

В.А. Злобина, О.А. Немчинова

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ АЭРОСИЛОМ

Исследованиями П.А. Ребиндера и др. [1, 2] показано, что упрочнение полимеров при достаточно высоком заполнении их активным наполнителем связано с развитием пространственных структур из частиц наполнителя. При этом во всех исследованиях оценка вклада коагуляционного структурообразования в формирование прочностных свойств полимеров проводилась, как правило, без учета особенностей надмолекулярного структурообразования в полимерах.

В данной статье приводятся результаты изучения влияния модифицированных марок аэросила на надмолекулярную структуру (НМС) и физико-механические свойства наполненного полиэтилена.

Для исследования был взят полиэтилен низкой плотности. Наполнителями являлись ранее не применявшиеся дисперсные материалы, аэросил марки К-7-30 и бутосил-2. Аэросил марки К-7-30 представляет собой продукт парофазного модифицирования аэросила А-300 диметилдихлорсиланом с добавкой окиси алюминия, а бутосил-2-аэросил А-300, модифицированный *n*-бутиловым спиртом.

Изучение ИК-спектров наполнителей показало, что модифицирование приводит к полному исчезновению полосы поглощения свободных гидроксильных групп при  $3750 \text{ см}^{-1}$  и появлению широкой полосы поглощения при  $3300 \text{ см}^{-1}$ , характерной для образования сильной водородной связи.

Образцы наполненного полиэтилена изготовлялись на лабораторном смесителе типа "Бенбери" при температуре  $120 - 130^\circ \text{C}$  в течении 15 - 20 мин, с последующим вальцеванием на лабораторных вальцах с фрикцией 1:1,2 в течение 2 - 3 мин, при температуре валков  $130 - 135^\circ \text{C}$ .

Физико-механические свойства композиций оценивались по таким показателям, как предел текучести при растяжении  $\sigma_T$ , разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_R$ , относительное удлинение при разрыве  $l$ , показатель текучести расплава ПТР и износостойкости. Указанные характеристики  $\sigma_T \sigma_R^1$  и ПТР определялись по ГОСТ 16337-70, износостойкость по ГОСТ 11012-69.

Исследование сферолитной структуры композиций осуществлялось на оптическом микроскопе МБИ-6. Кривые рентгеновского рассеяния снимались на установке УРС-50. Степень кристалличности и размер кристаллитов рассчитывались по методам, описанным в работе [3].

Данные по изучению НМС полиэтилена, содержащего различные концентрации наполнителей, приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что введение дисперсных частиц приводит к измельчению и гомогенизации таких надмолекулярных образований, как сферолиты. При этом резкое уменьшение их величины наблюдается при введении первых порций наполнителя. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя размеры сфе-

Табл. 1. Влияние модифицированных марок аэросила марки К-7-30 и бутосила-2 на надмолекулярную структуру полиэтилена.

Состав композиции, % вес.		Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, А°
1		2	3
ПЭВД 10802-020		40-50	95-100
ПЭ+бутосил-2	1%	45	98
	5%	44	104
	10%	44	109
	20%	48	119
	30%	48	123
ПЭ+аэросил	1%	44	102
К-7-30	5%	44	110
	10%	46	108
	20%	48	119
	30%	43	123

ролитов не изменяются. Степень кристалличности композиций остается на уровне исходного полиэтилена, размер кристаллитов, по мере увеличения концентрации дисперсных частиц, от 1 до 30% вес., возрастает в среднем на 15-20%.

Изменение прочности, деформируемости и ПТР композиций наполненного полиэтилена приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, при малых содержаниях наполнителей (от 1 до 10% вес.) не происходит заметного изменения  $\sigma_p$  и  $\epsilon$  полиэтилена, но несколько увеличивается  $\sigma_T$ . Однако значение этого показателя в указанном интервале заполнения остается на одном и том же уровне. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителей наблюдается резкое возрастание  $\sigma_T$  и снижение деформируемости образцов.

Основываясь на современных представлениях о влиянии структурообразования наполнителей на механические свойства полимерных систем, можно попытаться дать объяснение наблюдаемым закономерностям.

