

М. М. Ревяко, В. Я. Полуянович

МОДИФИКАЦИЯ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Среди разнообразных технологических приемов регулирования свойств синтетических полимерных материалов значительное место занимают методы, основанные на введении в полимеры наполнителей. Правильно выбранные вид и количество наполнителя существенно влияют на физико-механические свойства термопластичных материалов и, как результат, на прочностные характеристики изделий из них. Повышенная прочность изделий — решающий фактор при использовании термопластов в качестве конструкционных материалов, в то время как многие из них и, в частности, полиэтилен обладают относительно низкими прочностными характеристиками, сдерживающими их применение в этой области. Немаловажное значение имеет также и достигаемое при этом значительное снижение полимероемкости изделий путем замены части полимерной составляющей более дешевой добавкой.

Свойства наполненных композиций определяются прежде всего природой наполнителя, его дисперсностью, формой частиц, характером и величиной адгезионных сил между наполнителем и связующим, а также адсорбционной активностью наполнителя, т. е. толщиной и свойствами адсорбционных слоев полимера, связанных с частицей наполнителя [1—7].

Известно [8—10], что твердые мелкодисперсные частицы, инертные по отношению к полимеру, влияют на кристаллизацию полимеров и способствуют получению изделий с более однородной и стабильной структурой. Это особенно важно для полиэтилена, являющегося кристаллическим полимером.

При введении в полимер наполнителей в значительной степени возрастает вязкость [11], поэтому очень часто возникает проблема эффективной переработки наполненных композиций, вследствие чего ведутся поиски путей повышения их технологичности [12—15].

Данная работа посвящена исследованию влияния пластифицирующей добавки на свойства наполненного полиэтилена. В качестве объекта исследования использованы композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПНП) марки 10702-020 (МРТУ 6-05-1085-69), наполненные хризотилловым асбестом мягкой группы марок К-6-30 и 7-450 (ГОСТ 12871—67). Применяемые наполнители характеризуются различной длиной элементарных волокон: К-6-30— $1 \div 2,5$ мм, 7-450— $0,7 \div 1,0$ мм. С целью улучшения текучести в наполненные системы вводился рубракс марки А (ГОСТ 781—68).

Асбест перед совмещением с полиэтиленом сушился до установления постоянного веса при температуре $155\text{—}160^\circ\text{C}$. Композиции пластифицированного наполненного полиэтилена готовились смешением компонентов в расплаве в лабораторном экструдере с соотношением $L/D=30$. Диаметр шнека экструдера $D=30$ мм, скорость вращения шне-

ка — 75÷80 об/мин. В зависимости от состава композиций температура по зонам экструдера и головки поддерживалась в пределах 150—180°C. Экструдат дробился в ножевой дробилке до размера крошки не более 5 мм.

Эффективность пластификации асбонаполненных композиций оценивалась определением технологических и физико-механических свойств.

Влияние содержания пластифицирующих добавок на текучесть асбонаполненного полиэтилена исследовалось методом определения индекса расплава на приборе ИИРТ (температура расплава 190°C, нагрузка 2,16 кг). Результаты опытов по определению текучести приведены на рис. 1.

Как следует из рисунка, при введении в полиэтилен наполнителя наблюдается снижение текучести (индекс расплава резко падает), что объясняется повышением вязкости системы, обусловленным наличием твердых диспергированных частиц. Так как течение полиэтилена, наполненного волокнистым наполнителем, осуществляется за счет сдвиговых деформаций в полимере, а с увеличением концентраций наполнителя в системе уменьшается толщина полимерной прослойки между дискретными наполняющими элементами, то, следовательно, деформации сдвига в наполненной системе будут реализовываться в меньшей мере, что и приводит к снижению текучести. При 20%-ном наполнении асбестом марки 7-450 индекс расплава наполненного полиэтилена уменьшается (по сравнению с чистым полимером) с 2,0 до 1,24 г/мин. В случае аналогичного наполнения асбестом марки К-6-30, обладающим большей длиной волокон, индекс расплава падает до 1,14 г/мин.

