

В.А. Злобина, М.Л. Кербер,  
А.И. Музыкантова, Т.А. Егорова

## ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА, АРМИРОВАННОГО СТЕКЛОВОЛОКНОМ

Известно [1--3], что одним из методов улучшения физико-механических свойств армированных термопластов является модификация поверхности волокна кремнийорганическими соединениями. Однако, как показано в работе [5] на примере полиолефинов, наибольшая эффективность достигается при использовании стекловолокна, обработанного составом на основе кремнийорганического соединения в смеси с реакционно-способной смолой.

В связи с этим представляло интерес исследовать влияние некоторых реакционноспособных синтетических смол на адгезионную прочность системы полиэтилен -- модифицированное стекловолокно и физико-механические свойства армированного полиэтилена.

Одновременно была предпринята попытка оценить степень изменения линейных размеров стекловолокна в процессе переработки материала.

Объектом исследования служил полиэтилен низкой плотности марки 10802-020 с показателем текучести расплава 2г/10 мин

и плотностью  $0,9200 \text{ г/см}^3$ . В качестве наполнителя использовалось стекловолокно (СВ) алюмоборосиликатного состава, воздушно-сухое (ВССВ) и обработанное следующими аппретами:  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисланом (АГМ-9), смесью АГМ-9 с эпоксидной смолой марки ЭД-5 1:1 и смесью АГМ-9 с сополимером этилена с винилацетатом (СЭВА) 1:2. Аппретирование волокна АГМ-9 проводилось по общепринятой методике, аппретирование смесями -- из 1,5% раствора в ксилоле.

Адгезию определяли, измеряя усилие сдвига (скорость 2 см/мин) СВ относительно пленки полиэтилена. Формирование адгезионного контакта проводили по методике [4]. Адгезионную прочность рассчитывали как среднее арифметическое из 50--60 экспериментов с учетом дисперсии ее значений ( $S\sigma$ ).

Композиции армированного полиэтилена готовили путем смешения предварительно нарубленного воздушно-сухого или аппретированного волокна с полиэтиленом на лабораторном смесителе "Бенбери" при температуре  $170\text{--}180^\circ\text{C}$  в течение 4 мин. Физико-механические свойства композиций характеризовали прочностью при растяжении и теплостойкостью по Вика. Определение величины набухания композиций проводили весовым методом в толуоле при  $25^\circ\text{C}$ . Остальные характеристики определяли в соответствии с ГОСТ на испытание пластмасс.

Стандартные образцы для испытаний готовились методом литья под давлением при температуре материала  $200\text{--}205^\circ\text{C}$ . Степень измельчения СВ в процессе изготовления и переработки композиций определяли с помощью оптического микроскопа МИР-2 при увеличении  $33\times$ .

В табл. 1 приведены данные, характеризующие изменение адгезионной прочности на границе раздела ПЭ-СВ в зависимости от состава аппретирующей смеси.

Таблица 1. Влияние аппрета на адгезионную прочность на границе раздела ПЭ-СВ

Аппрет	Адгезия, $\text{кг/см}^2$	
	в воздушной атмосфере	в инертной среде ( $\text{N}_2$ )
Необработанное СВ	30,6	29,2
АГМ-9	70	68,5
АГМ-9 + ЭД-5	110	100,4
АГМ-9 + СЭВА	104	96,3

Результаты показывают, что применение аппретов позволяет значительно повысить адгезию полиэтилена к поверхности СВ. Так, при использовании волокон, аппретированных АГМ-9, адгезионная прочность  $\sigma_{\text{адг}}$  повышается более чем в 2 раза. Введение эпоксидной смолы повышает  $\sigma_{\text{адг}}$  на 57%, а сополимера ЭВА - на 48,6% по сравнению с  $\sigma_{\text{адг}}$  для СВ, аппретированного АГМ-9. При этом во всех случаях наблюдалась четко выраженная экстремальная зависимость адгезионной прочности от количества аппрета на поверхности волокна. Максимальная  $\sigma_{\text{адг}}$  получена при содержании АГМ-9 на стекловолокне 0,3—0,5%, ЭД-5—0,5, СЭВА—1%. Более низкие или высокие концентрации приводят к снижению адгезии. По возрастанию влияния на  $\sigma_{\text{адг}}$  исследуемые аппретирующие составы можно расположить в ряд:

