

М.М. Ревяко, В.Я. Полуянович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

В связи с широким использованием полимерных материалов в различных областях техники большое значение приобретает проблема модификации их свойств. Это прежде всего необходимо отнести к полиэтилену, который обладая известными достоинствами [1], не свободен и от существенных недостатков — значительного снижения характеристик прочности и жесткости при длительном нагружении, а также при повышенных температурах [1]. Указанные обстоятельства уменьшают возможности применения полиэтилена.

Важным приемом регулирования свойств полимерных материалов является введение наполнителей [2]. Использование различных по своей природе наполнителей открывает поистине неограниченные возможности для получения полиэтиленовых композиций с разнообразными физико-механическими свойствами. На наш взгляд, самым ценным свойством наполненного полиэтилена является повышенная жесткость, что в значительной степени улучшает конструкционные свойства изготовленных из него несущих элементов. При получении конструкционных пластмасс полиэтилен следует рассматривать как связующее; вводимые наполнители, сохраняя положительные свойства полиэтилена, расширяют границы и области его применения.

При введении в полиэтилен наполнителей в значительной степени возрастает вязкость расплава, что обусловлено наличием твердых диспергированных частиц, поэтому очень часто возникает проблема эффективной переработки наполненных композиций, вследствие чего проводятся поиски путей повышения их технологичности. Целью настоящей работы явилось изучение влияния пластифицирующих добавок на свойства наполненного полиэтилена высокой плотности (ПВП).

Ранее [3,4] авторами были проведены исследования влияния добавок рубракса на свойства наполненного полиэтилена низкой плотности. Выявлено положительное влияние вышеуказанных добавок на технологичность асбо- и стеклонеполненных композиций. В настоящей работе рубракс использован в качестве пластификатора наполненного ПВП. Нами изучено также влияние низкомолекулярного полиизобутилена марки П-20 на свойства наполненного ПВП.

Объектом исследования служили композиции на основе полиэтилена марки П 4020-Э, наполненные хризотил-вым асбестом марки К-6-30 [5]. Композиции пластифицированно-наполненного полиэтилена готовили смешением предварительно высушенного наполнителя с полимером и пластификатором в расплаве в экструдере при температуре 160-200°C. Были получены композиции с содержанием

асбеста 0,5 10, 15, 20 и 30 вес. % и пластификатора — 0,1, 3 и 5 вес. %. Образцы для испытаний получали литьем под давлением при температуре 180—210°С. Эффективность пластификации оценивали определением текучести, физико-механических и других свойств.

Как свидетельствуют данные, представленные на рис. 1, при введении наполнителя наблюдается снижение индекса расплава. Это снижение может быть связано с ограничением конформационного набора макромолекул и повышением времени релаксации, а также возникновением адгезионной связи полимер—наполнитель. Определенную роль играет при этом также и образующаяся пространственная сетка наполнителя. Так как течение полиэтилена, наполненного волокнистым наполнителем, осуществляется за счет сдвиговых деформаций в полимере, а с увеличением концентрации наполнителя в системе уменьшается толщина полимерной прослойки между дискретными наполняющими элементами, то, следовательно, деформации сдвига будут реализовываться в меньшей мере, что и приводит к снижению текучести. Так, при введении 30 вес. % наполнителя в ПВП индекс расплава снижается с 2,05 до 0,90 г/10 мин.

