

ЛИТЕРАТУРА

1. Коновал И.В. и др. Пространственное структурирование химическими методами / Коновал И.В., Коноваленко А.Г., Иванов С.С. // Успехи химии. –1988. –Т.5. Вып. 1. –С.134–148.
2. Качан А.А., Залютаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов/ АН УССР, Ин-т биоорг. химии и нефтехим. – Киев: Наукова думка, 1990.
3. Пукшанский М.Д. и др. Свойства полиэтилена, сшитого различными методами // Пластические массы. –1970. –№5.–С.50.
4. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. –Л.: Химия, 1984.
5. Hulse G.E., Kersting R.J., Warfel D. R. Chemistry of dicumyl peroxide-induced crosslinking of linear polyethylene // J.Polem. Sci.: Holym. Chem. Ed. - 1981. - Vol.19. -P. 655-667.
6. Яблоков Б.А., Сунин А.Н. Органокремниевые перекиси // Журнал общей химии. –1972. –№ 2. – С. 472.
7. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Полуянович В.Я. Структурирование СЭВА органическими пероксидами. Теория и практика каталитических реакций и химии полимеров. – Чебоксары, 1990. –С. 88–89.
8. Плунгянская Г.С. Влияние температуры и давления на древесину. ОНТИ, 1937.
9. Баум В.А. Изменение компонентов древесины при термической обработке. –Л.: Химия, 1968.

УДК 678.56.2

В.В. Яценко, доцент; М.М. Ревяко, профессор; О.М. Касперович, ассистент;
Н.Д. Горщарик, науч.сотрудник

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНЕННОГО ХИМИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

The work examines technology properties of polymer composites on the base of chemically modified polyethylene and fillers.

Физико–механические характеристики определяют эксплуатационные свойства полимерных материалов. При модификации структуры матричного полимера посредством сшивания его молекул в сочетании с наполнением следует ожидать изменения комплекса технических характеристик композита.

Данная работа посвящена проблеме регулирования технических характеристик композиционных полимерных материалов (КПМ) на основе полиэтиленов высокого и низкого давления, полученных в результате сочетания принципов физической (наполнение керогеном) и химической (пероксидное сшивание) модификации полимера.

Разработка рецептур композитов с заранее заданными свойствами, например КПМ конструкционного назначения, является трудоемким процессом. Одной из причин этого является то, что КПМ, как правило, содержат не менее трех компонентов [1-3], каждый из которых влияет на свойства композита, что является следствием термодинамической и физической несовместимости компонентов системы, неаддитивности свойств входящих компонентов. Поэтому, чтобы выбрать оптимальное содержание

Таблица 1

Уравнения регрессии, описывающие зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_B (МПа) от состава в области концентраций, ограниченной Δabc (H) и Δbcd (B)

Кероген-70 В	H	$\sigma_B = 12,8Z_1 + 7,5Z_2 + 12,3Z_3 + 6Z_1Z_2 - 1,4Z_1Z_3 - 2,0Z_2Z_3 + 2,28Z_1Z_2Z_3$
Полиэтилен низкой плотности	B	$\sigma_B = 12,3Z_1 + 7,5Z_2 + 11,1Z_3 - 2,0Z_1Z_2 - 10,8Z_1Z_3 + 5,2Z_2Z_3 + 22,8Z_1Z_2Z_3$
Кероген-70	H	$\sigma_B = 128Z_1 + 58Z_2 + 123Z_3 + 36Z_1Z_2 - 14Z_1Z_3 + 54Z_2Z_3 - 336Z_1Z_2Z_3$
Полиэтилен низкой плотности	B	$\sigma_B = 12,3Z_1 + 5,8Z_2 + 9,3Z_3 + 5,4Z_1Z_2 - 4,0Z_1Z_3 + 2,6Z_2Z_3 + 22,2Z_1Z_2Z_3$
Кероген-90	H	$\sigma_B = 28,5Z_1 + 11,5Z_2 + 17,8Z_3 - 6,0Z_1Z_2 - 18,6Z_1Z_3 + 16,6Z_2Z_3 + 3,5Z_1Z_2Z_3$
Полиэтилен низкой плотности	B	$\sigma_B = 17,8Z_1 + 11,5Z_2 + 16,0Z_3 + 16,6Z_1Z_2 - 1,6Z_1Z_3 + 21,8Z_2Z_3 + 8,4Z_1Z_2Z_3$

