

- композиций // РЭЖнефтехим-1: Сб. докл. первой межд. научн.-практ. конф., Новополоцк, 29-30 окт. 1997 г. / ПГУ. - Новополоцк, 1998. - С. 95-99.
16. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Композиционный материал на основе каучуков общего назначения и ПЭВД // Полимерные композиты-98: Сб. докл. Межд. научн.-технич. конф. / ИММС им. В.А.Белого. - Гомель, 1998. - С. 156-160.
 17. ТУ РБ 00149438-111-97 Материал рулонный эластомерный кровельный «Дах».
 18. Способ получения эластомерного кровельного материала: Пат. № 2031208 РФ: МКИ⁵ С 08 L 9/00.
 19. Термопластичная композиция: Пат. 2373 С1 ВУ: МКИ⁴ С 08 L 9/00, С 08 L 23/06.

УДК 678.5.04

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

ВСПЕНЕННЫЕ ПОЛИОЛЕФИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ

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

Изделия из вспененных термопластов находят все большее применение благодаря экономии сырья, легкости, сохранению механических показателей, низких звуко- и теплопроводности, малого водопоглощения. В настоящее время большое внимание уделяется расширению ассортимента интегральных пеноматериалов (плотность их уменьшается от поверхностной корки к сердцевине) на базе выпускаемых промышленностью полимеров, что позволяет получать материалы с уникальным сочетанием свойств исходного полимера и специфических качеств пенопласта.

Однако при получении пенопластов на основе полиолефинов не удается сохранить прочностные характеристики конечных изделий, особенно при уменьшении кажущейся плотности [1]. Перспективным методом модификации вспененных полиолефинов является введение в

композиции термоэластопластов, представляющих собой класс полимерных материалов, свойства которых близки к свойствам обычных резин, но, в отличие от них, эти материалы перерабатываются методами, применяемыми при переработке пластмасс. Для оценки возможности практического использования термоэластопластов необходимо углубленное изучение явлений, определяющих механизм формирования структуры и физико – механические свойства конечных изделий.

В качестве полиолефиновой основы были исследованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10803-020 ГОСТ 16337-77 и сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) марки 11507-375 ТУ 6-05-1636-78. Для получения вспененных композиций мы применяли химический газообразователь (ХГО) – порофор – азодикарбонамид (ЧХЗ-21) ТУ 6-03-408-80, температура разложения которого составляет 200-220°С [2]. При такой температуре полимер имеет настолько низкую плотность, что газ не удерживается, пена оседает, и поэтому невозможно получить качественные изделия. В связи с этим, чтобы снизить температуру разложения порофора, необходимо ввести в композицию активатор разложения и, таким образом, перерабатывать ПЭВД и СЭВА при стандартных температурах. Как наиболее эффективный активатор разложения [3] был использован оксид цинка.

Т. к. полное разложение порофора при температуре 170°С может быть достигнуто при малом содержании ХГО и активаторов разложения [3], для определения оптимальных концентраций последних были приготовлены композиции, в состав которых входили 100 вес.ч. полимера, порофор ЧХЗ-21 (0.5, 1, 1.5 вес. ч.) и активатор ZnO (0.5, 1, 1.5, 2 вес. 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 и активатора разложения 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 в течение времени, достаточного для разложения порофора и образования устойчивой пористой структуры.

Зависимость кажущейся плотности образцов, определенной методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 4650-80, от содержания порофора и активатора разложения приведена на рис. 1.