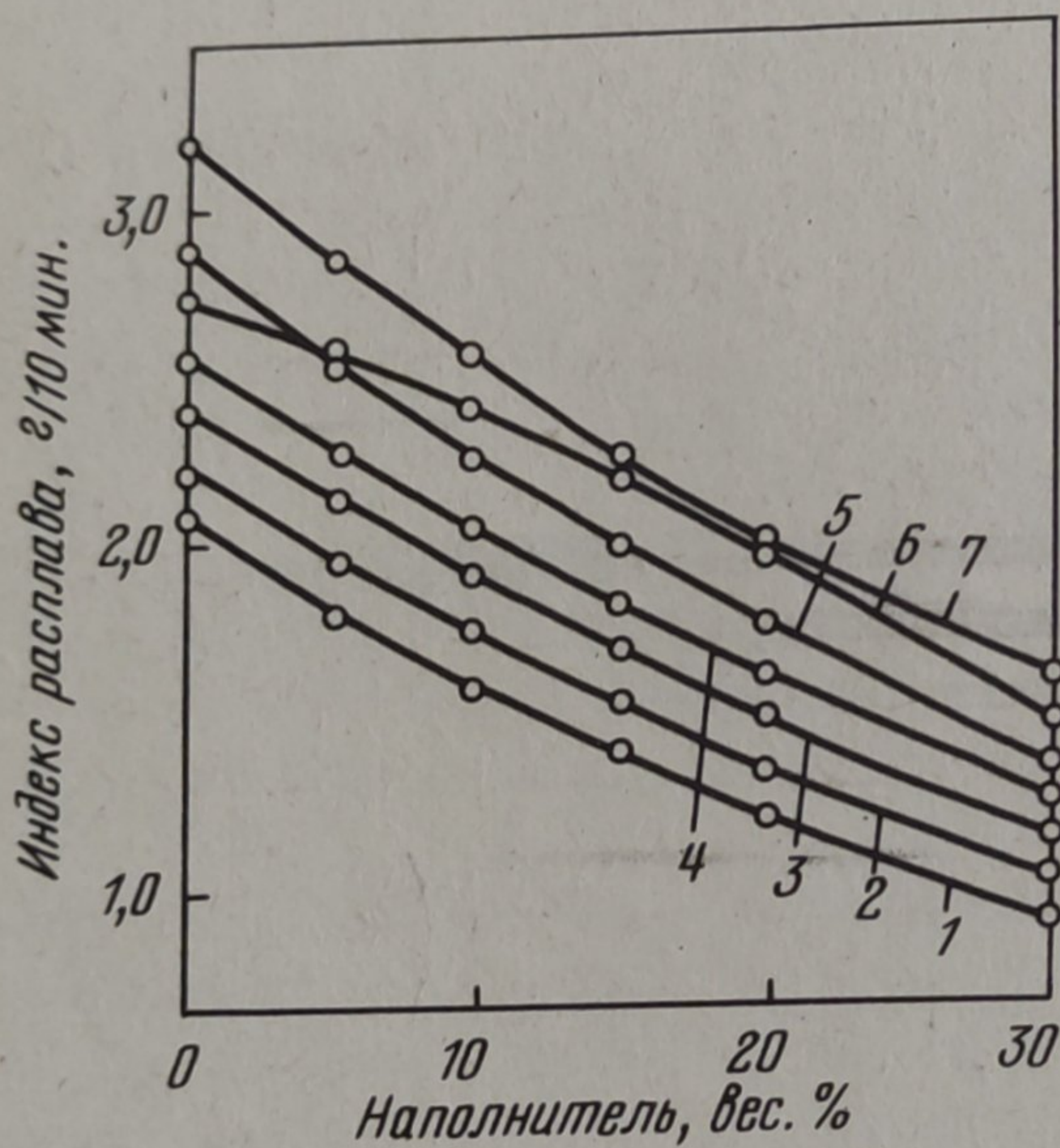
