

Г.А. Бутько, доцент; В.В. Яценко, доцент;
Ю.П. Лосев, вед. науч. сотрудник БГУ; Н.А. Кречко, ассистент БНТУ

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТАБИЛИЗАТОР-НАПОЛНИТЕЛЬ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛЕНИЮ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

The influence of the interaction of the fillers and stabilizers with S-S-groups on the polyethylene compositions has been studied.

Современный научно-технический прогресс в народном хозяйстве базируется на широком использовании различных типов полимерных материалов, приоритетными представителями которых являются полиолефины. Темпы развития и области применения многотоннажного представителя полиолефинов – полиэтилена, а также композиционных материалов на его основе непрерывно растут, т. к. в связи с созданием новых технологий повышается интерес к материалам, обладающим повышенной стойкостью к действию высоких и низких температур, химикатов, света, погодных условий и т. д.

Возрастающий спрос на композиционные полимерные материалы вызывает необходимость изучения новых эффективных наполнителей, стабилизаторов, создания высоконаполненных полимеров с заранее заданными уникальными свойствами при одновременном снижении их стоимости [1].

Известно, что свойства полимерных композиционных материалов зависят не только от природы исходных компонентов композиции, но в большей степени определяются поверхностными явлениями, которые протекают на границе раздела фаз – адсорбцией, смачиванием и др. Однако эти явления, играющие важную роль при взаимодействии отдельных составляющих и оказывающие влияние на конечные свойства полимерных композиций, изучены недостаточно [2].

Целью данной работы является оценка характера взаимодействия ряда стабилизаторов класса полидисульфидов с наполнителями полиэтилена – мелом марки ММО и стеклянным ровингом РБТ 1324000030А и установление связи между характером этих поверхностных явлений и устойчивостью композиций к окислению кислородом при 200°C.

Объектом исследования были композиции на основе полиэтилена высокого давления марки 10803–020, которые получали двумя способами: наполнитель заранее обрабатывали водным раствором стабилизатора и вводили в композицию; предварительной обработки наполнителя стабилизатором не проводили.

Исследовали следующие водорастворимые стабилизаторы класса полидисульфидов: полидисульфид галловой кислоты (ПГК); полидисульфид 5-аминосалициловой кислоты (ПАСК); полидисульфид 2-амино-4-нитрофенола (ПАНФ).

Образцы полимерных композиций получены методом вальцевания при температуре 120°C, времени вальцевания 5 минут до образования гомогенной смеси.

Выбор стабилизаторов определялся их совместимостью с полиэтиленом, установленной по значению параметров растворимости, которые непосредственно связаны с энергией когезии [3]. Численные величины этих параметров таковы, что наибольшую совместимость и эффективность в полиэтиленовой композиции должен иметь стабилизатор ПГК [3]. Однако данные по изучению периода индукции окисления кислородом при температуре 200°C не подтвердили этого ожидания.

Величины периода индукции окисления кислородом получены на специальной вакуумной установке. Определенные навески отвальцованного материала помещались в пробирки этой установки, где по изменению давления кислорода в системе определяли время

до начала окисления – период индукции процесса термоокисления. Полученные данные представлены в таблице.

Таблица

Величины периода индукции окисления полиэтиленовых композиций*

Стабилизатор	Период индукции термоокисления, мин			
	Наполнитель			
	Мел I	Мел II	Ровинг I	Ровинг II
ПГК	60	60	75	75
ПАСК	145	30	130	75
ПАНФ	190	160	130	115

*Наполнение составляет 20 мас. %.

*Индекс I – наполнитель предварительно обрабатывался раствором стабилизатора, индекс II – предварительной обработки наполнителя не было.

Из таблицы видно, что влияние ПГК как стабилизатора не зависит от способа приготовления композиции. Два других стабилизатора фиксируют интересный результат – в случае предварительной обработки ими указанных наполнителей период индукции увеличивается почти в 5 раз и в 2 раза (в зависимости от наполнителя) для ПАСК и заметно увеличивается для ПАНФ.

Сделана попытка объяснить полученные результаты, оценив молекулярную адсорбцию стабилизаторов на поверхности наполнителей.