$$(\text{АГМ-9} + \text{ЭД-5}) < (\text{АГМ-9} + \text{СЭВА}) < \text{АГМ-9} .$$

Повышение адгезионной прочности ПЭ к СВ, обработанному АГМ-9 (содержащим свободные группы  $\text{NH}_2$ ) и эпоксидной смолой, следует связать, видимо, с возможностью образования химической связи ПЭ с поверхностью СВ через мостик аппрет-эпоксид. Кроме того, не исключено возникновение химической связи через эпоксидную смолу, которая способна химически взаимодействовать с СВ.

Повышение адгезионной прочности в системах, содержащих сополимер ЭВА, можно связать с его способностью хорошо смачивать поверхность СВ, а также со значительной полярностью его макромолекул.

Для проверки отмеченного ранее [4] влияния процессов термоокисления на  $\sigma_{\text{адг}}$  нами исследовано изменение последней при формировании системы ПЭ-СВ в инертной среде. Из приведенных результатов (см. табл. 1) видно, что в отсутствие кислорода заметное снижение адгезии полиэтилена к стекловолокну наблюдается лишь в случае модификации волокна смесями АГМ-9 + ЭД-5 и АГМ-9 + СЭВА.

Изменение адгезионной прочности в результате модификации стекловолокна отражается на свойствах армированного полиэтилена.

На рис. 1 приведена зависимость плотности образцов от концентрации волокна и природы аппрета. Видно, что повыше-

ние плотности образцов, содержащих аппретированное стекловолокно, происходит интенсивнее, чем у образцов с необработанным СВ. При этом абсолютная величина прироста плотности повышается симбатно с ростом величины адгезионной прочности. На наш взгляд, это следует связывать с улучшением смачиваемости СВ полиэтиленом при использовании выбранных