При введении в наполненные композиции пластифицирующих добавок текучесть их повышается. Текучесть особенно зависит от концентрации пластификатора в системе. Так, при введении 1,3 и 5% рубракса в полиэтилен, содержащий 20% асбеста марки 7-450, индекс расплава соответственно повышается до 1,46, 1,62 и 1,76 г/мин. Повышение индекса расплава с введением пластифицирующих агентов объясняется тем, что последние, распределяясь в системе по поверхности наполнителя и границам надмолекулярных структур, играют роль смазки, в результате чего течение, т. е. необратимое смещение частиц материала относительно друг друга, осуществляется легче.

В процессе переработки наполненных полимеров в изделия в вязкотекучем состоянии наполнитель при движении относительно стенок повышает их износ. Степень износа обычно зависит от абразивных свойств наполнителя. Пластификатор в свою очередь, облегчая условия перемещения частиц наполнителя, должен снижать абразивный износ машин и формирующего инструмента.

Композиции с различным содержанием наполнителей и пластификатора, полученные в процессе смешения, отливались в стандартные образ-

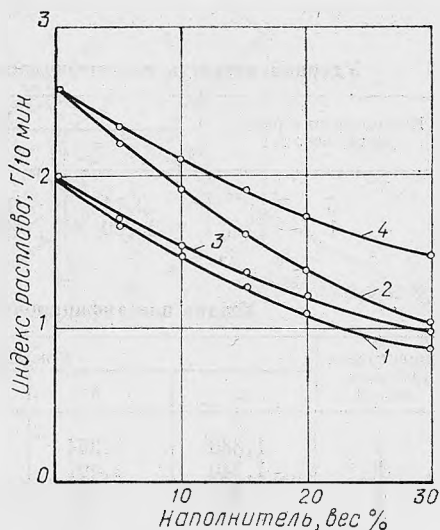


Рис. 1. Зависимость индекса расплава наполненного ПНП от концентрации асбеста марок К-6-30 (кривые 1 и 2) и 7-450 (кривые 3 и 4) и пластифицирующей добавки рубракса, г/10 мин: 1, 3 — без пластификатора; 2, 4 — рубракс 5%.

цы в виде лопаточек, брусков, цилиндриков и дисков на литьевой машине модели ТП-32 в соответствии с ГОСТ 12019—66; температура литья 170÷190°C. На полученных образцах исследовались предел прочности при растяжении (σ_p , кгс/см²), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p , %), предел прочности при статическом изгибе ($\sigma_{из}$, кгс/см²), ударная вязкость (a , кгс·см/см²), предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$, кгс/см²) и расчетная усадка (Y_p , %).

Экспериментальные данные представлены на рис. 2—5 и в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Ударная вязкость пластифицированного наполненного ПНП, кг·см/см²

Концентрация руб- ракса, вес. %	Концентрация асбеста К-6-30, вес. %				
	5	10	15	20	30
0	10,74	16,40	30,32	71,67	108,33
1	26,30	45,60	77,26	96,20	140,10

Таблица 2

Усадка пластифицированного Q-наполненного ПНП

Концентрация рубракса, вес. %	Концентрация асбеста К-6-30, вес. %					
	0	5	10	15	20	30
0	1,680	1,364	1,282	1,188	1,135	0,948
1	1,740	1,401	1,397	1,325	1,215	1,119
3	1,920	1,614	1,526	1,507	1,421	1,284
5	2,110	1,916	1,840	1,736	1,621	1,369