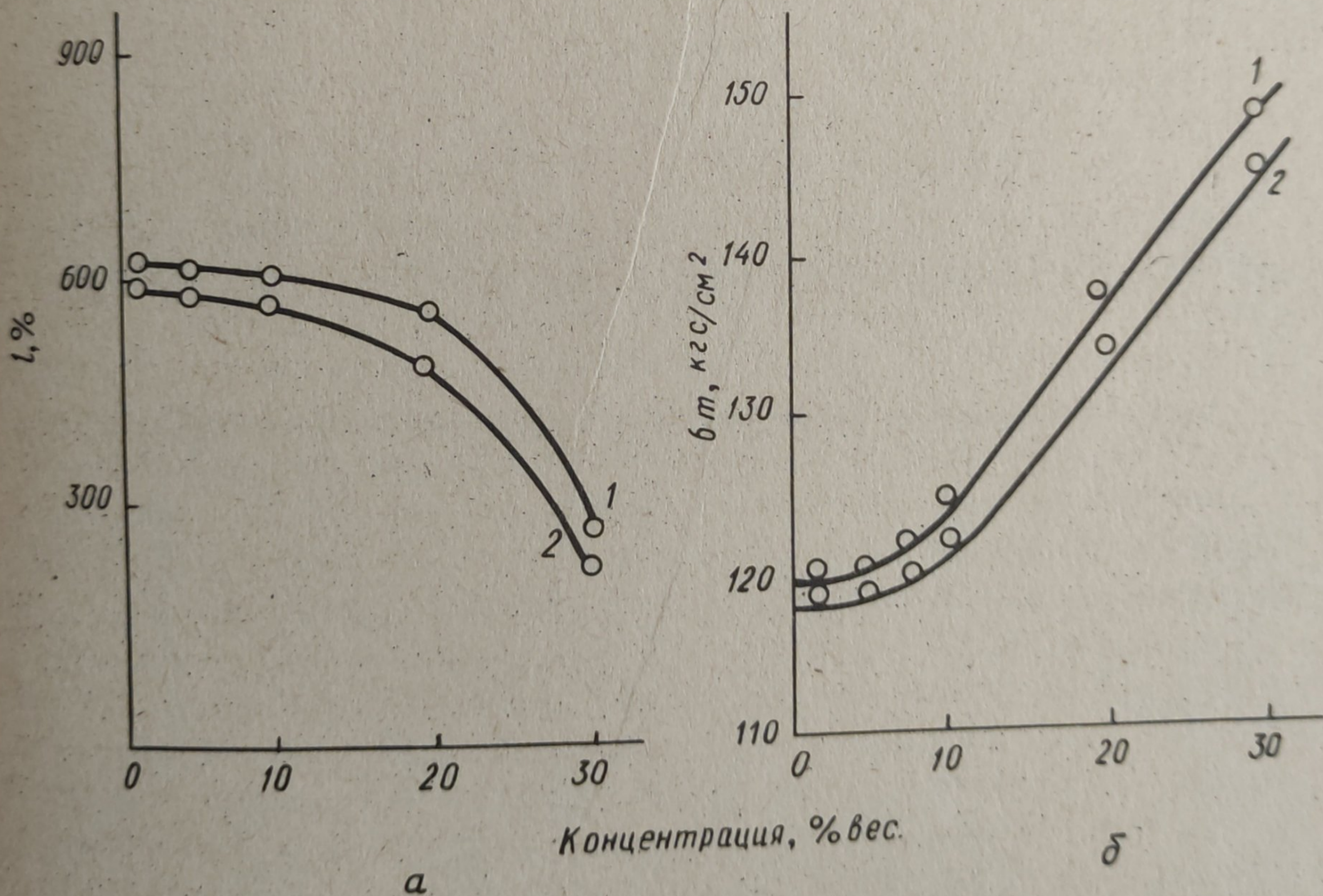


Рис. 1. Изменение деформируемости (а) и прочности (б) образцов полиэтилена в зависимости от концентрации наполнителей;

1 - аэросила марки К27-30; 2 - бутосила.

