

М.М. Ревяко, А.Я. Маркина,  
Т.А. Бутько, Л.А. Исаеня

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ В  
СТЕКЛОНАПОЛНЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

При наполнении полимеров все большее значение приобретают процессы модифицирования поверхности наполнителей. Модифицирование органическими веществами проводится для того,

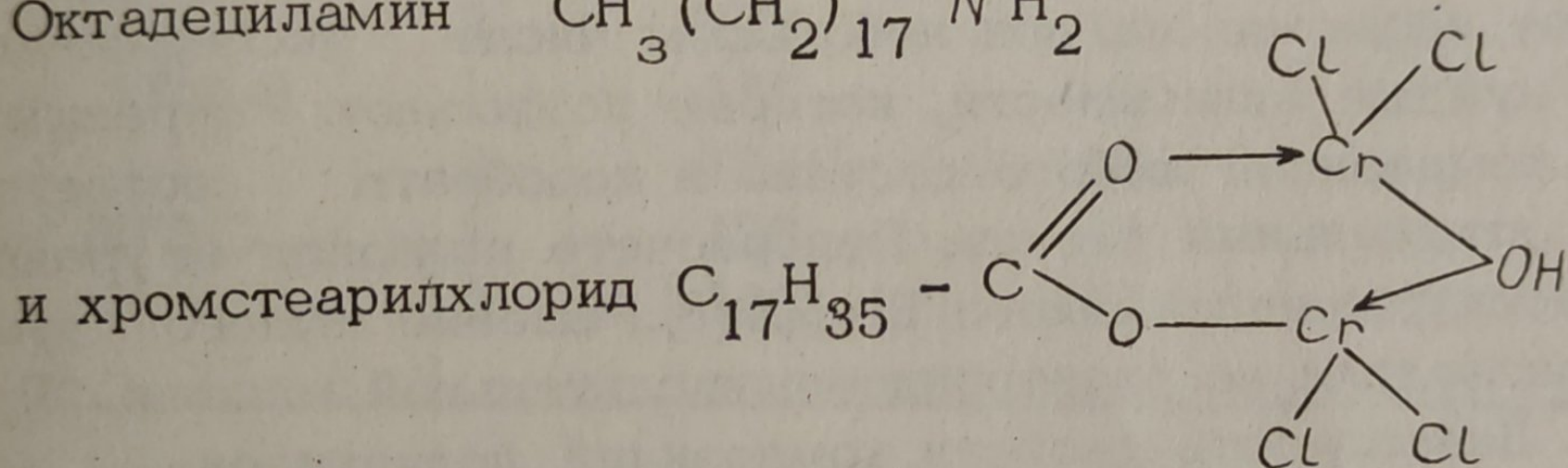


чтобы изменить молекулярные свойства поверхности минерального наполнителя и тем самым обеспечить более эффективное взаимодействие фаз в наполненном полимере [1].

Выполненные нами ранее исследования по адсорбционному модифицированию поверхностно-активными веществами (ПАВ) асбеста свидетельствуют о возможности получения композиций асбонаполненного полиэтилена с улучшенными физико-механическими свойствами [2 - 4].

Целью данной работы является исследование свойств стеклонеполненного полиэтилена, в котором наполнитель модифицирован октадециламином (ОДА), хромстеарилхлоридом (ХСХ), гексаметилендиизоцианатом (ГМЦ), а также (для сравнения) аппретирующими веществами, которые нашли промышленное применение для модификации стекловолокна при производстве стеклопластиков: триэтоксивинилсиланом (ВТЭС) и  $\gamma$ -аминопропилтриоксисиланом (АГМ-9).

Октадециламин  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$



являются катионоактивными ПАВ и должны необратимо адсорбироваться на поверхности стекловолокна [5]. Достаточно длинная углеводородная цепь модификатора одинаковой природы с наполненным полимером сможет обеспечить полимерофильность модифицированного наполнителя [6].

Модификация же стекловолокна ГМЦ, содержащим активные функциональные группы, на наш взгляд, может привести к образованию химических связей между наполнителем и модификатором, что должно обеспечить устойчивое модифицирование поверхности наполнителя.

В работе использовался полиэтилен низкой плотности марки 10802-020 и стекловолокно ВСО-10В, которое измельчалось на отрезки длиной 5 - 10 мм.

Модификация стекловолокна осуществлялась в результате равномерного распыления растворов модификаторов на поверхность этого волокна с последующим высушиванием его до полного удаления растворителя. Содержание модификатора варьировалось от 0,05 до 1,25% по отношению к весу наполнителя.



Композиции из полиэтилена с различным содержанием модифицированного волокна (10, 20, 30 вес.%) готовили на лабораторном экструдере в интервале 140 – 175°С. Образцы для испытаний отливали на машине ТП-32 в интервале 175 – 195°С (температура формы 45 – 60°С, время выдержки в форме под давлением 15 – 40 с).