Разрывная прочность и относительное удлинение определялись на разрывной машине РМИ-250 при скорости растяжения 50 мм/мин. σ_p асбонаполненного полиэтилена (рис. 2) при введении пластифицирующих добавок несколько снижается по сравнению с непластифицированным асбополиэтиленом. Как известно [1], свойства наполненных композиций являются результатом совместной работы связующего, наполнителя и пластифицирующих добавок. Для обеспечения совместной работы полиэтилен и асбест должны достаточно хорошо взаимодействовать между собой, т. е. прочность адгезионной связи по поверхности их раздела должна быть довольно высокой. По-видимому пластифицирующая добавка в некоторой степени уменьшает адгезионное взаимодействие на границе раздела полиэтилен—асбест, тем самым снижая σ_p композиционного материала. По мере увеличения концентрации пластификатора в полимере постепенно снижается роль пластификации на межфазной границе полиэтилен-наполнитель и более существенную роль начинают играть эффекты пластификации самого полимера, т. е. нарушаются межмолекулярные связи в полимере [16], в результате чего наблюдается еще большее снижение σ_p .

На рис. 3 представлена зависимость относительного удлинения асбонаполненных композиций ПНП от концентрации наполнителя и модифицирующей добавки. Из графика видно, что композиции, содержащие пластификатор, обладают повышенными значениями ϵ_p по сравнению с непластифицированными, т. е. являются более эластичными.

Вследствие высокой пластичности полиэтиленовые образцы в процессе ударных испытаний невозможно довести до разрушения и, следовательно, определить величину ударной вязкости композиционного материала. Поэтому испытания на удар проводились на маятниковом копре

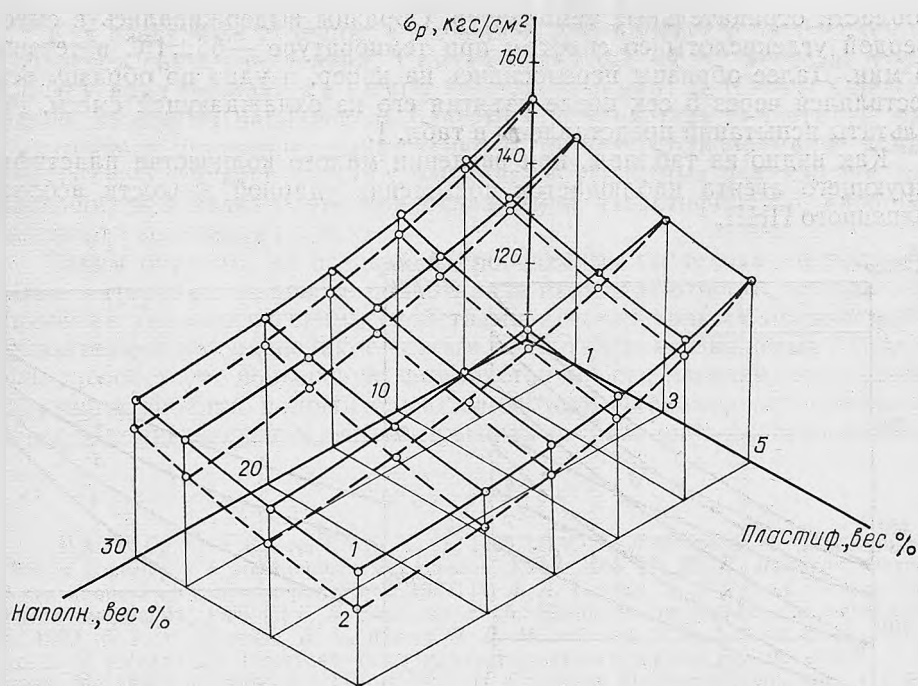


Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении (σ_p) наполненного ПНП от концентрации наполнителя и пластифицирующей добавки рубракса, кгс/см²:
1 — асбест К-6-30; 2 — асбест 7-450.

