

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

НАПОЛНЕННЫЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

The publication focuses on the filled compositions of the polyethylene. Introduction in polymeric phase fibrous material of inorganic nature was realized by us for increasing physico-mechanical characteristics. The article surveys the problem of the possibility of polymer's protection from negative influence of different factors such as influence of the oxygen of the air, sunshine, moisture, heat. The stabilization was reached by introductions to polymeric composition of the small quantities of the chemical join, preventing the processes of thermo- and photooxidative destruction. The studies were devoted to determine additives, possessing best stabilizing ability for filled systems, and to choose optimum concentrations of stabilizers. The paper shows that as stabilizers against photooxidative destruction of polyethylene 3-(2-metil-2,3-epoxipropionil)-4-phenyl-4,5-dihydro-(1*H*)-pirazol and 3-(2-metil-2,3-epoxi-propionil)-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-dihydro-(1*H*)-pirazol can be used.

Введение. Развитие современной техники и технологии неразрывно связано с успехами в области химии и физики высокомолекулярных соединений. Во всех отраслях промышленности все более широко используются различные полимерные материалы. Объем их производства и потребления растет с каждым годом. Поэтому в последнее время возникает необходимость получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Перспективным способом улучшения характеристик полимеров является введение в них различных наполнителей и стабилизаторов. Введение в полимерную фазу твердых дисперсных или волокнистых веществ различной природы осуществляется с целью изменения физико-химических, механических, термических, электрических, фрикционных и прочих свойств материалов, хотя, как правило, основной задачей является улучшение физико-механических свойств [1].

Известно, что свойства полимерных композиционных материалов зависят не только от природы исходных компонентов композиции; в большей степени они определяются поверхностными явлениями, которые протекают на границе раздела фаз – адсорбцией, смачиванием, адгезией и др. Однако эти явления, играющие важную роль при взаимодействии отдельных составляющих и оказывающие влияние на конечные свойства полимерных композиций, изучены недостаточно. Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных систем, является адсорбция полимеров на поверхности дисперсной фазы наполнителя [2]. Адсорбция не только определяет конечные физико-химические и деформационно-прочностные свойства полимерных материалов, но и играет существенную роль в ходе формирования композита.

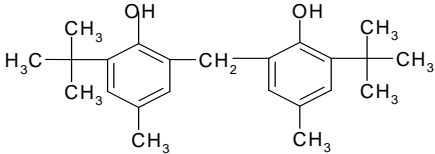
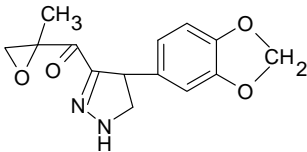
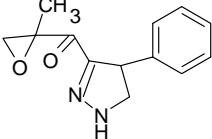
Вопросы стабилизации наполненных композиций термопластов в литературе освещены недостаточно. Поэтому целью данной работы явилось изучение совместного действия напол-

нителя и ранее не используемых в качестве стабилизаторов соединений, их влияния на механические свойства композиций и на устойчивость к воздействию УФ-излучения.

Основная часть. Объектом исследования являлись композиционные материалы на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 и стекловолокна, а также композиции, содержащие стабилизирующие добавки. Все компоненты вводились в полиэтилен (ПЭ) методом вальцевания при температуре 120–140°C, время вальцевания составляло 1–2 мин. Технологические параметры вальцевания были постоянны для всех композиций и обеспечивали получение гомогенизированной массы. Композиции получали следующим образом: сначала в расплав добавлялось стекловолокно, а затем стабилизаторы. 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. Фотостарение проводилось облучением ртутно-кварцевой лампой ПРК-50, при этом образцы экспонировались на расстоянии 400 мм при включенной приточно-вытяжной вентиляции. В качестве стабилизаторов использовались следующие соединения: 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (стабилизатор 1) [3], 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол (стабилизатор 2), 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-ди-гидро-(1*H*)-пиразол (стабилизатор 3). Основные характеристики стабилизаторов приведены в табл. 1.

Концентрация стабилизаторов в изученных композициях была равна 0,7% мас. Из литературных источников известно, что для ПЭ, наполненного стекловолокном и вискозным волокном, степень наполнения составляет 20–30% мас. [4].