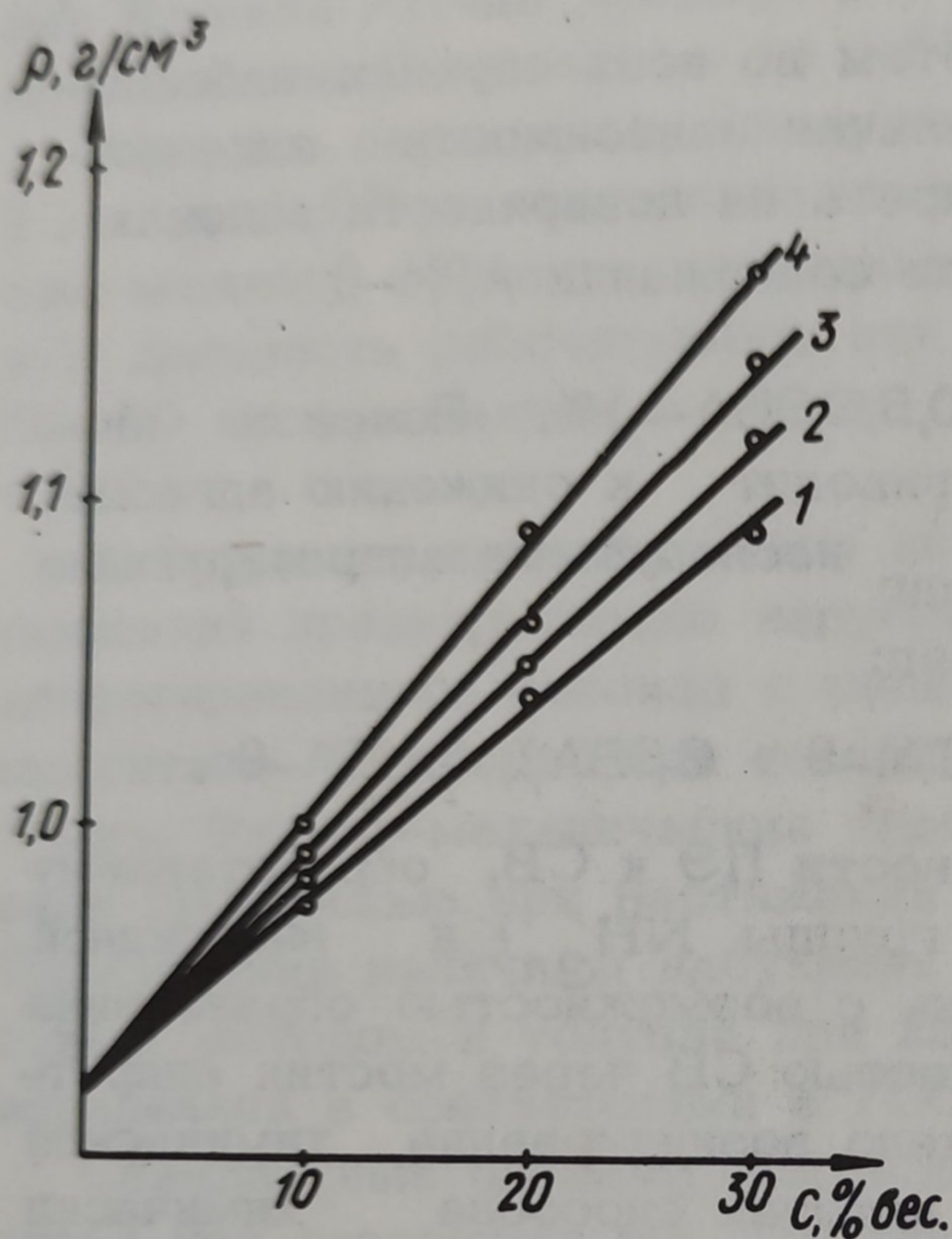


Рис. 1. Зависимость плотности наполненного полиэтилена от концентрации стекловолокна:  
 1 - ВССВ; 2 - СВ обработано АГМ-9; 3 - СВ обработано смесью (АГМ-9 + СЭВА); 4 - СВ обработано смесью (АГМ-9 + ЭД-20).