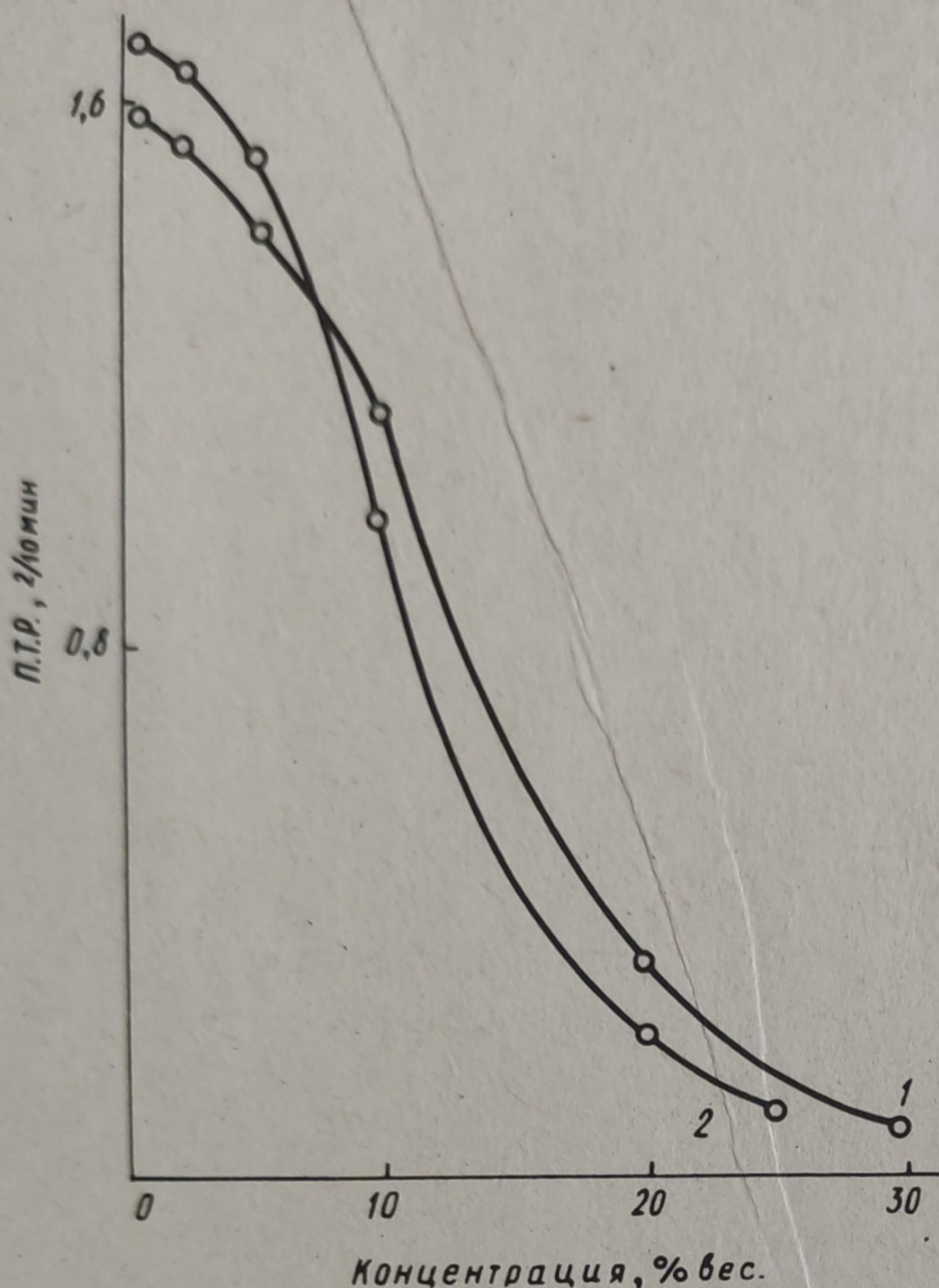


Рис. 2. Влияние концентрации наполнителей на ПТР полиэтилена:  
1 - аэросила марки К-7-30; 2 - бутосила.

Известно, что для повышения прочности подобных систем основное значение имеет переход части полимера в ориентированные пленки на коагуляционных сетчатых структурах из частиц наполнителя [2]. Ввиду повышенной лиофильности использованных аэросилов введение их в концентрациях ниже предельной не приводит к возникновению структурных сеток из дисперсных частиц и поэтому эффекта увеличения  $\sigma_p$  не наблюдается. Незначительное повышение предела текучести при малых степенях заполнения можно объяснить однородной и мелкосферолитной структурой полиэтилена. При этом увеличивается число проходных цепей, что приводит к более согласованному сопротивлению их разрыву [4]. А так как количество сферолитов практически не изменяется, то и значение  $\sigma_T$  остается постоянным. Однако по мере увеличения концентрации наполнителя число лиофобных участков возрастает, вследствие чего реализуется возможность образования коагуляционных сетчатых структур. Заметное увеличение  $\sigma_T$  образцов (концентрация наполнителя свыше 10% вес.) отвечает, очевидно, моменту образования структурной сетки из дисперсных частиц и переходу части полиэтилена в ориентированные пленки, при