Таблица 2

Уравнения регрессии, описывающие зависимость разрушающего напряжения при изгибе σ_H (МПа) от состава в области концентраций, ограниченной Δabc (H) и Δbcd (B)

Кероген-70В	H	$\sigma_H = 12,0Z_1 + 9,6Z_2 + 10,6Z_3 - 0,8Z_1Z_2 - 1,2Z_1Z_3 + 19,6Z_2Z_3 + 27,3Z_1Z_2Z_3$
Полиэтилен низкой плотности	B	$\sigma_H = 10,6Z_1 + 9,6Z_2 + 16,4Z_3 + 19,6Z_1Z_2 + 5,2Z_1Z_3 + 10,8Z_2Z_3 - 4,2Z_1Z_2Z_3$
Кероген-70В	H	$\sigma_H = 18,0Z_1 + 9,6Z_2 + 10,6Z_3 - 0,8Z_1Z_2 - 1,2Z_1Z_3 + 19,6Z_2Z_3 + 27,3Z_1Z_2Z_3$
Полиэтилен низкой плотности	B	$\sigma_H = 19,105Z_1 + 12,9Z_2 + 31,1Z_3 + 40,0Z_1Z_2 + 0,4Z_1Z_3 - 2,4Z_2Z_3 + 4,2Z_1Z_2Z_3$

каждого входящего компонента, необходимо проводить достаточно большое количество экспериментальных работ при значительных затратах дорогостоящих материалов.



Рис. 1. Диаграмма состав-свойство (разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$, МПа) композиций полиэтилен низкого давления-ПДК-кероген



Рис. 2. Диаграмма состав-свойство (разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$, МПа) композиций полиэтилен низкого давления - кероген-70 - ПДК



Рис. 3. Диаграмма состав-свойство (разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$, МПа) композиций полиэтилен низкого давления - ПДК-кероген-70В



Рис. 4. Диаграмма состав-свойство (разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$, МПа) композиций полиэтилен низкого давления-ПДК-кероген-70В



Рис. 5. Диаграмма состав-свойство (разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_B \cdot 10^{-1}$, МПа) композиций полиэтилен низкого давления-ПДК - кероген-70В

Получить достоверную картину зависимости свойств многокомпонентной системы при ограниченном количестве рецептов композиций и испытаний возможно при применении метода математического планирования эксперимента с построением диаграмм состав–свойство. Прочности при растяжении и изгибе являются одними из основных свойств КПМ, использующихся в различных отраслях промышленности, поэтому измеряли значения этих показателей композиций. Область исследуемых концентраций компонентов композиций может быть описана двумя треугольниками abc и bcd . По результатам измерений были рассчитаны уравнения регрессии, представленные в табл. 1 - 2. Оказалось, что свойства композиций адекватно описываются неполной кубической моделью. Полученные уравнения позволили рассчитать изолинии, вдоль которых прочности при растяжении ($\sigma_{\text{в}}$) и изгибе ($\sigma_{\text{н}}$) сохраняют постоянные значения.

Результаты изучения комплекса физико–механических свойств композиций структурированного полиэтилена приводятся ниже (рис. 1-5).

Из данных, представленных на рис. 1-5, следует, что в композициях на основе полиэтилена низкой плотности при содержании наполнителя менее 10 мас. % увеличение содержания пероксида дикумила от 0 до 5 мас. % практически не изменяет разрушающее напряжение при растяжении ($\sigma_{\text{в}}$) композиций. При содержании наполнителя 40–45 мас. % увеличение количества сшивающего агента приводит к заметному увеличению $\sigma_{\text{в}}$. Причем оптимальным является содержание пероксида дикумила в композиции порядка 1–2 мас. %.

