

В.А. Злобина, О.А. Немчинова

## ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В связи с широким использованием полиолефинов и композиций на их основе для изготовления изделий, работающих в агрессивных средах, вопрос изучения их химической стойкости приобретает большое значение.

В работах [1-3] показано, что химическая стойкость полиэтилена определяется его морфологией и зависит от относительной доли аморфной и кристаллической фазы. Химическая активность кристаллизующихся полимеров изучена недостаточно [1]. Для наполненных композиций этот вопрос остается почти неизученным.

Исследование влияния некоторых минеральных частиц на химическую стойкость полиолефинов показало, что введение до определенного предела мела, талька, аэросила и ряда других наполнителей не ухудшает этот показатель [4,5].

Целью данной работы являлось изучение химической стойкости полиэтилена высокого давления (ПЭВД), наполненного асбест-пылью и кизельгуром марок Х-РФ и П-С<sub>2</sub>.

Химическая стойкость исследуемых композиций определялась по изменению веса и линейных размеров по ГОСТ 12020-66 в следующих средах: 10%-раствор щелочи, 30%-раствор серной кислоты и бензин с  $T_{кип.} 90-95^{\circ}C$ . Композиции готовились из промышленного ПЭВД

марки 10802-020 и наполнителей: асбест-пыли, представляющей собой отходы Ярославского завода асбесто-технических изделий, и кизельгура марок Х-РФ и П-С<sub>2</sub>, выпускаемого Инзенским заводом фильтровальных порошков. Исследование наполнителей методами электронной и оптической микроскопии показали, что асбест-пыль состоит из рыхлых частиц волокнистой структуры с гладким рельефом поверхности, размером от 2 до 5 мк. Частицы кизельгура марки П-С<sub>2</sub> представляют

собой плотные образования сферической формы размером от 90 до 150 мк, а кизельгур марки Х-РФ состоит из рыхлых частиц неправильной формы размером от 2 до 5 мк. Смешение компонентов производили в смесителе типа "Бенбери" в течение 20 мин. при температуре  $120-130^{\circ}C$ , полученную смесь вальцевали на лабораторных вальцах с фрикцией 1 : 1,2 в течение 3 мин. при температуре  $130-135^{\circ}C$ .

В табл. 1 приведены данные по химической стойкости наполненного полиэтилена (изменение веса и отклонение линейных размеров выражено в процентах по сравнению с теми же показателями материала, не подвергшегося воздействию сред).

Из табл. 1 видно, что вес образцов исходного ПЭ в водных растворах щелочи и серной кислоты уменьшается. Это объясняется наличием в нем низкомолекулярных примесей, которые при контакте с раствором вымываются из полиэтилена. Изменение веса образцов, со-



Табл. 1. Данные по химической стойкости наполненного ПЭВД

Состав композиций	Стойкость к растрескиванию, час.	Изменение веса и линейных размеров материалов, %						
		30%-ный раствор $H_2SO_4$		10%-ный раствор $NaOH$		Бензин		
		вес, %	лин. разм., %	вес, %	лин. разм., %	вес, %	лин. разм., %	
1	2	3	4	5	6	7	8	
ПЭВД 10802-020	4,5	-0,1	-0,4	-0,1	-0,5	+9	+5	
ПЭ+кизельгур 5%	23	-0,06	-0,25	-0,01	-	+7	+4	
П-С <sub>2</sub>	10%	614	-0,08	-0,20	-0,015	-	+6	+5
	20%	860	+0,1	-	+0,18	-0,01	+6	+3
	30% хрупкий		+0,02	-0,15	+0,20	-0,08	+5	+6
ПЭ+кизельгур 5%	860	-0,03	-	-0,07	-	+7	+4	
Х-РФ	10%	860	-0,01	-	-0,05	+0,02	+5	+5
	20%	860	+0,08	+0,01	+0,01	-	+6	+6
	30% хрупкий		+0,015	-	+0,20	+0,01	+6	+4
ПЭ+асбест-пыль	5%	469	0	-0,4	0	-0,5	+8	+5
	10%	860	0	-0,4	0	-0,4	+8	+5
	20%	860	+0,1	-0,4	+0,1	-0,4	+7	+5
	30% хрупкий		+0,1	-0,4	+0,2	-0,4	+7	+6

держащих 5 и 10% наполнителей, не превышает сотых долей процента, а при больших концентрациях (20 и 30%) происходит его увеличение в среднем на 1--0,2%. Самый большой привес композиций наблюдается в экстракционном бензине, однако его значение ниже, чем для исходного ПЭ. Изменение линейных размеров композиций находится на уровне, характерном для ненаполненного ПЭ.

