

Л. А. Попова, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
В. В. Яценко, доцент

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТАБИЛИЗАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА

The main purpose of the given work is 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 long impact of high temperature. In this work were used dispersible fillers of inorganic nature – chalk Omyacarb 2-UR and talc Fintalk 2-UR, which have a good compatibility with polymers. As a result of negative action of the raised temperature thermal-oxidative degradation and (or) structuring take place in polymer. Change the molecular structure brings about changes to performance attributes of the polymeric material: gets lost resilience, increases harshness and fragility, falls mechanical toughness, changes the color, smooth surface becomes rough. For deceleration of the destructive processes on the stage of preparation was entered substance, promoting of preservation the initial properties of compositions – Irganox 1010. The article shows the effectiveness of the action Irganox 1010 in compositions with different fillers.

Введение. В настоящее время мировой выпуск полимерных композиционных материалов (ПКМ) составляет не более 10% от общего выпуска полимеров, значительная часть композитов – наполненные пластмассы – содержит мелкодисперсные или коротковолокнистые наполнители. В последнее время широкое применение нашли композиты на основе термореактивных и термопластичных связующих, содержащие порошкообразные и коротковолокнистые наполнители в количестве 20–40 мас. %. Из них изготавливают разнообразные детали для электротехники, транспорта, строительства [1]. Поэтому интерес к разработке наполненных полимерных композитов постоянно возрастает.

В результате наполнения полимеров получают материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы. Прежде всего, наполнитель вводится с целью упрочнения матрицы, механизм которого зависит от типа наполнителя (дисперсный, волокнистый, тканый), их собственных свойств и химической природы поверхности. Под воздействием наполнителя происходят также изменения термических, электрических, теплофизических, фракционных и других свойств материала.

Важнейшим фактором, определяющим свойства наполненных и армированных полимеров, является их адгезия к поверхности твердого тела. Достаточно сильное взаимодействие на межфазной границе полимер – твердое тело – основное условие усиления полимеров при введении в них наполнителя. Адсорбционные явления на межфазных границах приводят к тому, что на них образуется адсорбционный слой, отличающийся по своим физико-химическим характеристикам от материала в объеме. Образование межфазных адсорбционных слоев является фактором, определяющим адгезию полимера к поверхности.

Учитывая особенности структуры наполненных полимеров, необходима более тщательная

проработка рецептур композитов. Однако вопросы стабилизации наполненных композиций термопластов в литературе освещены недостаточно. Поэтому цель данной работы – изучение стабилизационной устойчивости наполненных композиций полиэтилена (ПЭ) в условиях воздействия агрессивных факторов окружающей среды – повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха.

Основная часть. Вызывало интерес изучение изменения деформационно-прочностных свойств наполненных композиций ПЭ, подверженных воздействию повышенной температуры. Наиболее распространенным видом наполнителей в полимерных композиционных материалах являются дисперсные наполнители. В данной работе были использованы дисперсные наполнители неорганической природы: мел марки Omyacarb 2-UR и тальк марки Fintalk 2-UR, которые обладают хорошей совместимостью с полиолефинами.

Карбонат кальция – один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур. Тальк представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета с пластинчатыми частицами различного размера. Благодаря пластинчатой форме частиц тальк придает наполненным материалам повышенную жесткость.

Смешение полимера с наполнителями осуществлялось методом вальцевания в соответствии с [2]. 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.

Исследуемые композиции в условиях экспозиции в термошкафу подвергались воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха, что приводит к термоокислительной деструкции и (или) структурированию. Изменение молекулярной структуры вызывает изменения в эксплуатационных свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой, а иногда в ней появляется налет порошкообразного вещества. Промышленным путем защиты полимеров от старения, стабилизации свойств изделий из них является введение в полимеры малых добавок низкомолекулярных веществ – стабилизаторов. Для замедления процессов деструкции в исследуемые композиции на стадии их приготовления вводилось вещество Irganox 1010, способствующее сохранению исходных свойств композиций [3].