Для полученных образцов определяли (согласно ГОСТ) следующие характеристики: предел прочности при растяжении (ГОСТ 11262 – 68), пределы прочности при статическом изгибе (ГОСТ 4648 – 63) и сжатии (ГОСТ 4651 – 68), водопоглощение в холодной и кипящей воде (ГОСТ 4650 – 65).

При исследовании свойств стеклонаполненного полиэтилена, содержащего в качестве модификатора поверхности стекловолокна ХСХ и ГМЦ, а также аппреты АГМ-9 и ВТЭС, нами были использованы тройные диаграммы состав – свойство. Тройные диаграммы построены согласно теории статистического планирования эксперимента методом симплексных решеток [7]. Этот метод дает возможность при небольшом числе экспериментов получить нужные зависимости, которые позволяют определить свойства композиций любого состава и подобрать соответственно их оптимальный состав. При расчете исходили из уравнения регрессии, предложенного Шеффе [8]. Решение общего уравнения производили на электронно-вычислительной машине "Проминь-М". Зависимость свойств композиций полиэтилен – модифицированное октадециламином стекловолокно от содержания отдельных компонентов выражали в виде обычных двойных диаграмм.

Существенный интерес для оценки модифицирующего влияния добавок представляло также изучение адсорбционных явлений, происходящих на границе раздела фаз полимер – наполнитель.

Адсорбцию модификаторов стекловолокном из растворов их в толуоле (ОДА, ГМЦ, АГМ-9, ВТЭС) и изопропиловом спирте (ХСХ) проводили в колбах с притертыми пробками при непрерывном встряхивании в течение 24 – 48 ч (до установления равновесия). Величину адсорбции оценивали по разности исходной и равновесной концентраций растворов, которые определяли рефрактометрически.

Добавляя к равновесным растворам растворитель и снова добиваясь установления равновесия, определяли количество необратимо сорбированного модификатора и рассчитывали физическую и химическую сорбцию.

С введением стекловолокна в полиэтилен значительно возрастает предел прочности полученных композиций при растяже-



нии (10% стекловолокна -  $\sigma_p = 149 \text{ кгс/см}^2$ , 30% стекловолокна -  $\sigma_p = 187 \text{ кгс/см}^2$ ). Введение модификатора до определенной концентрации способствует дальнейшему увеличению  $\sigma_p$  (табл. 1).

Таблица 1. Прочностные показатели полиэтилена, наполненного модифицированным стекловолокном

Модификатор	Состав композиции, %	$\sigma_p, 2$ кгс/см	$\epsilon, \%$	$\sigma_{изг}, 2$ кгс/см	$\sigma_{сж}, 2$ кгс/см
Октадециламин	1*	144	47	200	203
	2**	154	34	231	187
Хромстеарил-хлорид	1	150	50	220	215
	2	175	45	240	230
Гексаметилен-диизоцианат	1	140	45	200	214
	2	175	15	250	220
Силан АГМ-9	1	155	40	180	210
	2	195	20	290	230
Силан ВТЭС	1	135	40	190	204
	2	160	14	270	220

\*1 - 10% стекловолокна, 0,05% модификатора.

\*\*2 - 30% стекловолокна, 1,25% модификатора.

Аналогичным образом изменяются другие прочностные характеристики системы: пределы прочности при статическом изгибе и сжатию. Максимальным значением прочностных показателей характеризуются композиции, содержащие 0,2 - 0,45% ГМЦ; 1,25% АГМ-9, 1,25% ВТЭС; 0,3 - 0,77% ХСХ; 0,1 - 0,25% ОДА (табл. 2).

Экспериментальный характер зависимости прочностных показателей стеклонаполненного полиэтилена от содержания модификатора в системе совпадает с данными, полученными при адсорбционной модификации пигментов и наполнителей поверхностно-активными веществами в работах А.Б. Таубмана и С.Н. Толстой с сотрудниками [9 - 10]. Они считают, что при небольших концентрациях модификатора в случае неполного пок-



Таблица 2. Максимальные прочностные показатели композиций, содержащих 30% стекловолокна, обработанного различными модификаторами

Модификатор	Содержание модификатора, % к весу наполнителя	$\sigma_p$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{изг}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{сж}$ , кгс/см <sup>2</sup>
Отсутствует	-	182	321	222
Хромстеарил-хлорид	0,3--0,77	165	260	220
Октадециламин	0,1--0,25	211	361	236
Гексаметилендиизоцианат	0,2--0,45	195	250	220
Силан АГМ-9	1,25	195	290	230
Силан ВТЭС	1,25	160	300	220