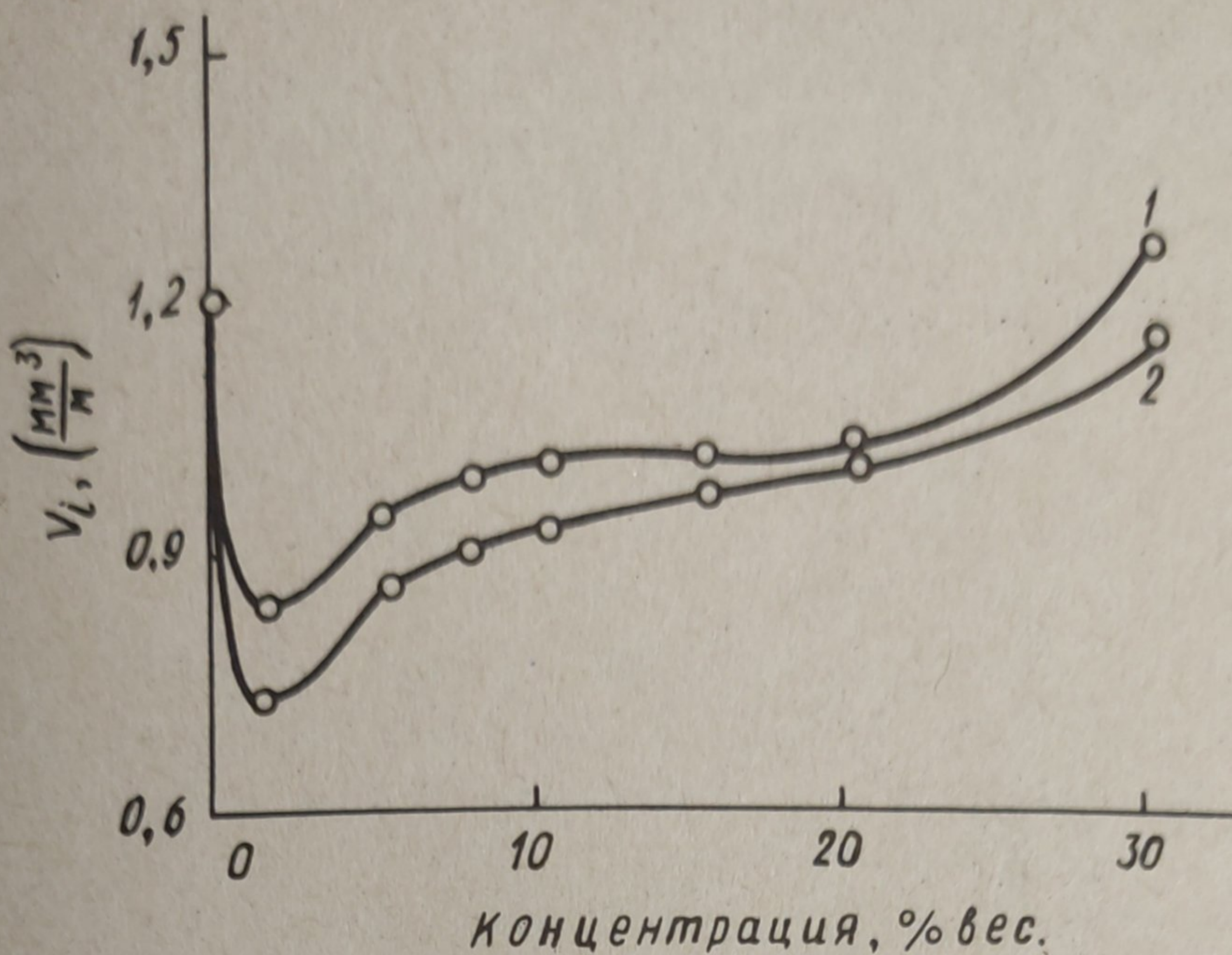


Рис. 3. Зависимость стойкости к истиранию композиций полиэтилена от содержания наполнителей:

1 - бутосила; 2 - аэросила марки К-7-30.