Стабилизатор добавлялся в интервале концентраций 0,1–1,0 мас. %. Из литературных источников известно, что введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах (до 10 мас. %) способствует сохранению или даже некоторому повышению прочности полимерного материала. Известно также, что мел в количестве до 20 мас. % вводят в полиолефины, в частности полипропилен, применяемый для производства пластмассовой мебели [4]. Поэтому в данной работе использовались полимерные композиции, степень наполнения которых составляла 20 мас. %.

Для прогноза совместимости стабилизатора с полиэтиленом применялся параметр раствори-

мости Гильдебранда δ [5]. Показателем совместимости полимера и стабилизатора, согласно расчетам, является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает неравенство: $(\delta_p - \delta_n) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$. Ниже представлены результаты расчета параметра Гильдебранда: стабилизатор Irganox 1010 – $16,9 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$, ПЭ – $17,7 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$. Таким образом, можно предположить хорошую совместимость используемого стабилизатора с полимером.

Исследования по изучению теплового старения композиций, наполненных тальком и мелом, проводились на образцах, не содержащих стабилизатор, для определения интенсивности негативного воздействия повышенной температуры. Также выполнялись исследования на наполненных стабилизированных образцах для изучения стабилизирующего действия вводимой добавки и целесообразности использования стабилизаторов в наполненных композитах. Деформационно-прочностные характеристики композиций ПЭ, наполненных мелом, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что значения относительного удлинения для ПЭ и ПЭ, содержащего мел, значительно отличаются. Наполнитель как один из компонентов играет ведущую роль в формировании основных характеристик ПКМ в первую очередь прочностных. Одним из существенных факторов его влияния на свойства ПКМ является формирование переходного слоя, в котором макромолекулы полимера частично утрачивают сегментальную подвижность в результате сорбции на поверхности наполнителя. Это вызывает уменьшение значений относительного удлинения при разрыве.

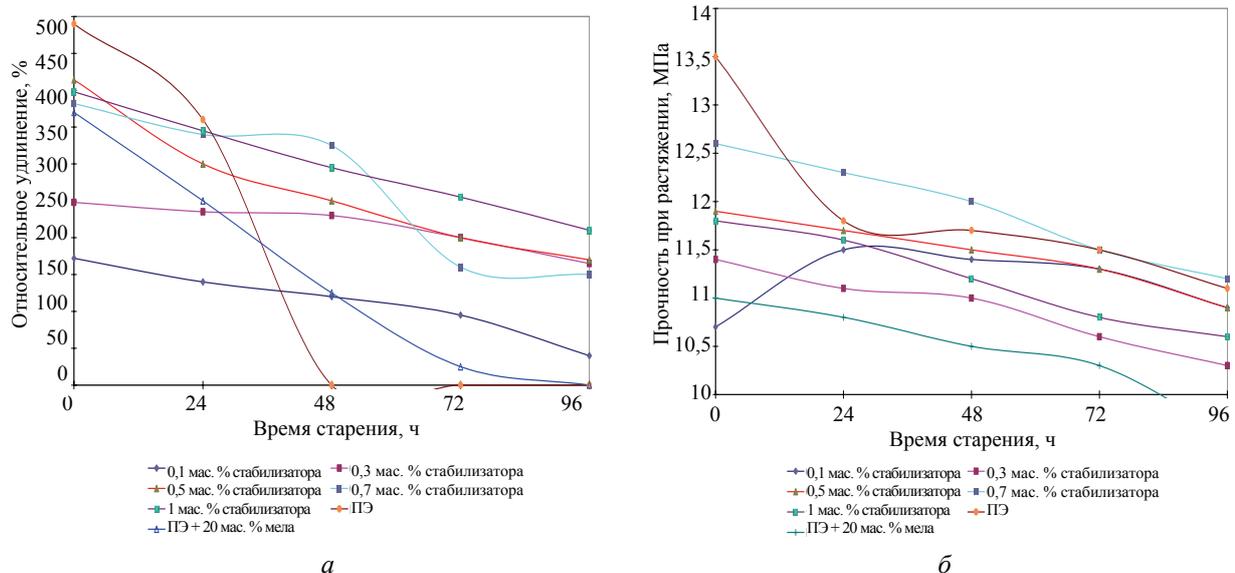


Рис. 1. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих мел, после старения при температуре 90°C:

