

значение  $\phi$  имеет чистый сополимер. У стабилизированных композиций значения  $\phi$  снижаются.

Таким образом, процессы, протекающие в присутствии стабилизаторов, в общем случае, можно свести к двум элементарным актам: образованию начальных активных центров и взаимодействию последних с ингибитором.

Данные, характеризующие прочностные свойства композиций СЭ-ВА, изменение молекулярной массы и показателя текучести расплава стабилизированного сополимера, хорошо коррелируют между собой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ревяко М.М., Развенков В.И., Соколов А.Н.//ЖПМ. 1975. Т. 48. №3. С. 697-699.
2. Сивохин В.И. Исследование механизма защитного действия УФ абсорберов и их эффективность в полипропилене и ПВХ.//Автореферат канд. дис. Тамбов. 1980. С. 17.

УДК 678.742.04

В.Я.Полуянович, доцент ;  
 М.М.Ревяко, профессор ;  
 А.Я.Маркина, доцент ;  
 Н.Д.Горщарик, н.с. ;  
 Е.П.Булдык, аспирант

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛОКНИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Results of surface power energetics changing in modified and not modified fibrous (asbestos, glassfibre) for plastics are described.

Получение высоконаполненных систем на основе полиэтилена высокого давления и минеральных волокнистых наполнителей является сложной задачей. Отсутствие в системе полимер-наполнитель интенсивного взаимодействия приводит к агрегации волокон, и активность наполнителя снижается или вообще не проявляется. Одним из методов, обеспечивающих улучшение качества полимерных систем, является поверхностная модификация наполнителей.

Влияние поверхностных модификаторов наполнителя можно свести к ряду основных функций. Во-первых, это изменение адгезионного взаимодействия на границе раздела, для которого необходимо обеспечение контакта наполнителя с полимером, то есть хорошее смачивание. В случае неполного смачивания между полимером и поверхностью наполнителя будут находиться микропустоты, экранирующие энергетическое поле по-

верхности наполнителя. Во-вторых, обеспечивая контакт и являясь промежуточным слоем, модификатор выполняет определенную экранирующую функцию и изменяет уровень межмолекулярного взаимодействия полимера и наполнителя.

Поэтому активация или поверхностное модифицирование наполнителя позволяет решить одну из задач в химии и технологии наполненных полимерных материалов - улучшение условий введения наполнителей за счет повышения смачивания частиц наполнителя связующим, улучшения его распределения в полимерной матрице [1].

В работе представлены результаты адсорбционной поверхностной модификации наполнителей - асбест хризотилковый волоконный марки К-6-30, алюмоборосиликатное стекловолокно марки ИСО-10В поверхностно-активными веществами - хромстеарилхлорид (ХСХ), октадециламин (ОДА), полиэтиленимин (ПЭИ), полимерными модификаторами - полиакрилонитрил (ПАН), полиакриламид (ПАА), полиакрилонитрил, гидролизованый силикатом натрия (ПАНГ<sub>с.н.</sub>) [2] (табл.1).

Табл.1. Поверхностные модификаторы волокнистых наполнителей

Модификатор	Наполнитель	Вид использования
ХСХ	асбест	30 %-ный раствор хромовой комплексной соли стеариновой кислоты в изопропиловом спирте
ПЭИ	асбест, стекловолокно	водный раствор, М.М.=10000-100000, содержание сухого вещества 25 масс.%
ПАН	асбест, стекловолокно	5 %-ный водный раствор, степень омыления 59 % (М.М. 89000), 83 % (М.М. 1000000)
ПАА	асбест	1-5 %-ный водный раствор
ПАНГ <sub>с.н.</sub>	асбест	получен омылением ПАН раствором метасиликата натрия, 1-5%-ным водным раствором
ОДА	асбест, стекловолокно	5 %-ный бензольный раствор

Оценку изменения энергии поверхности наполнителей в результате их модификации проводили путем изучения сорбционной способности наполнителей и тепловых эффектов смачивания их водой [3]; в случае стекловолокна - через смачивание наполнителя расплавом полиэтилена базовой марки 10803-020 [4] путем определения краевого угла смачивания по линейным параметрам малой капли, сидящей на нити. Исследованы ве-

личины адсорбции асбестом некоторых полярных групп водорастворимых модификаторов ПАНГ<sub>с.п.</sub> и ПАА (табл.2). Адсорбционное равновесие установилось в системе через 5 суток. Опыты по десорбции полимеров путем обработки модифицированных наполнителей растворителями позволили установить, что адсорбция полимерных модификаторов носит физический характер. Это подтверждается ИК-спектрами минеральных наполнителей после отмывки адсорбированных модификаторов. Сравнение ИК-спектров исходных наполнителей и наполнителей, с поверхности которых была осуществлена десорбция, показывает отсутствие модификаторов, химически связанных с поверхностью асбеста.

Табл.2. Адсорбционная способность асбеста по отношению к модификаторам

Концентрация, масс.%	Адсорбция, мг/г	
	ПАНГ <sub>с.п.</sub>	ПАА
1.0	2.2	3.7
1.5	4.3	5.9
2.0	6.6	8.4
3.5	19.4	13.2
5.0	25.6	20.7

С целью определения влияния полимерофилизации на физико-химическую природу и энергетику поверхности минеральных наполнителей были проведены опыты по изучению свойств асбеста до и после обработки полимерными модификаторами. Гидрофильная поверхность асбеста по мере адсорбции молекул полимера становится все более “полимерофильной”, при этом необходимо, чтобы углеводородные цепи модификаторов были достаточно большими и содержали полярные функциональные группы. Степень эффективности действия модификаторов оценивали по величинам теплот смачивания наполнителей водой (табл.3).