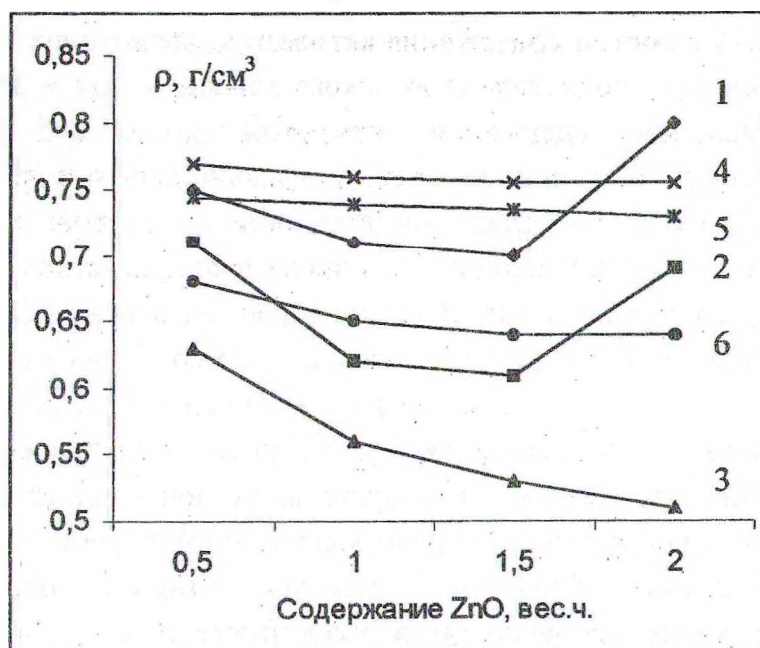


Рис. 1. Зависимость плотности вспененных композиций от содержания активатора разложения: 1, 4 – 0,5 вес.ч.; 2, 5 – 1 вес.ч.; 3, 6 – 1,5 вес.ч. порофора на 100 вес.ч. полимера (кривые 1, 2, 3 – для ПЭВД; 4, 5, 6 – для СЭВА)

Как видно, рост содержания порофора во всех случаях приводит к уменьшению плотности. Однако, хотя увеличение концентрации активатора во всех случаях способствует газовыделению, а следовательно, образованию более легкой структуры, плотность композиций после достижения концентрации активатора 1-1,5 вес. ч. практически не снижается, а в случае ПЭВД даже несколько увеличивается. Данное явление объясняется, во-первых, мало изменяющимся объемом отливки в ходе литья под давлением и определенным временем выдержки, по истечении которого отсутствует свободное вспенивание. А во-вторых, при введении активатора разложения наблюдается эффект “насыщения”, т.е. существует концентрация, выше которой уже нельзя добиться уменьшения объемного веса пенопласта из-за снижения прочности полимерных стенок ячеек, а также из-за чрезмерного роста давления в растущих газоструктурных элементах.

Испытания на сжатие (определялось напряжение сжатия при заданной условной деформации, равной 50%) показали, что увеличение с концентрацией порофора числа тонких стенок, разделенных между собой включениями газа, приводит к тому, что напряжение сжатия увеличивается с ростом содержания порофора в среднем от 0,35 до 0,5 МПа (в 1,5 раза).

Однако с ростом содержания активатора происходит изменение формы ячеек. Для полиэтилена высокого давления, как и для СЭВА, при минимальном содержании активатора разложения структура представляет собой средние по размерам, изолированные друг от друга ячейки. Но с увеличением концентрации активатора в образцах вспененного ПЭВД происходит рост числа изолированных ячеек, однако размер их уменьшается. В композициях на основе СЭВА также увеличивается число ячеек, но растет и их размер. С дальнейшим увеличением концентрации оксида цинка для обоих полимеров происходит рост числа не сообщающихся друг с другом ячеек, далее структура становится неустойчивой из-за разрушения стенок ячеек под давлением газа, и конечная структура представляет собой крупные ячейки неправильной формы с большим содержанием открытых пор. Именно увеличение числа сообщающихся газоструктурных элементов при росте концентрации ZnO способствует уменьшению напряжения сжатия.

Проведенные испытания позволяют сделать вывод о том, что для композиций вспененных полиолефинов оптимальная концентрация порофора и ZnO составляет по 1% соответственно. Исследования пористых термоэластопластов [4] показали, что их эффективное вспенивание возможно также в области данных концентраций газообразователя и активатора разложения. Поэтому в композициях часть полиолефиновой матрицы была заменена на бутадиен – стирольный термоэластопласт ДСТ-30 (с 29,7%-ным содержанием связанного стирола).

Изменение кажущейся плотности таких композиций представлено на рис.2. Как и следовало ожидать, увеличение содержания ДСТ-30, плотность которого больше плотности основного полимера, приводит к увеличению плотности композиции согласно правилу аддитивности.