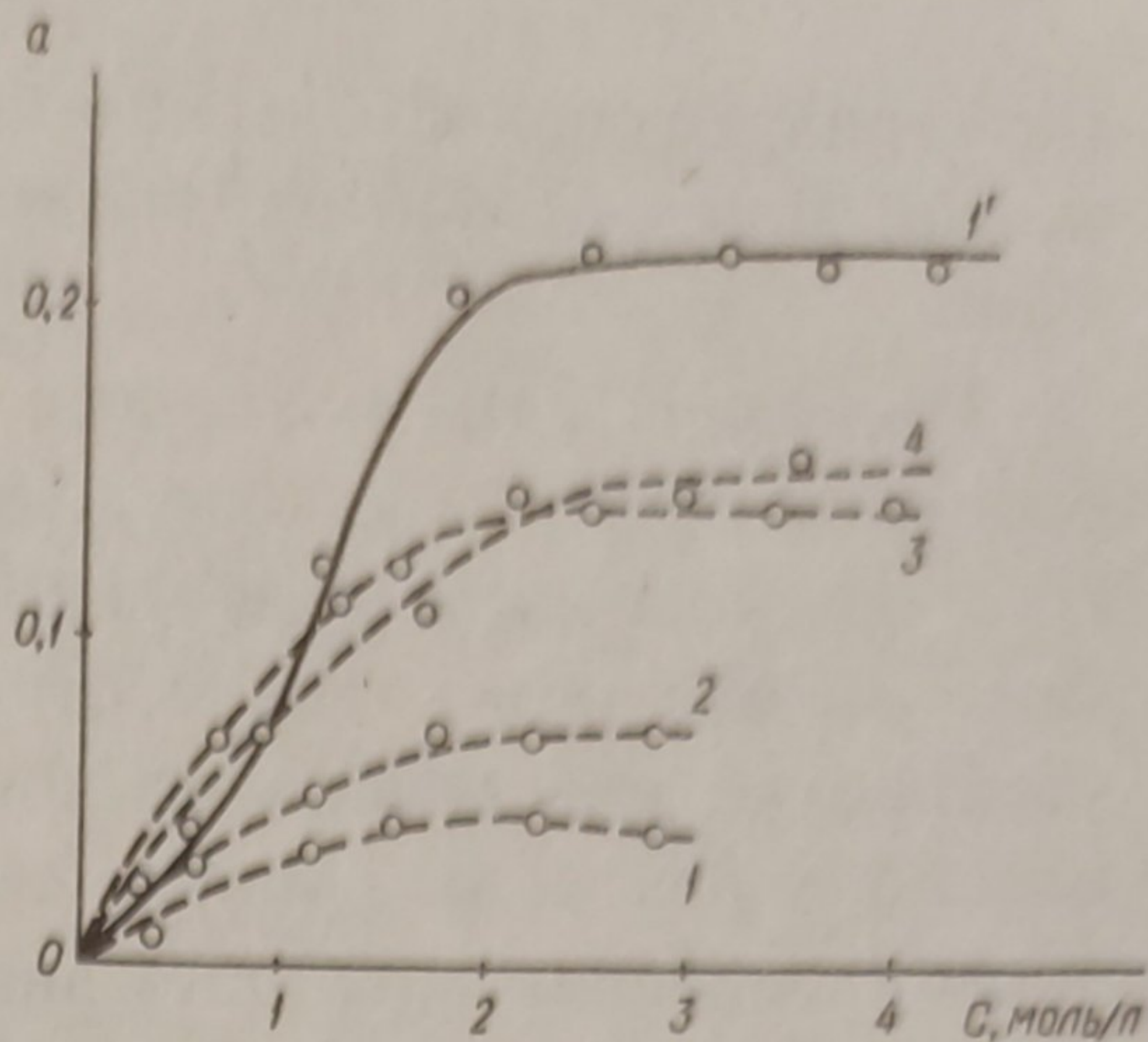
рытия хемосорбционным слоем модификатора поверхности наполнителя создается "мозаичность" поверхности частиц наполнителя и возникает такое соотношение гидрофильных и гидрофобных участков, при котором осуществляются оптимальные условия упрочнения системы в результате образования в ней двух сопряженных сеток: частиц твердой фазы и полимера в пленочной форме повышенной прочности. При дальнейшем увеличении концентрации модификатора прочностные характеристики системы уменьшаются, в связи с тем, что при увеличении степени покрытия поверхности наполнителя модификатором уменьшается число контактов между частицами наполнителя.

Сравнительная оценка эффективности используемых модификаторов при их влиянии на прочностные свойства исследуемых наполненных систем содержится в табл. 2.

