

УДК 678.5.04

Е.Ю. Усачева, аспирант; М.М. Ревяко, профессор; В.Я. Полуянович, доцент

НАПОЛНЕНИЕ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВСПЕНЕННЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

In order to make a prognosis as for the structure and properties of polyfoam, compositions on the basis of frothed ethylene and vinylacetate copolymer, containing nitrogenscarbonamidoes, oxide of metals and various fillers have been investigated.

Комплекс ценных свойств изделий из вспененных полиолефинов (химическая стойкость, низкие звуко- и теплопроводность, малое водопоглощение, сохранение механических характеристик) обусловил повышение интереса к получению пенотермопластов. В настоящее время большое внимание уделяется расширению ассортимента интегральных пенопластов на базе выпускаемых промышленностью полимеров. Одним из наиболее перспективных пеноматериалов данного класса является сополимер этилена и винилацетата (СЭВА), модификация которого при помощи химических вспенивающих агентов приводит к уникальному сочетанию свойств исходного полимера и специфических качеств пенопласта. Кроме того, полная аморфность СЭВА позволяет провести исследования по прогнозированию структуры и свойств вспененного полиолефина, полностью исключая влияние кристаллической фазы на процесс пенообразования.

Чаще всего регулирование зарождения и роста газоструктурных элементов осуществляется за счет сшивания полимера пероксидами в процессе вспенивания [1, 2]. Однако введение таких соединений, как пероксид дикумила, снижает безопасность процесса с точки зрения охраны окружающей среды.

Поэтому целью данной работы было исследовать влияние различных наполнителей (талька, мела, каолина) на процесс структурообразования в композициях сополимера этилена и винилацетата, вспененных азодикарбонамидом (ЧХЗ-21) в присутствии активатора разложения порофора ZnO .

В качестве полимерной матрицы был использован сополимер этилена и винилацетата марки 11507-375 ТУ 6-05-1636-78 с 26%-ным содержанием винилацетатных звеньев. Для получения вспененных композиций мы применяли химический газообразователь (ХГО) – порофор – азодикарбонамид (ЧХЗ-21) ТУ 6-03-408-80, температура разложения которого составляет 200-220°C. При такой температуре полимер имеет настолько низкую плотность, что газ не удерживается, пена оседает, и поэтому невозможно получить качественные изделия. В связи с этим для снижения температуры разложения порофора необходимо вводить в композицию активатор разложения и, таким образом, перерабатывать СЭВА при стандартных температурах (170°C). Как наиболее эффективный активатор разложения был использован оксид цинка.

Для определения оптимального содержания ЧХЗ-21 и ZnO были проведены предварительные исследования композиций, в состав которых на 100 мас. ч. СЭВА входили порофор ЧХЗ-21 (0,5, 1, 1,5 мас. ч.) и активатор (0,5, 1, 1,5, 2 мас. ч.) [4, 5]. Минимальная кажущаяся плотность при сохранении других физико-механических свойств достигается при содержании порофора и ZnO по 1,5 мас.ч. В качестве регуляторов образования пор были опробованы дисперсные наполнители (мел, тальк, каолин), которые вводились в количестве от 1 до 10 мас.ч.

Равномерность распределения компонента в полимере влияет на однородность структуры вспененного продукта. Поэтому для лучшего диспергирования компонентов предварительно смешением на обогреваемых вальцах ($T=120^{\circ}\text{C}$) был получен суперконцентрат полимера, порофора, активатора разложения и наполнителя с 10%-ным содержанием полимерного материала от общего количества композиции. Полученный материал дробился и добавлялся к оставшемуся полимеру. Пенопласт получали методом литья с выдержкой материала под давлением ($T_{\text{расп}}=170^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{формы}}=35^{\circ}\text{C}$, $P=80\text{МПа}$) в течение времени, достаточного для разложения порофора и образования устойчивой пористой структуры (2-3 мин).

Плотность и водопоглощение образцов определяли соответственно по ГОСТ 407-77 методом гидростатического взвешивания и ГОСТ 4650-80. Коэффициент температуропроводности определяли по времени достижения заданной температуры в центре диска, помещенного между нагретыми плитами (ГОСТ 24356-74).

На рис. 1 показано влияние вида наполнителя на кажущуюся плотность пеноматериала. Как видно, рост содержания наполнителя во всех случаях приводит к увеличению плотности по сравнению с материалами, не содержащими наполнителей ($0,55\text{ г/см}^3$). Это объясняется собственной высокой плотностью дисперсных добавок, вносящих свой аддитивный вклад [6]. Однако с увеличением содержания наполнителя в случаях талька и мела кажущаяся плотность начинает уменьшаться, и кривые носят экстремальный характер в области концентраций 4-6 мас.ч. наполнителя для талька и 2-4 мас. ч. для мела.