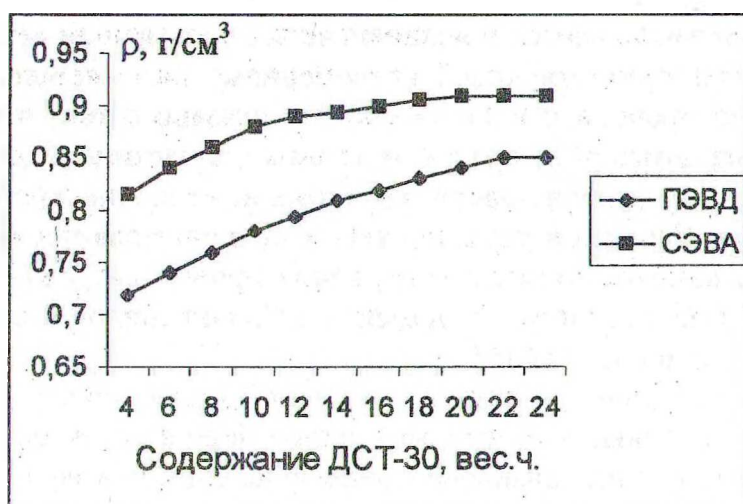


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности от содержания ДСТ-30

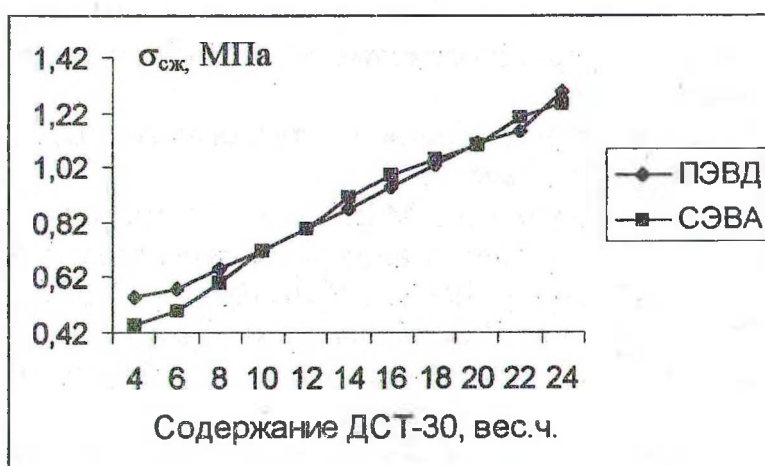


Рис. 3. Зависимость напряжения сжатия при заданной условной деформации (50%) от содержания ДСТ-30

Однако при введении термоэластопласта удалось повысить величину напряжения сжатия (рис.3). Это связано со специфическим строением ДСТ-30, который представляет собой блок-сополимер с двумя концевыми жесткими полистирольными блоками и центральным эластичным полидиеновым блоком. При почти 30%-ном содержании стирольные блоки ассоциируют в домены, которые диспергированы в непрерывной полидиеновой матрице. Эти ассоциаты являются частичками наполнителя, соединенными химическими связями с полидиеновыми блоками, которые образуют непрерывную эластичную фазу и связывают полистирольные домены в единую пространственную сетку. Достоинства такого блок-сополимера с концевыми же-

сткими блоками заключаются в возникновении трехмерной сетки, т.е. вулканизата, благоприятствующей равномерному нагружению системы. Повышение прочности в такой системе связано с тем, что узлы (стеклообразные домены) являются не точками, а частицами дисперсной фазы и поэтому должны проявлять себя как мелкодисперсный наполнитель. Специфический характер такого наполнителя проявляется в том, что при высокой степени нагружения происходит сильное искажение формы полистирольных доменов до эллипсоидов с высоким соотношением размеров осей [5].

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение во вспененные композиции полиолефинов термоэластопластов позволяет улучшить физико-механические свойства пенопластов при сохранении комплекса ценных свойств данного класса полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семерджиев С.Г. Термопластичные конструкционные пенопласты. Л.: Химия, 1979.
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. VХII. №2. С. 157-159.
4. Бобович Б.Б., Крючкова Л.В., Попова В.П. Получение пористых формованных изделий из термоэластопластов // Каучук и резина. 1975. №9. С. 33-34.
5. Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева. М.: Химия, 1985.