % введение стабилизаторов приводит к повышению термоокислительной стойкости в 5,2 (Irganox 1010) и 6 (Sandostab P-EPQ) раз. При

содержании наполнителя 30 мас. % стабилизирующее действие оказывает Sandostab P-EPQ, увеличивая время 50%-ной потери относительного удлинения с 12 до 35 ч.

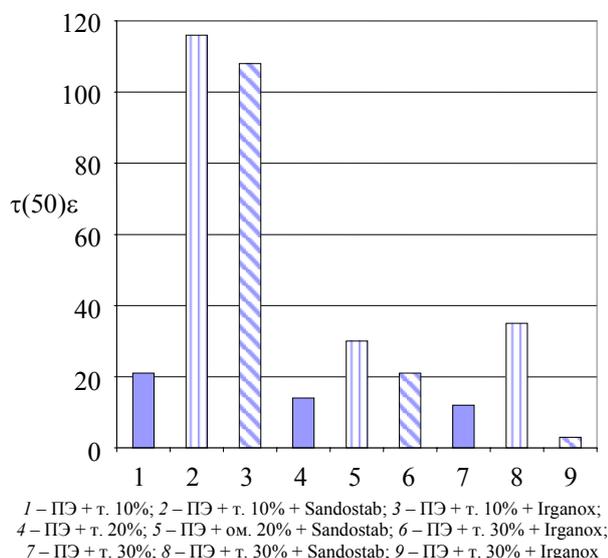


Рис. 5. Время до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих тальк

Возможно, тот факт, что фосфорсодержащий стабилизатор оказывает более выраженное стабилизирующее действие при повышенном содержании наполнителя связан со способностью фосфорсодержащих соединений выступать в качестве модификаторов, уменьшая отслаивание наполнителя при большой его концентрации, способствуя лучшему взаимодействию матрицы и наполнителя.

Заключение. В работе было изучено влияние введения наполнителей в полимер на стойкость к воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха. Исследования показали, что композиции, содержащие омиакарб, более устойчивы к воздействию температуры. Введение в полимер наполнителя в количестве 10 мас. % приводит к выраженному стабилизирующему эффекту. Введение стабилизаторов в композиции, содержащие омиакарб в количестве 10 и 20 мас. %, показало эффективность использования Irganox 1010. При увеличении содержания омиакарба до 30 мас. % и в композициях, содержащих тальк, более эф-

фективно проявляет себя фосфорсодержащий Sandostab P-EPQ.

Таким образом, необходимо учитывать влияние природы наполнителя, его количества, структуры поверхности, размера частиц, возможности взаимодействия наполнителя и стабилизатора при разработке наполненных стабилизированных композиций.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под общ. ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Структура и свойства композиций на основе полиэтилена, наполненных каолином / И. М. Абрамова [и др.] // Пластические массы. – 1987. – № 6. – С. 17–19.
3. Основы технологии переработки пластмасс: учеб. для вузов / С. В. Власов [и др.]. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
4. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
5. Соломко, В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В. П. Соломко. – К.: Наук. думка, 1980. – 264 с.
6. Быков, Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярев // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 32–36.
7. Промышленные стабилизаторы для пластических масс на основе 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты / Ф. М. Егидис [и др.] // Пластические массы. – 1992. – № 2. – С. 30–37.
8. Шаов, А. Х. Органические производные пентавалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов / А. Х. Шаов, Э. Х. Кодзокова // Пластические массы. – 2005. – № 3. – С. 33–39.
9. 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.
10. Аскадский, А. А. Компьютерное моделирование полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

Поступила 26.03.2010