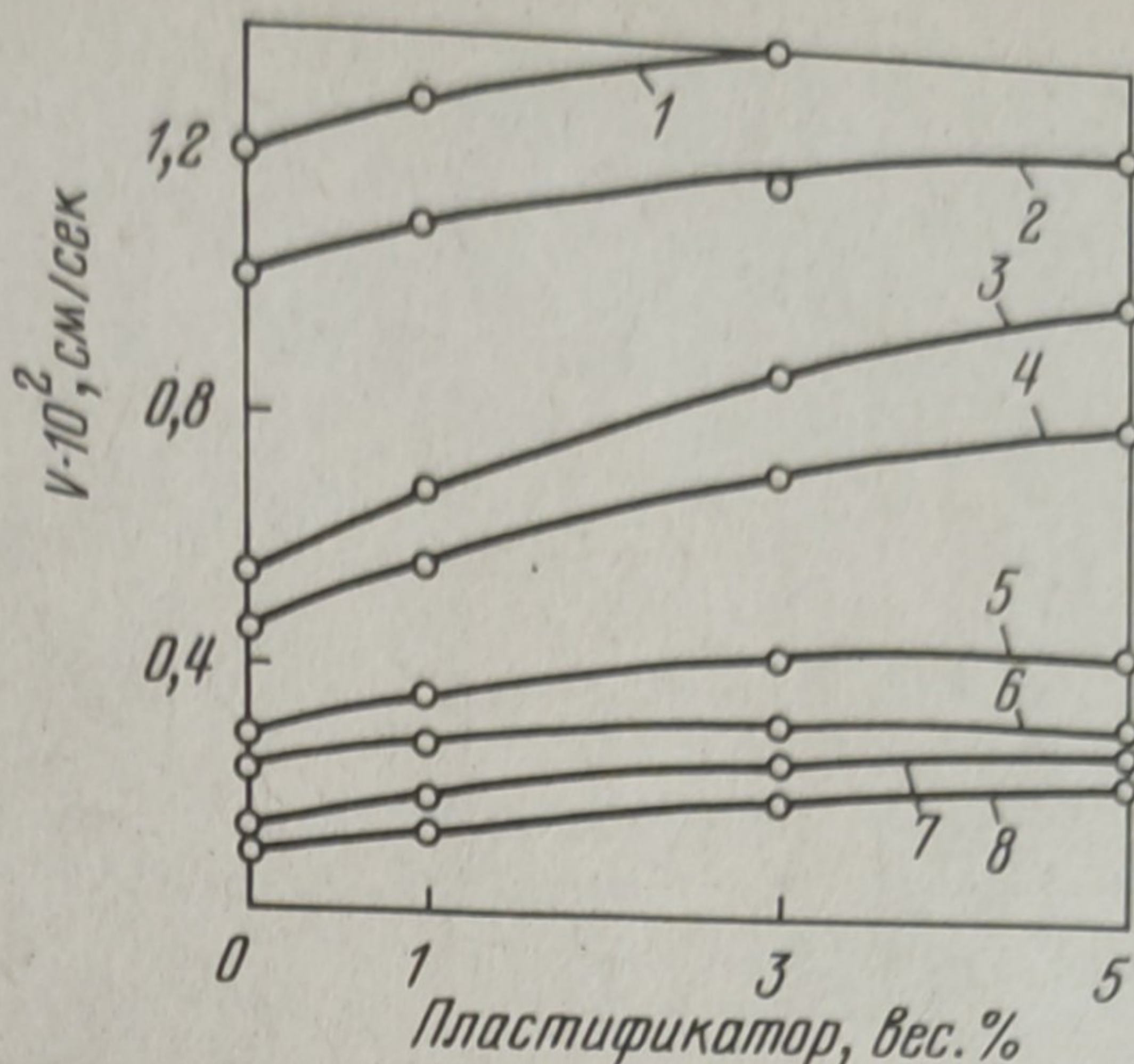