Основное отличие разрушающего напряжения при растяжении полиэтиленовых композиций на основе полиэтилена высокой плотности от аналогичных композиций на основе полиэтилена низкой плотности состоит в том, что при содержании наполнителя до 15 мас.% увеличение количества пероксида до 5 мас. % приводит к уменьшению $\sigma_{\text{в}}$ приблизительно в 1,5 раза.

При высоком содержании пероксида и наполнителей наблюдается резкое увеличение $\sigma_{\text{в}}$.

Принимая во внимание высокую степень кристалличности полиэтилена высокой плотности и способность наполнителя размещаться преимущественно в аморфной фазе [4], считаем, что повышение прочности при 40–45 мас.% наполнения оказывается возможным при снижении степени кристалличности и взаимодействии полимера с наполнителем за счет их пероксидной активации.

Аналогичные диаграммы были построены и для оценки изменения разрушающего напряжения при изгибе в зависимости от содержания наполнителя и пероксида (см. уравнения регрессии табл. 2).

Анализ данных, представленных на рис. 1-5, показывает, что при незначительном содержании пероксида дикумила, не превышающем 0,2 мас.%, увеличение содержания наполнителя от нуля до 10–15 мас. % приводит к снижению $\sigma_{\text{н}}$ у композиций на основе полиэтилена низкой плотности на 10 %. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 45 мас.% значение $\sigma_{\text{н}}$ практически не меняется.

Существует оптимальное содержание пероксида дикумила, при котором наблюдается максимальный рост значения $\sigma_{\text{н}}$ при увеличении содержания наполнителя от 0 до 45 мас. %. Так, например, у композиций на основе полиэтилена высокой плотности максимальные увеличения $\sigma_{\text{н}}$ в 1,3–2,1 раза происходят при содержании пероксида дикумила в диапазоне 2,5–3,2 мас. %. Для композиций на основе полиэтилена низкой плотности максимальное увеличение $\sigma_{\text{н}}$ (в 1,4–1,7 раза) наблюдается при содержании

пероксида дикумила в интервале 1,5–2,5 мас. %. При содержании пероксида более 4 мас.%, увеличение содержания наполнителя от нуля до 10 мас.% приводит к росту σ_n , а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя от 10 до 20 мас.% σ_n практически не меняется.

Полученные зависимости изменения прочностных свойств от состава свидетельствуют о значительном влиянии наполнителя на свойства композиций структурированного полиэтилена.

Следует отметить, что сшивание полиэтилена позволяет вводить в систему большие количества наполнителя, чем в несшитый полимер. Зависимость прочности носит экстремальный характер, обусловленный в каждом случае свойствами наполнителя, его удельной поверхностью и структурой полимерной композиции.

Использованные наполнители относятся к неусиливающим наполнителям с точки зрения величины их удельной поверхности ($6300\text{--}10400\text{ м}^2/\text{кг}$). Однако, как показали исследования прочностных характеристик, на практике наблюдается усиление или увеличение прочностных характеристик наполненного структурированного полиэтилена по сравнению с ненаполненным.

Полученные зависимости прочностных характеристик позволяют сделать вывод, что ответственным за увеличение прочности сшитого наполненного полиэтилена является сочетание двух основных факторов, первый из которых – это образование трехмерной полимерной сетки с распределенным в ней наполнителем. Второй и менее важный фактор – это природа взаимодействия полимера и наполнителя. Условием усиления является наличие большого числа лабильных связей, способных к перегруппировкам. Эти связи обусловлены органической природой поверхности наполнителя, наличием на его поверхности большого количества функциональных групп, способных к взаимодействию с полимером [2]. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования органических наполнителей в структурированном полиэтилене.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по композиционным материалам / Под ред Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – Т. 1.
2. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Омьян, А.С. Ениколонов. – М.: Химия, 1990.
3. Композиционные материалы. Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др. – М.: Машиностроение, 1990.
4. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. – Киев: Наукова думка, 1967.