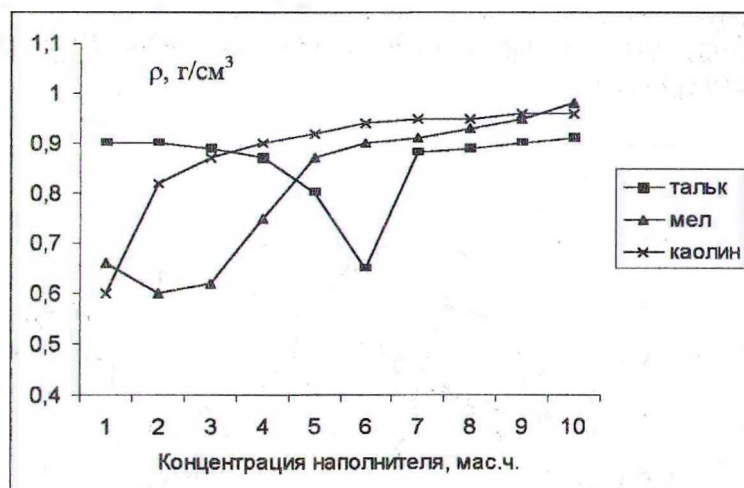


Рис. 1. Влияние содержания наполнителя на кажущуюся плотность вспененного СЭВА

Как известно, плотность наполненных полимеров складывается из значений плотностей кристаллической и аморфной фаз полимера, плотности граничного слоя с измененными свойствами и плотности наполнителя. Кроме этого, в ячеистые пластмассы большой вклад вносит газовая фаза. При рассмотрении большинства полиолефинов необходимо учитывать кристалличность полимеров, а именно тенденцию к неравномерному распределению наполнителя и скапливанию его в наименее упорядоченных областях (аморфной фазе) [7,8]. В этих же областях происходит распределение частиц порофора и активатора разложения, здесь же легче протекает процесс вспенивания. Поэтому можно считать, что в случае СЭВА частицы наполнителя, которые можно рас-

смагивать как зародыши структурообразования, ослабевающие внутримолекулярные и межмолекулярные связи полимера, достаточно равномерно распределены в полимерной матрице.

Это подтверждается изменением макроструктуры вспененного ПЭВД. В области концентраций 1-5 вес. ч. наполнителя (талька и мела) происходит рост числа газоструктурных элементов с одновременным уменьшением их размеров, и в области экстремума наблюдается однородная вспененная структура полимера. Наполнение тальком характеризуется более мелким размером пор, чем в случае мела. Это связано с тем, что тальк имеет меньшую дисперсность и, следовательно, большую удельную поверхность порообразования [6]. При дальнейшем росте содержания наполнителя (мела и талька) наблюдается увеличение плотности за счет собственного веса и концентрации. Наличие экстремума кривой у мела при более низкой концентрации наполнителя объясняется крупным размером частиц мела и их способностью к агломерации. При этом структура пор в образцах, содержащих мел и тальк, характеризуется увеличением их размеров, но в случае мела этот процесс происходит более равномерно.

По сравнению с кривыми талька и мела, кривая каолина не имеет экстремума, и при повышении содержания наполнителя кажущаяся плотность композиции равномерно возрастает. Это связано с тем, что каолин, содержащий в своем составе воду, способен к высокой степени агломерации.

Формированием различной макроструктуры во время процесса образования пористой структуры наполненного полимера, наличием замкнутых или сообщающихся газоструктурных элементов объясняется и изменение водопоглощения (рис. 2).

Вид наполнителя оказывает значительное влияние на способность пенопласта проводить температуру, что отражает поведение кривых изменения коэффициента температуропроводности (рис. 3).



Рис. 2. Влияние содержания наполнителя на водопоглощение вспененного СЭВА

При введении талька и мела в области малых концентраций происходит падение коэффициента температуропроводности за счет роста содержания стенок ячеек, толщина которых значительна из-за небольшого количества локальных областей зародышеобразования. Эти стенки играют роль тепловых экранов, оказывающих большое сопротивление молекулярному переносу тепла в порах, который осуществляется за счет об-

мена кинетической энергией при столкновениях движущихся молекул между собой и с поверхностью твердой компоненты, ограничивающей поры. Многочисленными экспериментами было установлено, что эффективная теплопроводность гетерогенных систем падает при низком давлении газа значительно быстрее, чем это следовало ожидать из-за уменьшения теплопроводности самого газа [9,10]. При увеличении концентрации до 4–6 вес.ч. происходит рост числа сообщающихся ячеек и снижение содержания твердой фазы, именно поэтому создаются благоприятные условия для теплообмена, и температуропроводность возрастает. При этом увеличивается вклад механизма конвекционной теплопередачи, что приводит к росту коэффициента температуропроводности [2]. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к равномерному снижению температуропроводности из-за меньшей по сравнению с полимером способности проводить температуру, т.к. в общем случае эффективная температуропроводность компонент изменяется пропорционально изменению температуропроводности компонент [10]. Коэффициент температуропроводности у композиций, содержащих каолин, равномерно увеличивается из-за способности последнего проводить тепло.