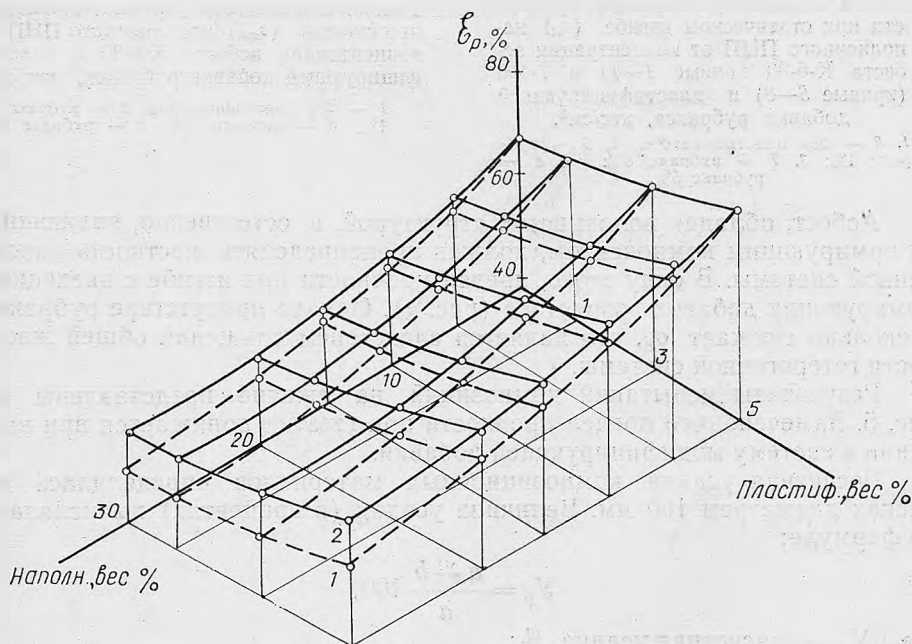


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) наполненного ПНП от концентрации наполнителя и пластифицирующей добавки рубракса, %:
1 — асбест К-6-30; 2 — асбест 7-450.

в области отрицательных температур. Образцы выдерживались в смеси твердой углекислоты со спиртом при температуре $-65 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Далее образцы переносились на копер, и удар по образцу осуществлялся через 5 сек после изъятия его из охлаждающей смеси. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, при введении малого количества пластифицирующего агента наблюдается повышение ударной вязкости асбонаполненного ПНП.

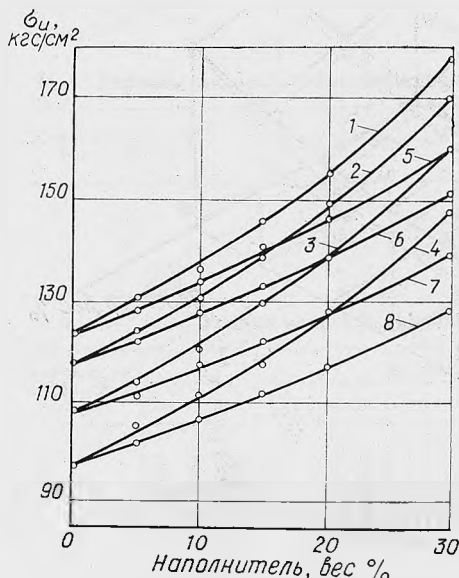


Рис. 4. Зависимость предела прочности при статическом изгибе (σ_n) наполненного ПНП от концентрации асбеста К-6-30 (кривые 1—4) и 7-450 (кривые 5—8) и пластифицирующей добавки рубракса, кгс/см²:

1, 5 — без пластификатора; 2, 6 — рубракс 1%; 3, 7 — рубракс 3%; 4, 8 — рубракс 5%.

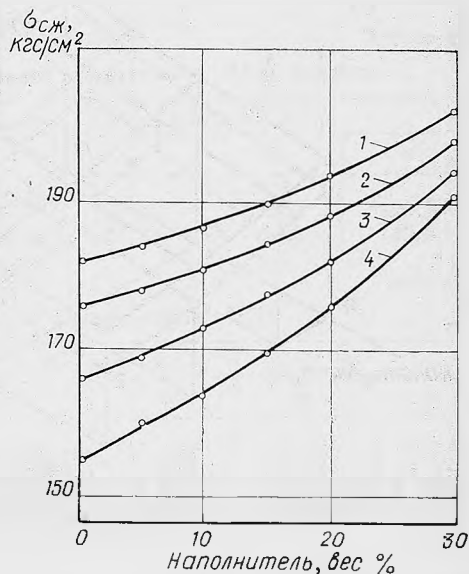


Рис. 5. Зависимость предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) наполненного ПНП от концентрации асбеста К-6-30 и пластифицирующей добавки рубракса, кгс/см²:

1 — без пластификатора; 2 — рубракс — 1%; 3 — рубракс 3%; 4 — рубракс 5%.