а – относительного удлинения при разрыве; *б* – прочности при растяжении

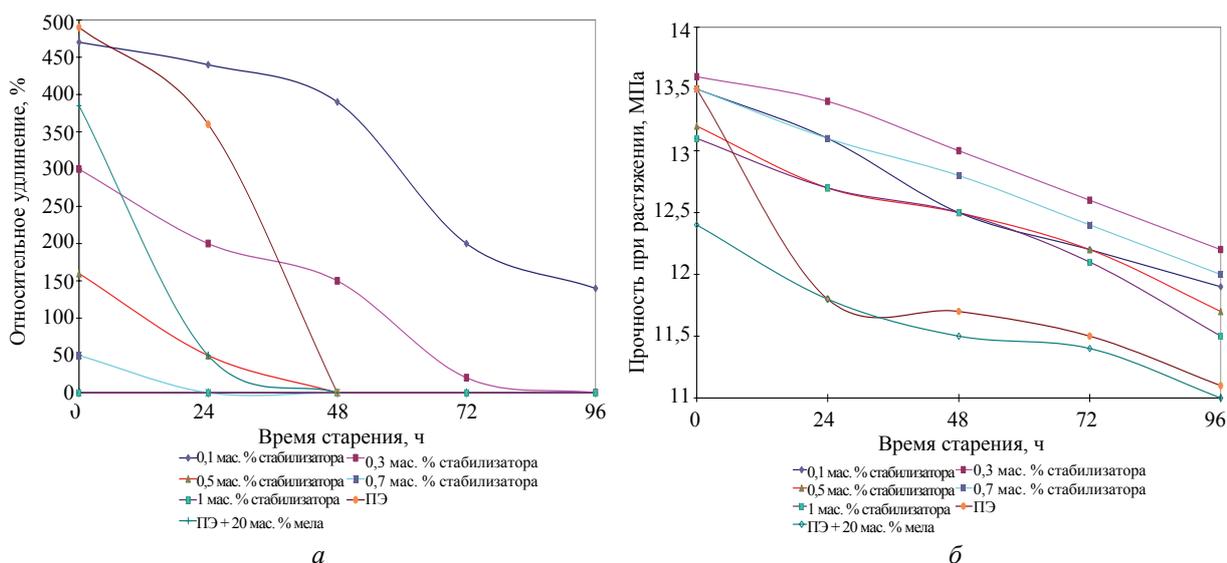


Рис. 2. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих тальк, после старения при температуре 90°C:
 а – относительного удлинения при разрыве; б – прочности при растяжении

Из представленных данных видно, что ПЭ, не содержащий наполнитель, сильно подвержен термоокислительной деструкции или сшиванию, так как оба эти процесса приводят к потере деформационных свойств. При деструкции происходит разрыв макромолекул. Структурирование вызывает образование частично сшитого материала, сегменты макромолекулы теряют способность подвижности, уменьшается гибкость макромолекулы. Таким образом, протекающие в полимере процессы деструкции и частичного сшивания приводят к падению деформационных свойств полимера уже после 48 ч старения.

В случае старения композиций ПЭ, содержащих наполнитель мел, 50%-ная потеря свойств происходит после 38 ч старения. Это говорит о необходимости стабилизации таких композиций. В случае введения стабилизирующей добавки отмечается сохранение деформационных свойств даже после 96 ч старения. Наибольший стабилизирующий эффект достигается при введении стабилизатора в количестве 0,7 мас. %.

Значения прочности при растяжении для ненаполненного ПЭ превышают этот показатель для ПЭ, содержащего мел. Мел обладает низкой твердостью и не относится к усиливающим наполнителям. Дисперсные частицы непосредственного влияния на прочность композита не оказывают. Вклад частиц в формирование прочностных свойств композита определяется физико-химическими процессами на поверхности раздела полимер – наполнитель (смачивание, адгезия) и формированием переходного слоя, его толщиной и подвижностью полимерных цепей в нем [1]. При использовании стабилизатора происходит сохранение

прочности при растяжении даже после 96 ч старения.