Водный раствор ПГК представляет собой сильно опалесцирующий коллоидный раствор, устойчивый при контакте с ровингом, однако коагуляция наступает при добавлении незначительного количества любого электролита. При контакте раствора ПГК с мелом также наступает коагуляция. Можно предположить, что молекулярная адсорбция ПГК на поверхности указанных наполнителей отсутствует, поэтому эффекта изменения термостабилизации образцов после предварительной обработки наполнителей раствором стабилизатора не установлено.

Наибольший эффект увеличения устойчивости к термоокислению кислородом при 200°С наблюдается для образцов композиции, наполненных мелом и ровингом, предварительно обработанными стабилизатором ПАСК.

Для водного раствора ПАСК методом колориметрии получены изотермы адсорбции на исследуемых наполнителях. По изотермам адсорбции установлены величины предельной химической адсорбции ПАСК на поверхности ровинга и мела, равные соответственно 0,8 и 0,5 мг/г. Значительный эффект увеличения устойчивости композиций к термоокислению можно объяснить химической адсорбцией стабилизатора на поверхности наполнителей.

Для водного раствора ПАНФ адсорбционное взаимодействие на поверхности ровинга (предположительно физическая адсорбция) установлено визуально – по незначительному изменению оттенка волокна при контакте со стабилизатором и возможности вымывания его водой. Количественное определение адсорбции в этом случае затруднено из-за химических превращений, которые сопровождаются сильным изменением окраски раствора стабилизатора при контакте с указанными наполнителями. В этом случае эффект увеличения стойкости к термоокислению при введении в композицию предварительно обработанных раствором ПАНФ мела и ровинга значительно меньше, чем для стабилизатора ПАСК, характеризующегося химической адсорбцией на поверхности наполнителей.

Таким образом, адсорбционное взаимодействие серосодержащих стабилизаторов с наполнителями полимерных композитных материалов значительно повышает устойчивость этих материалов к термодеструкции в среде кислорода при 200°С, а следовательно, и в условиях переработки композиций полимеров. Поэтому стабилизаторы указанного класса рекомендованы для промышленного изготовления изделий из пластмасс.

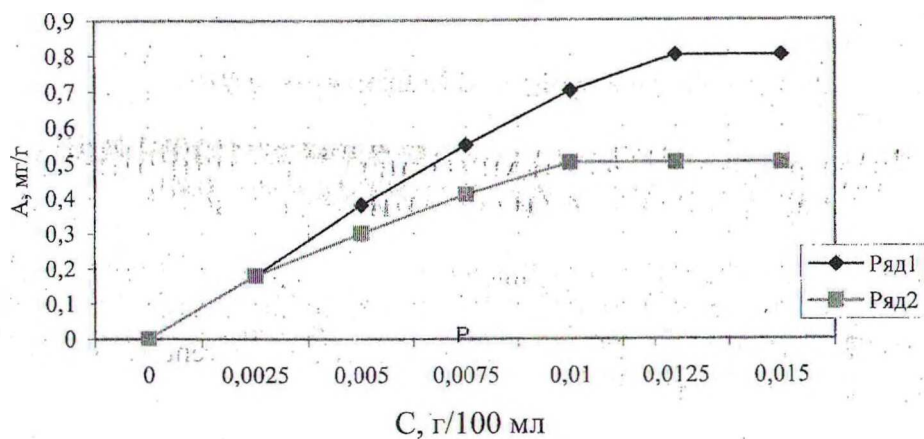


Рис. Изотермы адсорбции полидисульфид 5-аминосалициловой кислоты на ровинге (1) и меле (2). А – адсорбция, мг стабилизатора на 1 г наполнителя; С – равновесная концентрация, г стабилизатора на 100 мл раствора

ЛИТЕРАТУРА

1. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Наумова Н. В. Процессы структурообразования в наполненном полиэтилене // Пластические массы. – 2003. – № 7. – С. 10–11.
2. Балашов П. Б., Артеменко С. Е. и др. Особенности адсорбционных процессов в технологии получения полимерных материалов // Пластические массы. – 2003. – № 4. – С. 6–7.
3. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. – М.: Научный мир, 1999. – С. 327–346.