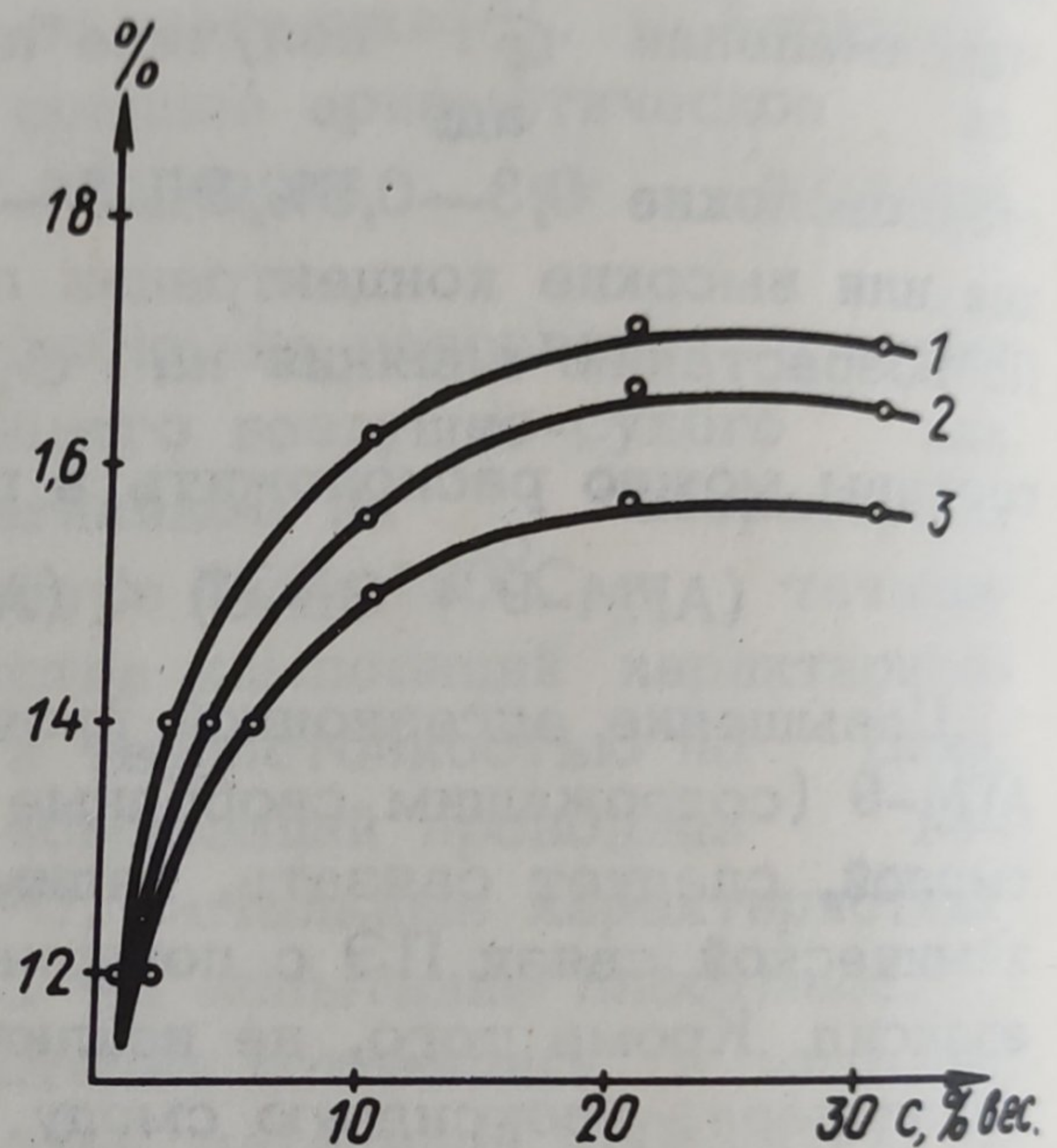


Рис. 2. Зависимость величины предельного набухания армированного полиэтилена от концентрации стекловолокна (обозначения см. на рис. 1).

аппретизирующих смесей и обусловленным с этим явлением уменьшением пористости на поверхности раздела полимер-СВ. Это подтверждается также результатами определения набухания образцов композиций, приведенных на рис. 2. Минимальная величина равновесного набухания наблюдается для образцов, которые содержат СВ, модифицированное смесью АГМ-9 с ЭД-5.

Как и при наполнении большинства термопластов, теплостойкость стеклонаполненного ПЭ с увеличением концентрации СВ возрастает. Следует, однако, подчеркнуть, что наибольшее значение этой характеристики достигается при введении модифицированного СВ.