Рис. 1. Зависимость индекса расплава асбонаполненного ПВП от концентрации наполнителя и пластифицирующих добавок, г/10 мин: 1—без пластификатора; 3, 5, 7—рубракс 1,3 и 5 вес. % соответственно; 2, 4, 6—низкомолекулярный полиизобутилен—1,3 и 5 вес. %

При введении в асбонаполненный ПВП пластифицирующих добавок текучесть композиций повышается. Например, при введении в ПВП, содержащего 30 вес. % асбеста 1,3 и 5 % низкомолекулярного полиизобутилена, индекс расплава соответственно возрастает до 1,01, 1,23 и 1,51 г/10 мин. Присутствие в асбонаполненном ПВП рубракса способствует еще большему повышению индекса расплава. Наблюдаемое повышение индекса расплава с введением пластифицирующих агентов обусловлено тем, что последние, распределяясь в системе по поверхности наполнителя и границам надмолекулярных структур, играют роль смазки, а сдвиговые деформации в "смазывающем" слое являются решающими для повышения текучести гетерогенных композиций. Повышение текучести как ненаполненного, так и наполненного ПВП при введении сравнительно небольших количеств пластификатора (1—5 вес %) вероятно, является также и результатом некоторого изменения надмолекулярных структурных элементов.

Рис. 2. Изменение скорости истечения полиэтилена ненаполненного (кривые 1,3,5,7) и наполненного 20 вес. % асбеста (кривые 2,4,6,8) в зависимости от содержания пластифицирующей добавки рубракса, см/сек:

1,2,5,6 — температура 190°С,
3,4,7,8 — температура 160°С;
1-4 — нагрузка 12,5 кг, 5-8 — нагрузка 6,2 кг



Нами исследовалось влияние содержания пластификаторов на вязкостные свойства исходного и наполненного полиэтилена по скорости истечения расплава композиций в зависимости от условий сдвига [3]. Как следует из рис. 2, пластифицирующее действие рубракса наиболее сильно проявляется при высоких температурах и нагрузках, достигая своего максимального значения в случае ненаполненной полимерной системы. Характерно, что и в случае ненаполненного ПВД и в случае наполненных композиций наблюдается существенное повышение текучести расплава во всем исследованном диапазоне концентраций пластификатора. Повышение текучести пластифицированных композиций при увеличении температуры и напряжения сдвига, очевидно, связано с изменением структуры полимерной системы в этих условиях [6], что облегчает процесс межструктурной пластификации полиэтилена.

При течении расплава наполненного полиэтилена изменяется структура полимерного компонента и структура распределения волокнистого наполнителя. В процессе течения наблюдается также частичное разрушение наполнителя [7,8]. Изменение структуры распределения наполнителя и его диспергирование в значительной степени определяют свойства будущих изделий. Как известно, изменение структуры полимера в процессе течения является, как правило, обратимым процессом; изменение характера распределения наполнителя в основном является необратимым. С увеличением размеров частиц наполнителя и его концентрации повышается вероятность необратимого изменения структуры распределения наполнителя в полимерной матрице, а после формирования в изделиях могут наблюдаться участки, обедненные или обогащенные наполнителем и различной степенью его ориентации в полимере. Вероятно, можно ожидать, что введение пластифицирующих добавок должно снизить в некоторой степени необратимое изменение структуры наполнителя и улучшить распределение последнего в полиэтилене.

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 формующего инструмента. Можно отметить, что пластифицирующие добавки, улучшая технологичность наполненного ПВХ, должны вызвать сокращение энергозатрат в процессе переработки композиций в изделия.

При введении наполнителя в ПВХ снижается величина усадки (табл. 1). Уменьшение усадки при 20%-ном наполнении полиэтилена составляет 25-30% от исходной. Уменьшение усадки наполненного полиэтилена можно объяснить следующими причинами: наличием наполнителя в полимере, обладающего меньшим коэффициентом объемного расширения и не изменяющего своего агрегатного состояния при температуре переработки полиэтилена; влиянием наполнителя на конформационную способность макромолекул, полимера, а равно и на его дилатометрические свойства; влиянием наполнителя на условия кристаллизации и надмолекулярную структуру полиэтилена.

Табл. 1. Усадка пластифицированных рубраксом асбонаполненных композиций полиэтилена

Концентрация пластификатора, вес. %	Концентрация наполнителя, вес. %					
	0	5	10	15	20	30
0	3,00	2,91	2,76	2,63	2,46	2,16
1	3,52	3,41	3,22	3,04	2,82	2,32
3	4,32	4,12	3,72	3,42	3,12	2,74
5	4,90	4,66	4,36	3,95	3,55	3,05

Как следует из табл. 1, пластифицирующие добавки рубракса способствуют увеличению усадки. Как известно [2,9], при введении в полимер наполнителей наблюдается уменьшение подвижности макромолекул и структурных образований в некотором слое вблизи поверхности частиц наполнителя, обусловленное взаимодействием их с твердой поверхностью и стерическими затруднениями. Введение в наполненную систему рубракса приводит к тому, что молекулы последнего будут препятствовать взаимодействию с поверхностью молекул полимера, т.е. будет наблюдаться конкуренция за места на твердой поверхности между молекулами пластификатора и полимера, в результате чего должно уменьшиться взаимодействие структурных элементов полимера с наполнителем. В связи с этим структуры, взаимодействующие с поверхностью минерального наполнителя в присутствии пластификатора, будут иметь большую подвижность по сравнению с подвижностью структур в отсутствие пластификатора. По этой причине величина усадки наполненного ПВХ при пластификации должна возрастать. Можно предположить также, что при этом должны уменьшаться внутренние напряжения в полимерной системе.