Как видно из приведенной таблицы, предел прочности при разрыве для оптимальных композиций, содержащих в качестве модификатора поверхности стекловолокна ОДА, выше, а в случае использования ГМЦ равен значениям  $\sigma_p$  для композиций, содержащих в качестве аппрета АГМ-9. Композиции с ХСХ и ВТЭС характеризуются практически одинаковыми значениями прочностных характеристик. Стеклонаполненный полиэтилен, в котором использован в качестве модификатора октадециламин, отличается более высокими значениями всех исследованных прочностных показателей, чем композиции с АГМ-9 применяемого в качестве аппрета, не говоря уже о композициях, в которых стекловолокно аппретировано ВТЭС.



Рис. 1. Зависимость адсорбции (сплошная линия) и химической сорбции (пунктир) различных модификаторов на стекловолочном от концентрации равновесного раствора (а-- адсорбция на 1 г стекловолочка): 1,1'--гексаметилендиизоцианат; 2--силан ВТЭС; 3--хромстеарилхлорид; 4--силан АГМ-9.



Очень важной характеристикой для стеклопластиков является водопоглощение, так как присутствие в композиции такого гидрофильного наполнителя, как стекловолочко, значительно увеличивает водопоглощение наполненной системы и ухудшает физико-механические свойства композиционного материала. Поэтому исследование влияния модификации поверхности стекловолочка на водопоглощение наполненного им полиэтилена представляет особый интерес.

Экспериментальные данные указывают на то, что модификация поверхности стекловолочка приводит к снижению водопоглощения системы в холодной и горячей воде, так как модифицируя стекловолочко, мы тем самым создаем на его поверхности слой, не притягивающий воду. При содержании 30% стекловолочка и 1,25% указанного модификатора значения водопоглощения стеклонеполненного полиэтилена составляли в холодной воде: ВТЭС - 0,008; ХСХ - 0,04; ОДА - 0,0017; ГМЦ - 0,04; АГМ-9 - 0,004%; в кипящей воде: ВТЭС - 0,015; ХСХ - 0,14; ОДА - 0,0074; ГМЦ - 0,30; АГМ --9 - 0,125%. Наилучшим модификатором поверхности стекловолочка, с точки зрения его влияния на водопоглощение наполненной системы, является ВТЭС. Из вновь используемых модификаторов наиболее эффективным оказался ОДА.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции стекловолочном исследованных модификаторов в координатах: количество граммов модификатора на один грамм стекловолочка - концентрация равновесного раствора в молях на литр. Характерным является тот факт, что наибольшим значением химической сорбции характеризуются модификаторы, молекулы которых содержат в своем составе аминогруппы (АГМ-9). Молекулы АГМ--9 ха-



рактируются наибольшим сродством к поверхности стекловолокна. Для АГМ-9 наблюдается отсутствие физической сорбции.

Молекулы ГМЦ показывают сравнительно очень большое сродство к стекловолокну. Однако сорбция физическая для этого модификатора значительно превышает сорбцию химическую. Видимо, это объясняется строением ГМЦ. Высокие значения сорбции на стекловолокне показывает ХСХ. Для этого модификатора характерным является близкое значение общей и химической сорбции, т.е. значения физической сорбции невелики.

К сожалению, вследствие низкой растворимости ОДА нам не удалось при использовании рефрактометрии для оценки концентрации растворов определить предельную адсорбцию этого модификатора поверхностью стекловолокна.

Сопоставляя данные адсорбции модификаторов поверхностью стекловолокна с прочностными свойствами полиэтилена, наполненного модифицированным стекловолокном, можно сделать вывод, что наибольшим модифицирующим эффектом характеризуются вещества, которые химически закрепляются на поверхности стекловолокна.

#### Л и т е р а т у р а

1. Толстая С.Н., Михайлова С.С., Уваров А.В. Макромолекулы на границе раздела фаз. Сборник. Киев, 1971, с. 78.
2. Ревяко М.М., Маркина А.Я. "Пластические массы", №3, 68 (1972).
3. Ревяко М.М., Полуянович В.Я., Маркина А.Я. Тез. докл. Всесоюзн. научн.-техн. конф. "Композиционные полимерные материалы и их применение" Гомель, 1972.
4. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Мельничук И.М. "Весті АН БССР. Сер. хім. навук", №5, 1973.
5. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. М., 1971.
6. Таубман А.Б., Толстая С.Н., Михайлова С.С. Коллоидн. ж., 26, №3, 356 (1964).
7. Новик Ф.С., Минц Р.С., Молков Ю.С. "Зав. лаб." № 7, 840 (1967).
8. Scheffe H.J. Royal Statistic Soc. Ser. B, 20, №2, 344 (1958).
9. Толстая С.Н., Таубман А.Б. ЖВХО им. Д.И. Менделеева №4, 25 (1966).
10. Яхнин Е.Ф., Таубман А.Б. ДАН СССР, 152, №2, 33 (1963).