Одновременно было изучено явление, которое известно как растрескивание под напряжением в агрессивных средах. Это свойство определялось по ГОСТ 13518-68, в качестве поверхностно-активной среды использовался 20%-ный раствор ОП-7.

Следует отметить, что, несмотря на большую важность этого свойства, помогающего понять структуру полиэтилена, теории, разъясняющей явление, связанное со сложной системой напряжения и контактом с жидкостью, в настоящее время не существует [6].

Известно лишь, что на сопротивление ПЭ к растрескиванию влияет его молекулярный вес, молекулярно-весовое распределение, степень кристалличности и сферолитная структура [7-9].

Введение наполнителей, как показано в работе [10], способствует увеличению стойкости к растрескиванию, так как высокодисперсные частицы создают не только благоприятные условия для образования совершенных кристаллических структур, но и обеспечивают стабилизацию последней.



Экспериментальные данные показывают, что введение наполнителей в полиэтилен сопровождается резким увеличением стойкости к растрескиванию полученных композиций. При этом влияние различных наполнителей на этот показатель различно по величине. Наибольшее воздействие оказывают асбест-пыль и кизельгур марки Х-РФ, наименьшее — кизельгур марки П-С<sub>2</sub>.

Изучение большого числа поверхностей излома композиций в отраженном свете с помощью стереоскопического микроскопа МБС, дающего 88-кратное увеличение, показало, что все исследованные поверхности имеют в основном одинаковую природу. Трещины возникают около частиц наполнителей и прекращают свой рост в среде полимера. Следовательно, увеличение сопротивления растрескиванию полимерных композиций при введении наполнителей обусловлено изменениями в надмолекулярной структуре полиэтилена в направлении ее упрочнения. Это подтверждается данными микроскопических и рентгеноструктурных исследований наполненного полиэтилена. Все наполнители являлись зародышами структурообразования, гомогенизируя и уменьшая размеры сферолитов. Так, например, если для исходного ПЭ размер сферолитов составлял 8—13 мк, то для образцов с асбест-пылью и кизельгуром марки Х-РФ — 2—4 мк, а с кизельгуром марки П-С<sub>2</sub> — 3—6 мк. Размер кристаллитов с увеличением концентрации наполнителей до 30% возрастал в среднем на 15—20%.

Различное влияние наполнителей на стойкость к растрескиванию связано, очевидно, с различной способностью дисперсных частиц влиять на надмолекулярное структурообразование на уровне сферолитов. Наиболее активно на уменьшение размеров последних влияют асбест-пыль и кизельгур марки Х-РФ, наименее — кизельгур марки П-С<sub>2</sub>.

Рост стойкости к растрескиванию можно объяснить не только формированием более однородных кристаллических структур. Существенный вклад в увеличение этой характеристики, на наш взгляд, вносит изменение толщины полимера. Так как с увеличением концентрации наполнителя частицы настолько тонко диспергируются в полимере, что между ними образуется предельно ориентированная пленка. Такой пленочный полимер, адсорбированный частицами наполнителя, обладает как известно, более высокими молекулярными силами и иными свойствами, чем объемный.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что введение в ПЭ наполнителей (асбест-пыли и кизельгура марок Х-РФ и П-С<sub>2</sub>) в количествах до 30% вес. значительно повышает сопротивляемость к растрескиванию в агрессивной среде и не ухудшает его химическую стойкость.

#### Литература

1. А. Шарплез. Кристаллизация полимеров. М., 1968.
2. Кристаллические полиолефины. Под ред. Р.А. Раффа и К.В. Дока. М., 1970, 14.
3. Н.Б. Каширина и др. Пластические массы 1, 45, 1967.
4. Наполненные полиолефины. Под ред. Г.А. Балаева. Л., 1968.
5. Д. Динев и др. Полимеры 71. Симпозиум. Варна, 1971.
6. Е.И. Нали-



вайко, А.Г. Сирота. Пластические массы, 2, 13 (1968). 7. Э.Т. Северс. Реология полимеров. М., 1966. 8. W. W. Spohn, H. G. Frey, Z. A. J. E. E. Winter Mating, January (1967). 9. F. R. Redind, E. K. Walter, J. Polym. Sci.,