Предел прочности при растяжении асбонаполненного ПВХ с введением пластификаторов несколько снижается (рис. 3), что согласуется

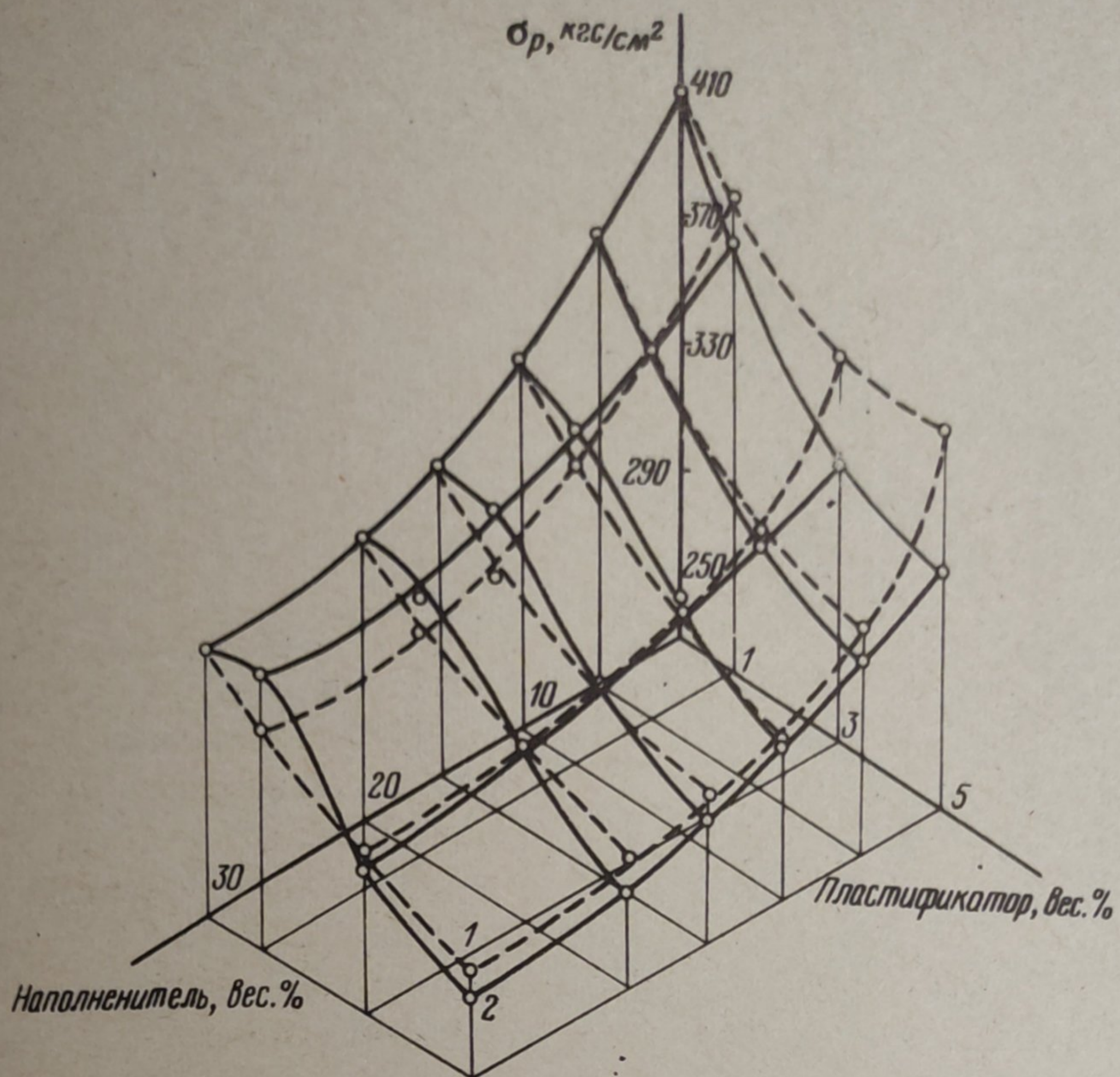


Рис. 3. Зависимость предела прочности при растяжении σ_p систем на основе ПВХ от содержания наполнителя и пластифицирующих добавок, кгс/см^2 :
1—рубракс; 2—низкомолекулярный полиизобутилен

с ранее полученными результатами по пластификации асбонаполненного полиэтилена низкой плотности [10]. Необходимо отметить, что более резкое снижение σ_p наблюдается в области малых концентраций наполнителя. Так, при введении в ПВХ, наполненный 5 вес. % асбеста 3% низкомолекулярного полиизобутилена, σ_p снижается с 380 до 312 кгс/см^2 , а аналогичное количество пластификатора, введенного в композицию, содержащую 20 вес. % асбеста, вызывает снижение σ_p с 328 до 293 кгс/см^2 .

Пластифицирующие добавки несколько нивелируют положительное влияние наполнителя на увеличение жесткости композиций. Так, предел прочности при статическом изгибе уменьшается с увеличением концентрации пластификатора в системе, особенно в случае применения низкомолекулярного полиизобутилена (рис. 4).

Общее уменьшение прочности композиционных материалов при пластификации объясняется ослаблением межмолекулярных и межструктурных связей и некоторым изменением надмолекулярных структурных образований.

Определение плотности композиционных материалов производили по плотности смеси этилового спирта и четыреххлористого углерода, в которой гранулы полимера находятся во взвешенном состоянии [11]. Плотность смеси растворителей определяли с помощью ареометра.