этом все образцы разрушаются на стадии роста шейки. Т.е., начиная с концентрации наполнителя 10%, главную ответственность за сопротивление композиций пластическому разрушению несет процесс рекристаллизации [5].

Особенно отчетливо момент коагуляционного структурообразования виден по ПТР (рис. 2). Резкое изменение в реологическом поведении композиций при концентрации наполнителей выше 10% можно трактовать, наряду со специфическими поверхностными явлениями на границе раздела полимер-наполнитель, как следствие возникновения пространственных структур из частиц наполнителя. Это ограничивает подвижность структурных элементов и снижает их способность к взаимному скольжению относительно друг друга.

Для рационального применения новых композиционных материалов необходимо знание их износостойкости, поэтому ставилось существенным изучить влияние наполнителей на стойкость к истиранию полученных композиций.

Износостойкость оценивалась по уменьшению объема образца в мм<sup>3</sup> на 1 м пути истирания. В результате проведенных исследований установлено, что наполнение полиэтилена модифицированным аэросилом в концентрациях от 1 до 30% заметно

повышает устойчивость композиций к фрикционному износу (рис. 3.) При этом минимальный износ наблюдается у композиций с минимальным содержанием наполнителя. С увеличением концентрации до 10% износ резко возрастает, затем при концентрации наполнителя от 10 до 20% его значение несколько стабилизируется и свыше 20% опять возрастает.

Наблюдаемое изменение износостойкости наполненного полиэтилена может быть связано с двумя факторами. Во-первых, с влиянием наполнителя на степень и характер структурной упорядоченности полимеров, во-вторых, со структурообразованием самого наполнителя. Влияние каждого из этих факторов проявляется при различных концентрациях наполнителя. Так, значительное увеличение износостойкости при содержании наполнителя 1% может быть связано только с более однородной и мелкосферолитной структурой полимера, которой отвечают, как известно, более высокие значения ряда механических свойств [6]. Снижение износостойкости при дальнейшем сравнительно малом заполнении (от 1 до 10%), когда частиц наполнителя еще недостаточно для образования собственной структуры, происходит, вероятно, за счет увеличения внутренних дефектов системы, так как увеличивается протяженность границ раздела в образцах (под границей подразумевается слой материала, имеющий конечный объем). Вследствие этого образцы становятся менее плотными.

Что же касается композиций с концентрацией наполнителей от 10 до 20%, то для них устойчивость к фрикционному износу является следствием образования структурной сетки из дисперсных частиц. Однако благоприятное влияние структурного каркаса на износостойкость наполненного полиэтилена сказывается лишь до определенной концентрации наполнителя (в рассмотренном случае до 20%). При большем заполнении на величине износостойкости начинают сказываться ослабляющие факторы, связанные, очевидно, с возникновением перенапряжений, дефектов, агрегатов частиц, внутрь которых полимер не проникает, и т.д.

Таким образом, в результате проделанной работы показано, что существенное влияние на изменение физико-механических свойств исследованных композиций оказывают как структурные изменения в полиэтилене, так и структурообразование самих наполнителей. При этом вклад надмолекулярного и коагуляционного структурообразования в формирование свойств наполненного полиэтилена зависит от концентрации наполнителей.

## В ы в о д ы

1. Установлено, что введение в полиэтилен исследованных наполнителей в количестве от 1 до 30% вес. приводит к измельчению и гомогенизации сферолитов и увеличению размеров кристаллитов. Степень кристалличности образцов при этом не изменяется.
2. Показано, что существует некоторая критическая концентрация наполнителей, свыше которой происходит резкое изменение  $\sigma_T$ , вязкости и износостойкости. На основании литературных и нами полученных данных естественно отнести этот эффект к возникновению пространственных структур из частиц наполнителей.
3. Показано, что проявление коагуляционного и надмолекулярного структурообразования зависит от концентрации наполнителей.

## Л и т е р а т у р а

1. П. А. Ребиндер. ЖВХО им. Менделеева, 8, 2, 162 (1963).
2. Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман. Коллоидный ж., 26, 121 (1964).
3. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина. Рентгенография полимеров, М., 1972.
4. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967.
5. Д. Ф. Каган, Л. А. Кантор. Механика полимеров, 3, 120 (1965).
6. В. П. Соломко. Механика полимеров, 6, 1031 (1970).