Рассмотрим теперь деформационно-прочностные характеристики композиций ПЭ, содержащих тальк (рис. 2). Из графиков видно, что старение нестабилизированных композиций, содержащих тальк, происходит быстрее, чем для ненаполненного ПЭ. При введении Irganox 1010 стабилизирующий эффект наблюдается только для композиций, содержащих 0,1 мас. % добавки. При добавлении большего количества стабилизатора отмечается обратный эффект – значения относительного удлинения при разрыве ухудшаются, причем это происходит уже на стадии изготовления образца, что подтверждается резким падением свойств еще до начала термостарения. Прочностные свойства композиций при введении наполнителя превышают значения прочности при растяжении для чистого ПЭ. Введение стабилизатора в наполненные композиции помогает сохранению прочностных свойств.

Для изучения поведения материала в вязкотекучем состоянии определялся показатель текучести расплава (ПТР) в соответствии с ГОСТ 11645-73. Для этих целей были исследованы композиции, содержащие наполнитель; наполнитель и стабилизатор (0,3%) и чистый ПЭ. Полученные результаты испытаний представлены в виде таблицы.

С увеличением времени старения для ПЭ значения ПТР сначала уменьшаются, что свидетельствует о протекании процессов сшивки макромолекул, а затем, наоборот, растут, что говорит о преобладании процессов деструкции в полимере. Для полиэтилена, содержащего 20 мас. % талька и мела, с увеличением времени старения композиций наблюдается постепенное возрастание значений ПТР.

Значения показателя текучести расплава исследуемых композиций

Композиция	ПТР, г/10 мин				
	Время экспозиции, ч				
	0	24	48	72	96
ПЭ чистый	2,49	2,04	2,01	2,06	2,33
ПЭ + 20 мас. % талька	1,54	1,79	2,11	2,15	2,93
ПЭ + 20 мас. % талька, 0,3 мас. % Irganox 1010	1,47	1,44	1,44	1,44	1,46
ПЭ + 20 мас. % мела	1,65	1,76	1,84	1,87	1,95
ПЭ + 20 мас. % мела, 0,3 мас. % Irganox 1010	1,50	1,50	1,48	1,42	1,41

Это может быть связано с интенсивным протеканием процессов деструкции в полимере. Под воздействием температуры и кислорода воздуха происходит разрыв макромолекул полимера, при этом отмечается уменьшение длины макромолекул, снижение вязкости расплава, что свидетельствует о необходимости стабилизации полимера. Для наполненных стабилизированных композиций талька с увеличением времени старения не происходит каких-либо изменений ПТР, что говорит об эффективности действия стабилизатора, предотвращающего процессы деструкции в полимере. Для наполненных стабилизированных композиций мела с увеличением времени старения происходит незначительное снижение значений ПТР, что свидетельствует о протекании процессов частичного сшивания в полимере.

Заключение. По результатам исследования интенсивности теплового старения наполненных композиций, содержащих мел и тальк, можно сделать вывод, что без использования стабилизирующих добавок происходит резкое изменение деформационно-прочностных характеристик композитов. Это свидетельствует о необходимости обязательной стабилизации композиций, содержащих наполнитель. Применяемый в данной работе стабилизатор Irganox 1010 эффективен в мелонаполненных композициях, что подтверждается сохранением деформационно-прочностных характеристик даже после 96 ч старения. При введении этой добавки в композиции, содержащие тальк, значения прочности повышаются по сравнению с нестабилизированными композициями, однако значения относительного удлинения при растяжении резко ухудшаются. Причем единственно возможной является наименьшая из использованных концентраций стабилизатора – 0,1 мас. %. Именно при введении стабилизатора в таком количестве

удаётся избежать резкого падения деформационно-прочностных свойств. Добавление стабилизатора в большем количестве не только не улучшает, но и приводит к резкому падению деформационных свойств. Данная особенность композиций, содержащих тальк, требует дальнейшего исследования с применением других классов стабилизаторов. Для композиций, содержащих мел, при увеличении содержания стабилизатора наблюдается сохранение деформационно-прочностных свойств на более высоком уровне. Наилучшие показатели свойств отмечены при использовании 0,7 мас. % стабилизатора.

Таким образом, на основании проведенных исследований термостабильности композиций полиэтилена были выявлены некоторые особенности теплового старения наполненных и ненаполненных композитов, требующие дальнейшего изучения.

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. 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.
3. Химические добавки к полимерам: справочник / под ред. И. П. Масловой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
4. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
5. Аскадский, А. А. Компьютерное моделирование полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.