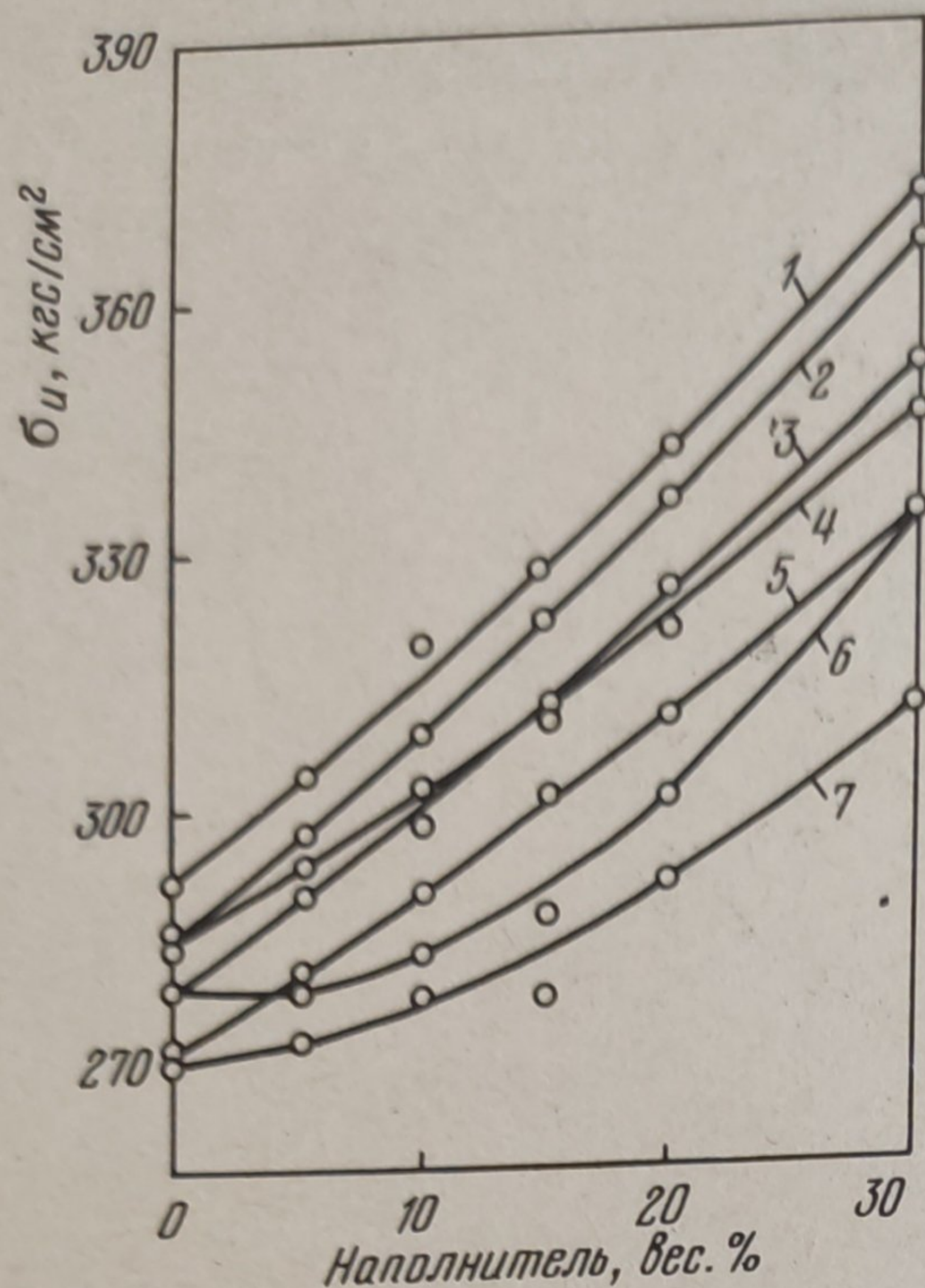


Рис. 4. Зависимость предела прочности при статическом изгибе σ_u асбонаполненного ПВХ от концентрации наполнителя и пластифицирующих добавок, кгс/см²: 1 — без пластификатора; 2, 3, 5 — рубракс 1, 3, 5 вес. % соответственно; 4, 6, 7 — низкомолекулярный полиизобутилен 1, 3 и 5 вес. %

Как видно из табл. 2, плотность композиционных материалов с увеличением концентрации наполнителя возрастает. Вероятно, пластификация наполненного ПВХ способствует разрыхлению структуры полимера, в связи с чем плотность композиций по мере увеличения концентрации пластификатора уменьшается. Разрыхление структуры должно способствовать снижению химической стойкости и увеличению водопоглощения материалов, что и подтверждается экспериментальными данными (табл. 2). Как следует из табл. 2, наибольшим водопоглощением обладают композиции, пластифицированные рубраксом. Экспериментальный факт объясняется меньшей плотностью и, следовательно, большей рыхлостью этих материалов по сравнению с композициями, пластифицированными низкомолекулярным полиизобутиленом. Большая плотность асбонаполненного ПВХ, содержащего полиизобутилен, может быть связана с лучшей совместимостью полиизобутилена с ПВХ в сравнении с совместимостью рубракса с ПВХ.

В работе исследована стойкость пластифицированных наполненных композиций к тепловому воздействию. Проверку теплового воздействия проводили в термощкафу при температуре $90 \pm 2^\circ\text{C}$. Образцы выдерживали в термощкафу в течение 100, 200 и 300 час. После старения образцы испытывали на растяжение. Как свидетельствуют экспериментальные данные, в процессе теплового старения предел прочности изменяется незначительно и остается достаточно высоким даже после 300-часового выдерживания при 90°C . Так, σ_p полиэтилена, содержащего 20 вес. % асбеста, при тепловом воздействии 100, 200 и 300 час. изменяется с 328 до 330, 321 и 312 кгс/см². Прочность асбонаполненного полиэтилена с 1 и 5 вес. % рубракса при старении в

Табл. 2. Экспериментальные данные по исследованию плотности упаковки пластифицированно-наполненного полиэтилена