Характеристика стабилизаторов

| Название стабилизатора, химическая формула | Температура плавления, °С | Молекулярная масса |
|--|---------------------------|--------------------|
| 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол) | 125–133 | 280 |
|  | | |
| 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол | 116–122 | 288 |
|  | | |
| 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол | 124–127 | 244 |
|  | | |

Введение стекловолокна в количестве более 30% мас. является нерациональным, так как при этом вязкость расплава резко возрастает, волокно измельчается в процессе формирования изделий, и тонкая пленка полимера не выдерживает напряжений, обусловленных различием в термоупругих свойствах матрицы и наполнителя. Повышенная вязкость затрудняет адгезионное взаимодействие системы полимер – наполнитель. Поэтому в данной работе использовались полимерные композиции, степень наполнения которых составляла 20 и 30% мас.

Для прогноза совместимости стабилизаторов с ПЭ использовался параметр растворимости Гильдебранда δ [5]. Показателем совместимости полимера и стабилизатора согласно расчетам является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает неравенство $(\delta_p - \delta_n) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$.

Результаты расчета параметра Гильдебранда для используемых веществ следующие:

| | |
|--|------|
| ПЭ | 17,7 |
| 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол) | 36,0 |
| 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол | 21,8 |
| 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол | 22,1 |

Из приведенных значений видно, что для всех стабилизаторов данное неравенство выполнимо,

за исключением 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенола). Следовательно, можно предположить, что 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол и 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол будут обладать хорошей совместимостью с ПЭ.

Результаты испытаний по определению деформационно-прочностных свойств стабилизированных наполненных композиций ПЭ до и после УФ-старения представлены в табл. 2.

Необходимо отметить, что вещество 2,2'-метилбис-(4-метил-6-третбутилфенол) широко используется в промышленности в качестве стабилизатора широкого спектра действия при стабилизации резин, каучуков, нефтепродуктов, пластмасс, волокон, в лакокрасочной промышленности. Вещества 2 и 3 ранее не использовались в качестве стабилизаторов, поэтому эффективность их действия сравнивалась с характеристиками композиций, стабилизированных 2,2'-метилбис-(4-метил-6-третбутилфенолом).

По результатам испытаний рассчитывали коэффициент УФ-старения по формуле

$$K_{ст} = \frac{\varepsilon_{ppт}}{\varepsilon_{pp0}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{ppт}$ – относительное удлинение при разрыве для композиции после старения; ε_{pp0} – относительное удлинение при разрыве для композиции до УФ-старения.

Устойчивость стабилизированных наполненных композиций ПЭ к УФ-излучению

| Стабилизатор | Время УФ-облучения, ч | Степень наполнения стекловолокном, % | | | | | | | | |
|---|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|---------------------|------------------------|----------|---------------------|------------------------|----------|
| | | 0 | | | 20 | | | 30 | | |
| | | $\sigma_{рм}$, МПа | $\varepsilon_{рр}$, % | $K_{ст}$ | $\sigma_{рм}$, МПа | $\varepsilon_{рр}$, % | $K_{ст}$ | $\sigma_{рм}$, МПа | $\varepsilon_{рр}$, % | $K_{ст}$ |
| 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол) | 0 | 10,8 | 470 | – | 9,2 | 75 | – | 12,9 | 20 | – |
| | 50 | 9,5 | 430 | 0,91 | 9,0 | 60 | 0,8 | 8,0 | 0 | – |
| 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1H)-пиразол | 0 | 8,7 | 450 | – | 9,0 | 75 | – | 12,9 | 20 | – |
| | 50 | 8,9 | 400 | 0,89 | 9,2 | 60 | 0,8 | 8,9 | 0 | – |
| 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1H)-пиразол | 0 | 7,5 | 470 | – | 11,3 | 140 | – | 11,9 | 60 | – |
| | 50 | 6,9 | 440 | 0,94 | 11,2 | 55 | 0,2 | 11,7 | 20 | 0,3 |

Стабилизаторы 2 и 3 проявляют высокую стабилизирующую эффективность в исследуемых композициях. Стабилизатор 3 является более эффективным, чем 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол) в ненаполненных композициях, а наполненные композиции на его основе показывают более высокие прочностные характеристики.

Из табл. 2 видно, что для полиэтилена с увеличением содержания наполнителя в ряду 0% → 20% → 30% происходит увеличение прочностных характеристик. Прочность при растяжении достигает максимального значения при содержании наполнителя в количестве 30%. Значения относительного удлинения при разрыве при введении наполнителя резко снижаются по сравнению с ненаполненными композициями.