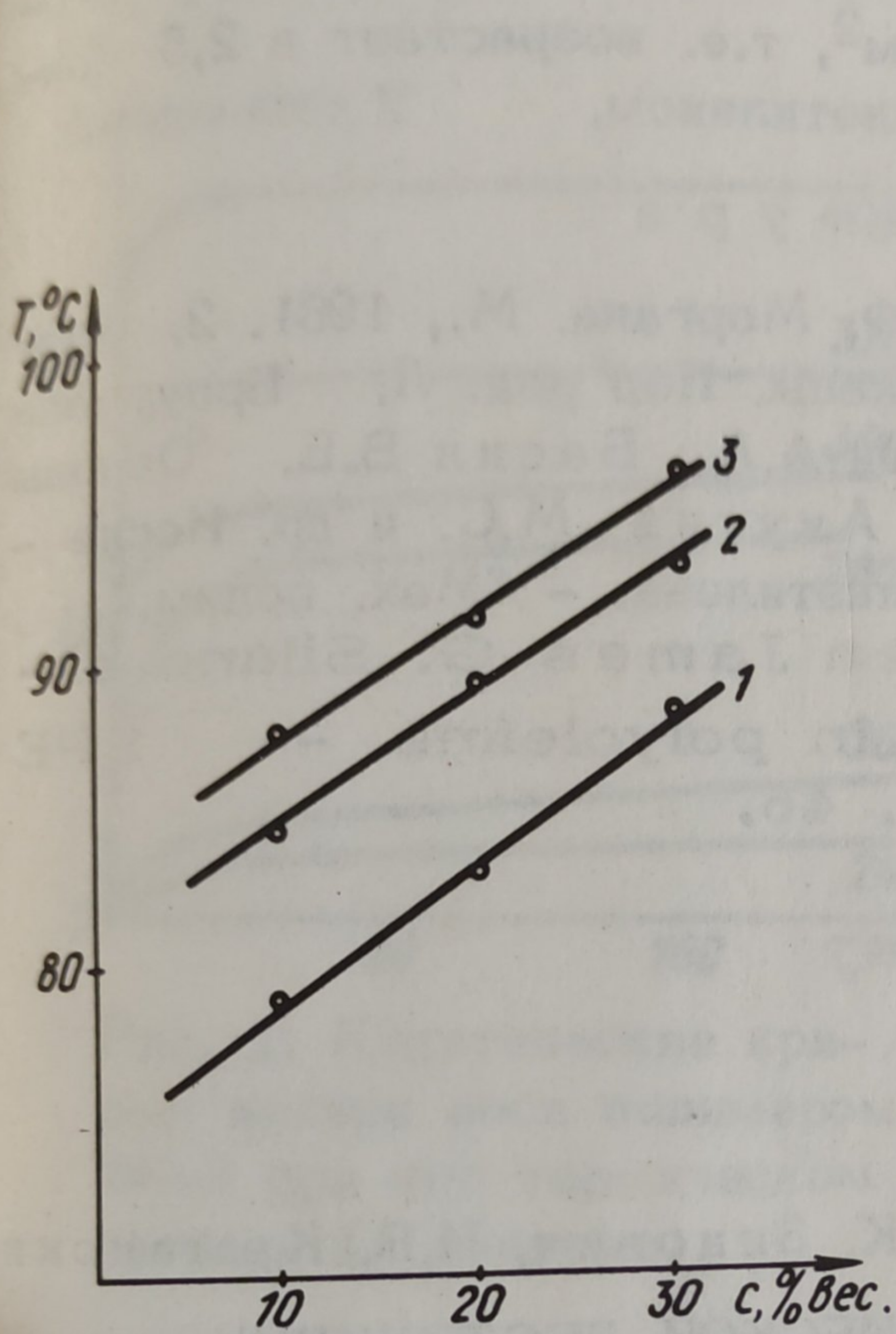


Рис. 3. Зависимость теплостойкости армированного полиэтилена от содержания стекловолокна (нагрузка 2 кг) (обозначения см. на рис. 2).