Как видно из приведенных данных в табл. 3, модификация асбеста способствует уменьшению теплот смачивания водой его поверхности, что свидетельствует об изменении энергетики поверхности, а именно: она стала менее гидрофильной за счет адсорбции молекул полимера.

Табл.3. Теплоты смачивания немодифицированного и модифицированного асбеста

Наполнитель	Кол-во адсорбированного модификатора, мг/г	$t_0$	$t_k$	$t$ , сек	$U_{кат.}, В$	$U_{н.}, В$	R	g, г	Q, Дж/г
Асбест	-	2.6	3.1	2.97	0.84	2.415	300	0.1174	4.30
Асбест +ХСХ	3	3.6	2.9	3.00	1.037	1.835	200	0.2085	3.41
Асбест +ПАН	15	3.7	3.9	1.95	1.049	2.057	200	0.1940	2.06

Для оценки степени покрытия поверхности асбеста модификаторами определена удельная поверхность наполнителя до и после обработки его полимерными модификаторами. В качестве адсорбтива выбран четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ). Адсорбцию молекул  $CCl_4$  осуществляли в вакуумной установке в широком диапазоне относительных давлений паров растворителя[5]. Получены расчетные данные по величинам удельной поверхности исследованных образцов асбеста и теплотам смачивания (табл.4). Модификация поверхности стекловолокна положительно сказывается на адгезионной прочности на границе раздела фаз полиэтилен-стекловолокно.

Табл.4. Удельная поверхность и теплоты смачивания асбеста

Наполнитель	Количество адсорбированного модификатора, мг/г	Удельная поверхность, мг/г	Теплота смачивания, Дж/г
Асбест	-	11.5	4.30
Асбест +ХСХ	1.0	8.0	3.41
Асбест + ПАН	15.0	5.7	2.06

Экспериментальные данные по определению адгезионной прочности в системе стекловолокно-полиэтилен представлены в табл.5.



Табл.5. Адгезия в системе стекловолоконно-полиэтилен

Модификаторы	Адгезия, МПа (180 °С)
Стекловолоконно необработанное	3.0
Стекловолоконно + ОДА	7.0
Стекловолоконно + ПАН	9.8
Стекловолоконно + ПЭИ	10.4

Оценка прочности адгезионной связи полиэтилен-стекловолоконно свидетельствует о возрастании примерно в два раза адгезионной прочности при использовании модификатора ОДА, в три раза и более при использовании ПАН и ПЭИ.

Влияние изменения энергетики поверхности в результате модификации наполнителей было оценено через изменение физико-механических характеристик, получаемых на основе полиэтилена композиционных материалов. Ниже представлены данные для систем с содержанием наполнителя 20 масс.% и 30 масс.% как наиболее реальных для дальнейшего использования в случае асбонаполненного полиэтилена и 10 масс.% и 20 масс.% в случае стеклонеполненного полиэтилена (табл.6 и табл.7).

Табл.6. Физико-механические показатели асбонаполненного полиэтилена

Модификатор	Разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_b$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %	Прочность при изгибе $\sigma_{из}$ , МПа	Твердость Н, МПа
20 масс.% наполнителя				
Без добавки	15.6	60	14.7	17.7
ХСХ	16.4	65	16.6	19.6
ПАА	16.3	66	17.2	20.2
ПАНГ <sub>с.н.</sub>	16.1	69	17.5	20.5
ПЭИМ	16.3	61	17.3	20.0
ПАН	16.5	72	17.8	20.7
30 масс.% наполнителя				
Без добавки	14.5	40	15.7	19.0
ХСХ	16.2	54	17.5	21.6
ПАА	14.9	51	17.8	20.5
ПАНГ <sub>с.н.</sub>	15.3	55	18.2	21.3
ПЭИМ	15.4	53	18.6	21.0
ПАН	15.8	54	19.1	21.6

Табл.7. Физико-механические показатели стеклонаполненного полиэтилена

Модификатор	Разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_b$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %	Прочность при изгибе $\sigma_{и}$ , МПа	Твердость Н, МПа
10 масс.% наполнителя				
Без добавки	14.9	48	18.9	20.6
ОДА	15.5	49	22.1	20.8
ПЭИМ	17.0	46	26.9	21.9
ПАН	16.8	39	24.7	21.5
20 масс.% наполнителя				
Без добавки				
ОДА	15.4	43	21.2	21.8
ПАА	15.8	44	22.9	21.7
ПЭИМ	20.3	30	34.8	23.9
ПАН	18.2	31	28.0	22.8

Как видно из данных табл.6 и табл.7, композиты с модифицированными наполнителями характеризуются более высокими прочностными показателями.

В результате проведенных работ установлено, что модификация асбеста и стекловолокна приводит к существенному изменению энергетики поверхности наполнителей. Это подтверждается снижением тепловых эффектов смачивания водой модифицированных наполнителей, а также уменьшением адсорбционной способности по отношению к молекулам  $CCl_4$ . Косинус краевого угла смачивания возрастает от 0.95 для немодифицированного стекловолокна до 0.98-1.00 для модифицированного.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. - Киев: Наукова думка, 1967.
2. Borzing E., Lazar M. Cemicka modifacacia polialkenov//Ctm.Listy, -1991.- V.85.-№1.-P.30-43.
3. Юревич Л.В., Солдатов В.С. Высокочувствительный калориметр для измерения малых тепловых эффектов //ЖФХ, -Т. XVI, - №1, -С.264-266.
4. Сафронов В.П., Челюстин В.К. К расчету краевого угла по линейным размерам капли. -Тула, 1970. -С.100.
5. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Беларуси. -Минск: Наука и техника, 1970. -С.106.