Для объяснения этих явлений сделана попытка изучения механизма действия наполнителя в полимере. При использовании в качестве усиливающих материалов стеклянного волокна в виде ровницы, матов, тканей в механизме упрочнения большую роль играет структура армирующего материала, его прочностные свойства и ряд технологических факторов. Необходимо учитывать эффект усиления наполнителя с учетом роли связующего, которое обеспечивает равномерность нагружения и одновременность работы всех волокон в армированном полимере, склеивает волокна и защищает их от воздействия внешней среды. В этом случае первостепенное значение имеют процессы адгезионного взаимодействия полимера и наполнителя.

Увеличение прочности при растяжении при использовании армирующего материала может быть объяснено следующим образом. В процессе приложения нагрузки волокна удлиняются и одновременно испытывают поперечное

сжатие. При деформации в клеящей среде волокно при поперечном сжатии должно по всей поверхности оторваться от окружающей его пленки или растянуть ее. Таким образом, удлинение при растяжении вызывает в плоскости, перпендикулярной приложенной силе, растягивающее напряжение, препятствующее удлинению волокна. Это напряжение определяется адгезией смолы к поверхности и свойствами самой клеящей среды. Таким образом, при деформации для разрушения структуры необходимо преодолеть не только суммарную прочность армирующих волокон, но и силы, препятствующие поперечному сжатию, которые тем больше, чем прочнее адгезионная связь и чем больше упругие свойства клеящей среды. Очевидно, этим объясняется повышенная прочность наполненных полимерных систем.

Из полученных данных видно, что старение наполненных композиций протекает более интенсивно по сравнению с ненаполненными. Для объяснения этого явления необходимо проводить дальнейшие исследования по изучению наполненных стабилизированных композиций.

В работе сделана попытка изучения процесса фотостарения исследуемых образцов с помощью метода инфракрасной спектроскопии [6]. Нами были исследованы ИК-спектры чистого ПЭ; ПЭ, содержащего 0,7% мас. стабилизатора 2; ПЭ, содержащего 0,7% мас. стабилизатора 2, облученного УФ в течение 50 ч; ПЭ, содержащего 0,7% мас. стабилизатора 2, со степенью наполнения 20%.

При сравнении ИК-спектров поглощения чистого ПЭ и ПЭ, содержащего стабилизатор 2, в спектре последнего можно наблюдать появление полосы поглощения в области 3369 см^{-1} , которая отвечает за валентные колебания N–H-группы, а также полосы 934 см^{-1} , которая отве-

чает за деформационные колебания связи N–H. Появление этих пиков соответствует химическому строению стабилизатора 2 и указывает на его наличие в полимере.

Вызывает интерес интенсивность полосы поглощения при 1740 см^{-1} , которая свидетельствует о протекании окислительных процессов в пленке, так как соответствует наличию карбонильной группы. В случае чистого ПЭ высота пика значительно больше, чем для ПЭ, содержащего стабилизатор 2. При введении стабилизатора на спектре наблюдается значительное уменьшение высоты пика, что является результатом стабилизирующего действия добавки. При УФ-облучении в течение 50 ч пленки, содержащей стабилизатор 2, наблюдается некоторое увеличение высоты пика, соответствующего карбонильной группе. При рассмотрении спектра поглощения наполненного ПЭ, содержащего стабилизатор 2, полоса поглощения в районе $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ практически исчезает.

Методом сканирующей электронной микроскопии (сканирующий микроскоп JSM-5610 LV) были получены микрофотографии исследуемых наполненных стабилизированных композиций до УФ-старения и после УФ-старения в течение 50 ч. На микрофотографиях отчетливо видны волокна наполнителя, распределенные в объеме полимера. Поверхность пленки гладкая, без видимых дефектов. На поверхности состаренной пленки обнаруживаются некоторые неоднородности, вызванные воздействием УФ-облучения. В то же время трещин, нарушения целостности поверхности пленки не выявлено.

Заключение. На основании полученных результатов можно сделать вывод об эффективности ранее неиспользуемых стабилизаторов для подавления процессов фотоокислительной деструкции в наполненных композициях, что подтверждается проведенными исследованиями физико-механических характеристик полимерных композиций, а также методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Литература

1. Mechanical properties of polymers containing fillers / Z. Gao [et al.] // *J. of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. – 1999. – Vol. 37, № 2. – P. 155–172.
2. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
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: в 3 т. / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – Т. 1: Атомно-молекулярный уровень. – 544 с.
6. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – 604 с.