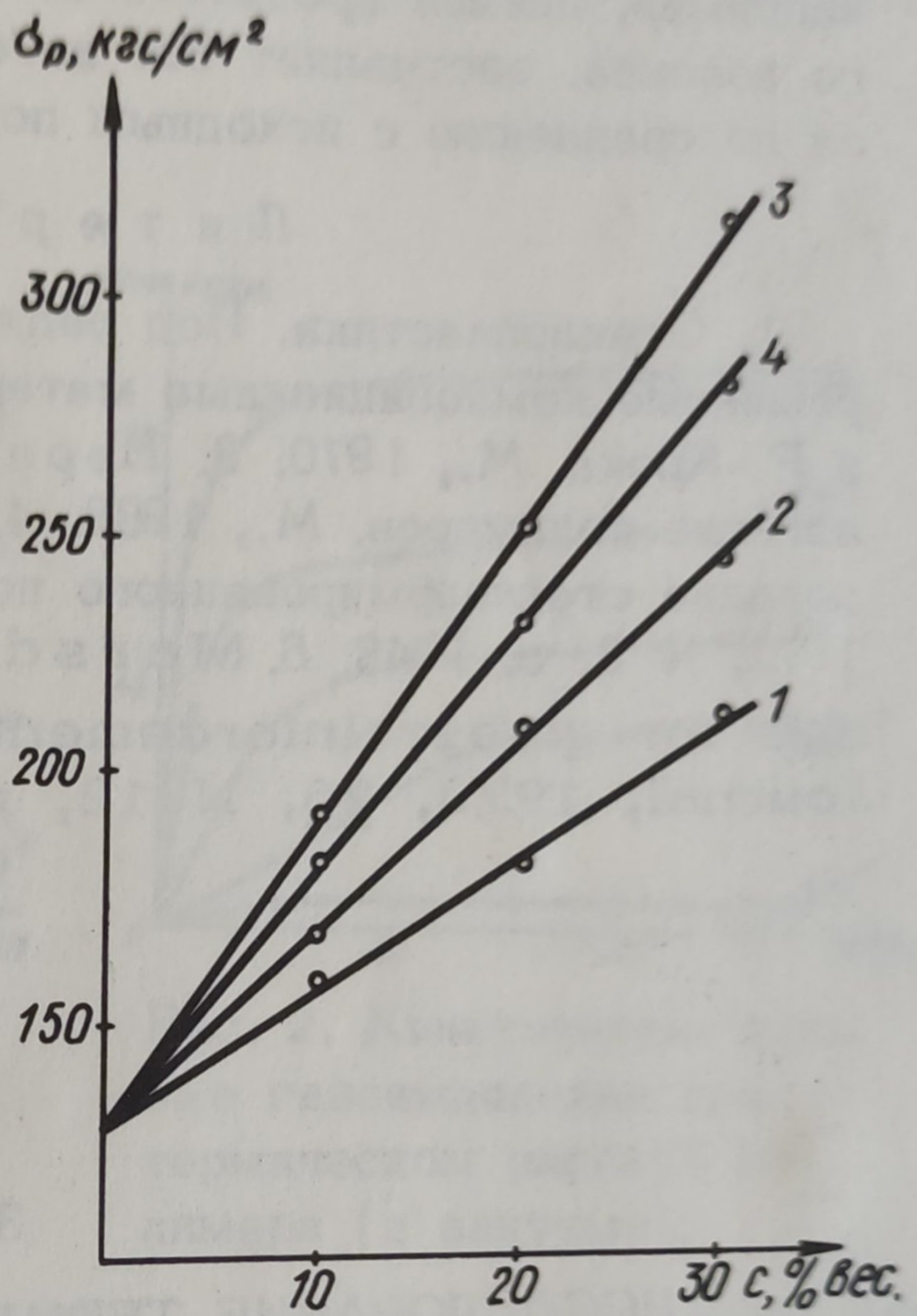


Рис. 4. Влияние концентрации стекловолокна на предел прочности армированного полиэтилена (обозначения см. на рис. 1).

Особенно отчетливо влияние аппретирования проявляется при увеличении нагрузки до 2 кг (рис. 3). Повышение адгезионного взаимодействия на границе ПЭ-СВ при использовании аппретов приводит к еще большему ограничению подвижности молекул полимера, что и является причиной увеличения теплостойкости.

Прочность наполненных систем, как известно, в значительной степени определяется адгезией полимера к частицам наполнителя. Поэтому при изучении прочности исследуемых композиций естественно было ожидать, что максимальная величина

Б<sub>р</sub> будет достигаться при армировании ПЭ стекловолокном, алпретированным АГМ-9 + ЭД-5 и АГМ-9 + СЭВА. Экспериментальные данные полностью подтвердили это предположение. Как видно из рис. 4, наибольший усиливающий эффект обеспечивает стекловолокно, алпретированное АГМ-9 + СЭВА. Так, например, предел прочности композиции, содержащей 30% этого волокна, составляет 320 кг/см<sup>2</sup>, т.е. возрастает в 2,5 раза по сравнению с исходным полиэтиленом.

#### Л и т е р а т у р а

1. Стеклопластики. Под ред. Ф. Моргана. М., 1961.
2. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М., 1970.
3. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., 1969.
4. Акутин М.С. и др. Исследование стеклоармированного полиэтилена. - "Мех. полим.", 1972, № 6, с. 1048.
5. Marsden James G. Silane sizes for glassreinforcement in polyolefins. -- SPE Journal, 1970, 26, N 12, p. 46.