Асбест, обладая волокнистой структурой, и, естественно, являющийся армирующим компонентом, должен predeterminedлять жесткость наполненной системы. В силу этого, предел прочности при изгибе с введением армирующих добавок возрастает (рис. 4). Однако присутствие рубракса несколько снижает σ_n , что является следствием снижения общей жесткости гетерогенной системы.

Результаты испытаний композиций на сжатие представлены на рис. 5. Замечено, что предел прочности при сжатии понижается при введении в систему модифицирующей добавки.

Расчетная усадка композиционных материалов определялась на дисках диаметром 100 мм. Величина усадки (в процентах) вычислялась по формуле:

$$Y_p = \frac{a - b}{a} 100,$$

где Y_p — расчетная усадка, %;
 a — диаметр оформляющей части формы при комнатной температуре, мм;
 b — диаметр отформованного диска при комнатной температуре, мм.

Результаты определения приведены в табл. 2.

Как следует из таблицы, с введением наполнителя в полиэтилен наблюдается снижение усадки. При введении 30 вес. % асбеста марки К-6-30 усадка снижается с 1,680% (чистый полимер) до 0,948%. Следовательно, вводимый наполнитель благотворно влияет на полиэтилен, рассредоточивая внутренние напряжения в системе и одновременно принимая на свою структуру значительную часть усадочных напряжений, развивающихся в полиэтилене при охлаждении. Пластификатор, наоборот, вызывает увеличение усадки.

Таким образом, на основании проведенных исследований получены новые материалы на основе полиэтилена низкой плотности, обладающие хорошими технологическими свойствами и повышенными прочностными показателями по сравнению с чистым полиэтиленом. Вводимый наполнитель способствует повышению формоустойчивости изделий, а пластифицирующие добавки положительно влияют на равномерность распределения наполнителей, тем самым повышая стабильность свойств изделий.

Л и т е р а т у р а

- [1] М. Г. Сухарев. Сб. тр. ЛМИ, 55. Л., 1966. [2] Ю. С. Липатов. В сб.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Киев, 1965. [3] Ю. С. Липатов. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, 1967. [4] А. А. Берлин, В. Е. Басин. Основы адгезии полимеров. М., 1969. [5] Г. В. Сагалаев. В сб.: Наполнители полимерных материалов. М., 1969. [6] В. М. Листков, В. М. Южин, Э. Д. Михайлова, Р. И. Белова, В. И. Бухгалтер, Е. Н. Петров. Сб: Переработка термопластичных материалов. Л., 1969. [7] В. П. Соломко. Механика полимеров. 6 (1970). [8] Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1 (1965). [9] Т. И. Соголова. Механика полимеров, 5 (1966). [10] В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков. В сб.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Киев, 1965. [11] Г. В. Сагалаев. Пластмассы, 5 (1971). [12] Г. И. Арутюнов, М. С. Акутин, В. С. Осипчик. Тез. докл. науч.-техн. конф. Моск. хим.-технолог. ин-та. М., 1969. [13] Д. М. Лукин, М. В. Балыкина, С. Я. Щипан, Н. С. Несмерчук. Пластмассы, 4 (1971). [14] М. М. Ревяко, В. Я. Полуянович. Пластмассы, 9 (1971). [15] D. W. Larsen. SPE Journal, 27 (1971). [16] Ю. С. Липатов. ДАН СССР, 143 (1962).