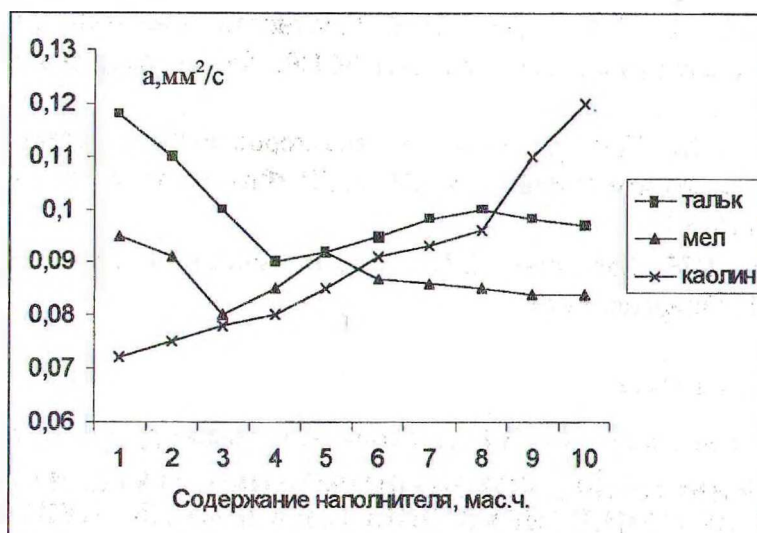


Рис. 3. Влияние содержания наполнителя на коэффициент температуропроводности вспененного СЭВА

На основании проведенных исследований можно заключить, что на процесс вспенивания наполненного СЭВА значительное влияние оказывает вид наполнителя. При этом равномерное вспенивание достигается при введении дисперсного пластинчатого наполнителя – талька. В данном случае регулярность макроструктуры обеспечивается не за счет сшивки полимера, а благодаря более равномерному распределению зародышей структурообразователя. Кроме того, желаемые свойства и структуру наполненного интегрального пенопласта на основе СЭВА можно получить, регулируя содержание наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беспалова О.Н., Бумбуле А.В., Карливан В.П., Тупурейна В.В. Влияние состава композиций и режимов вспенивания на свойства сшитого пенополиэтилена // Модификация свойств полимеров. – Рига: Зинатне, 1974. С. 84-92.

2. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980.
3. Беспалова О.Н., Бумбуле А.В., Маркина А.Я. и др. Влияние активаторов разложения порофора на процесс вспенивания полиэтилена // Доклады АН БССР. – 1973. – Т. XVII. – №2. – С. 157-159.
4. Усачева Е.Ю., Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Влияние полимерной матрицы на структуру и свойства композиций вспененных полиолефинов // Материалы, технологии, инструменты. – 2000. – №4. – С. 49-51.
5. Усачева Е.Ю., Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Вспененные полиолефины, модифицированные термоэластопластом // Труды БГТУ. Серия химии и химической технологии. – 2000. – Вып. VIII. – С. 79-84.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981.
7. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991.
8. Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Плотность упаковки пластифицированно-наполненного полиэтилена // Известия АН БССР. Химическая серия. – 1974. – №4. – С. 56-60.
9. Ревяко М.М. Теплофизические характеристики полиэтилена, наполненного асбестом, стекловолокном // Известия АН БССР. Физико-энергетическая серия. – 1976. – №4. – С. 112-115.
10. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974.

УДК 678.049.541.64:536.4

О.В. Моисеева, аспирант; Н.Р. Прокопчук, профессор; Э.Т. Крутько, доцент

ПОЛИИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОРИЕНТИРУЮЩИХ СЛОЕВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ

The possibility of regulation properties of polyimide materials by means of regulating molecular weight of polyamic acid is shown. Oligohydroxymaleimidyphenylene has been study as a modifying agent to polyimide for making liquid-crystal display.

В настоящее время широкое применение в технологии изготовления различных индикаторных систем в приборостроении и электронной технике нашли жидкокристаллические (ЖК) органические соединения, устройства на основе которых широко используются для отображения информации.

Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов, которые включают создание прозрачных экранирующих систем, являющихся одновременно и ориентирующими слоями ЖК-индикаторов. Поэтому поиск и разработка новых материалов для изготовления ориентирующих слоев, в том числе и полиимидных, представляются актуальными.

Для создания ЖК-слоев используются полиэтилентерефталатные пленки, пленки фторполимеров, полиимидные пленки [1]. Но для достижения однородности на полиимидных пленках требуется их натирание. Натирание, наклонное напыление, малоуг-