Пластификатор	Концентрация пластификатора, вес. %	Концентрация наполнителя, вес. %					
		0	5	10	15	20	30
Рубракс	0	$\frac{0,948}{0,0075}$	$\frac{1,004}{0,0125}$	$\frac{1,059}{0,0170}$	$\frac{1,162}{0,0300}$	$\frac{1,213}{0,0360}$	$\frac{1,300}{0,0460}$
	1	$\frac{0,948}{0,0125}$	$\frac{1,003}{0,0259}$	$\frac{1,058}{0,0357}$	$\frac{1,159}{0,0620}$	$\frac{1,210}{0,0766}$	$\frac{1,289}{0,1376}$
	3	$\frac{0,946}{0,0174}$	$\frac{1,000}{0,0260}$	$\frac{1,052}{0,0550}$	$\frac{1,056}{0,0830}$	$\frac{1,169}{0,1000}$	$\frac{1,227}{0,1500}$
	5	$\frac{0,939}{0,0350}$	$\frac{0,997}{0,0707}$	$\frac{1,043}{0,0840}$	$\frac{1,048}{0,1080}$	$\frac{1,121}{0,1430}$	$\frac{1,179}{0,1700}$
Низкомолекулярный полиизобутилен	1	$\frac{0,948}{0,0112}$	$\frac{1,003}{0,0376}$	$\frac{1,055}{0,0430}$	$\frac{1,157}{0,0549}$	$\frac{1,202}{0,0701}$	$\frac{1,280}{0,0920}$
	3	$\frac{0,946}{0,0211}$	$\frac{0,999}{0,0410}$	$\frac{1,045}{0,0680}$	$\frac{1,142}{0,0832}$	$\frac{1,194}{0,1050}$	$\frac{1,229}{0,1450}$
	5	$\frac{0,943}{0,0245}$	$\frac{0,994}{0,0454}$	$\frac{1,042}{0,0672}$	$\frac{1,062}{0,0892}$	$\frac{1,191}{0,1130}$	$\frac{1,214}{0,1456}$

Примечание: числитель — значения плотности (г/см^3), знаменатель — водопоглощение в кипящей воде (%) композиций.

указанных условиях изменяется соответственно с 307 до 311, 305 и 297 и с 276 до 272, 270 и 265 кгс/см^2 .

Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует о существенном влиянии пластифицирующих добавок на свойства наполненного ПВП. Полученные материалы обладают достаточно высокими прочностными показателями и с успехом могут быть использованы для изготовления изделий технического назначения.

Выводы

1. Показана возможность существенного увеличения текучести высоконаполненного полиэтилена высокой плотности введением пластифицирующих добавок: рубракса и низкомолекулярного полиизобутилена. Наи-

большее увеличение индекса расплава достигается введением рубракса.

2. Экспериментально выявлено изменение физико-механических свойств асбонаполненного полиэтилена с введением 1—5 вес. % пластифицирующих добавок.

3. Исследовано водопоглощение и стойкость к тепловому старению пластифицированно-наполненного полиэтилена.

Литература

1. А.Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1964.
2. Ю.С. Липатов. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, 1967.
3. М.М. Ревяко, В.Я. Полуянович. ДАН БССР, 16, 8, 726 (1972).
4. В.Я. Полуянович, М. М. Ревяко. Изв. вузов СССР, Химия и химическая технология, 15, 9, 1391 (1972).
5. Л.А. Соколова. Природные минеральные наполнители. Тр. ИГЕМ, вып. 95. М., 1963, 56.
6. Г.В. Виноградов, И.М. Белкин, И.В. Конюх. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 6, 4, 417 (1961).
7. W.G. Miller. Brit. Plast., 43, 8, 59 (1970).
8. И.О. Стальнова. Канд. дис. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1971.
9. Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. Адсорбция полимеров. Киев, 1972.
10. М.М. Ревяко, В.Я. Полуянович. Общая и прикладная химия. Минск, 1973.
11. Анализ полимеризационных пластмасс. Под ред. В.А. Безуглого. М.—Л., 1965.