

УДК 678.742.23:678.046.364.01:53

М.М. Ревяко (канд.техн.наук),
А.Я. Маркина (канд.хим.наук),
Л.А. Исаеня, Г.А. Корсунова

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ТАЛЬКОМ

Известно, что твердая поверхность, достаточно сильно взаимодействующая с полимером, в большей или меньшей степени может ориентировать его молекулы и надмолекулярные образования, следствием чего является повышение или понижение плотности упаковки макромолекул в граничном с наполнителем слое [1]. Поэтому представляет интерес исследование влияния модификации минеральных наполнителей поверхностно-активными веществами (ПАВ) на плотность упаковки макромолекул в наполненном органофилизированным наполнителем полимере, что впервые было предпринято нами в работе [2].

В настоящем исследовании мы попытались установить связь между параметрами, характеризующими плотность упаковки в наполненной системе, с модифицированным наполнителем, а

также данными по ИК-спектроскопическим исследованиям и адсорбции модификатора поверхностью наполнителя.

Объектом исследования явился полиэтилен низкой плотности марки 10702-020 (показатель текучести расплава 2,1 г/10 мин) и тальк марки Б, модифицированный катионоактивными ПАВ (октадециламином, препаратом 246-Н) и полимерным модификатором - полиэтиленимином (ПЭИМ) с содержанием сухого остатка 25,7%.

Для тальконаполненного полиэтилена были проведены прямые определения плотности (ГОСТ 6709-53), исследованы равновесное набухание в п-ксилоле при 50°C [3] и водопоглощение в холодной и горячей (100°C) воде (ГОСТ 4650-65).

Адсорбция модификаторов поверхностью талька исследовалась весовым методом и определялась по изменению показателя преломления растворов после взбалтывания в течение 48 ч суспензии талька в растворе модификатора.

Табл. 1. Свойства, характеризующие плотность упаковки макромолекул в полиэтилене, наполненном тальком, модифицированным препаратом 246-Н

Процент наполнения	Свойства композиции	Концентрация модификатора							
		0	0,5	1,0	2	3	5	7,5	10
10%	$\rho, \text{г/см}^3$	0,977	1,002	0,988	0,996	0,994	0,985	0,980	0,986
	$W_{\text{КС}}, \%$	28,6	25,75	25,95	26,15	27,1	28,0	29,4	28,7
	$x_x, \%$	0	0,053	0,052	0,055	0,055	0,060	0,675	0,067
	$x_{\Gamma}, \%$	0,067	0,060	0,061	0,065	0,065	0,070	0,075	0,074
20%	$\rho, \text{г/см}^3$	1,034	1,062	1,071	1,066	1,054	1,052	1,053	1,047
	$W_{\text{КС}}, \%$	24,65	22,4	22,6	23,5	24,8	24,4	25,0	25,0
	$x_x, \%$	0,047	0,035	0,040	0,038	0,042	0,048	0,047	0,043
	$x_{\Gamma}, \%$	0,050	0,044	0,045	0,048	0,048	0,050	0,055	0,058
30%	$\rho, \text{г/см}^3$	1,090	1,123	1,132	1,124	1,110	1,108	1,098	1,101
	$W, \%$	21,4	20,4	20,0	20,8	21,3	21,4	22,85	22,0
	$x_x, \%$	0,041	0,038	0,036	0,040	0,039	0,046	0,048	0,050
	$x_{\Gamma}, \%$	0,045	0,040	0,039	0,040	0,045	0,050	0,055	0,055

ИК-спектры поглощения пленок полиэтилена снимали на спектрофотометре Ур-10 в области длин волн от 400 см^{-1} до 4000 см^{-1} . Пленки толщиной 60 мк получали прессованием,

Модификация поверхности талька осуществлялась путем получения суспензий наполнителя в растворах модификаторов следующих концентраций (вес.%): 0,5; 1; 2; 3; 5; 7,5; 10.

Композиции из полиэтилена с различным содержанием модифицированного наполнителя (10, 20, 30 вес.%) и образцы для испытаний получали так же, как и в работе [4].

Экспериментальные данные, характеризующие плотность упаковки в системе полиэтилен - тальк, модифицированный препаратом 246-Н, представлены в табл. 1. Аналогичные зависимости характерны и для систем с другими модификаторами.

Как следует из приведенных данных табл. 1, наполнение полиэтилена модифицированным тальком приводит к возрастанию плотности образцов на начальных стадиях модифицирования, а затем происходит снижение ее. Область оптимального уплотнения системы приходится на 0,5 - 1% раствор модификаторов (это соответствует и лучшим физико-механическим показателям систем). Наибольшее увеличение плотности наблюдается для композиций с тальком, обработанным растворами ОДА и препаратом 246-Н.

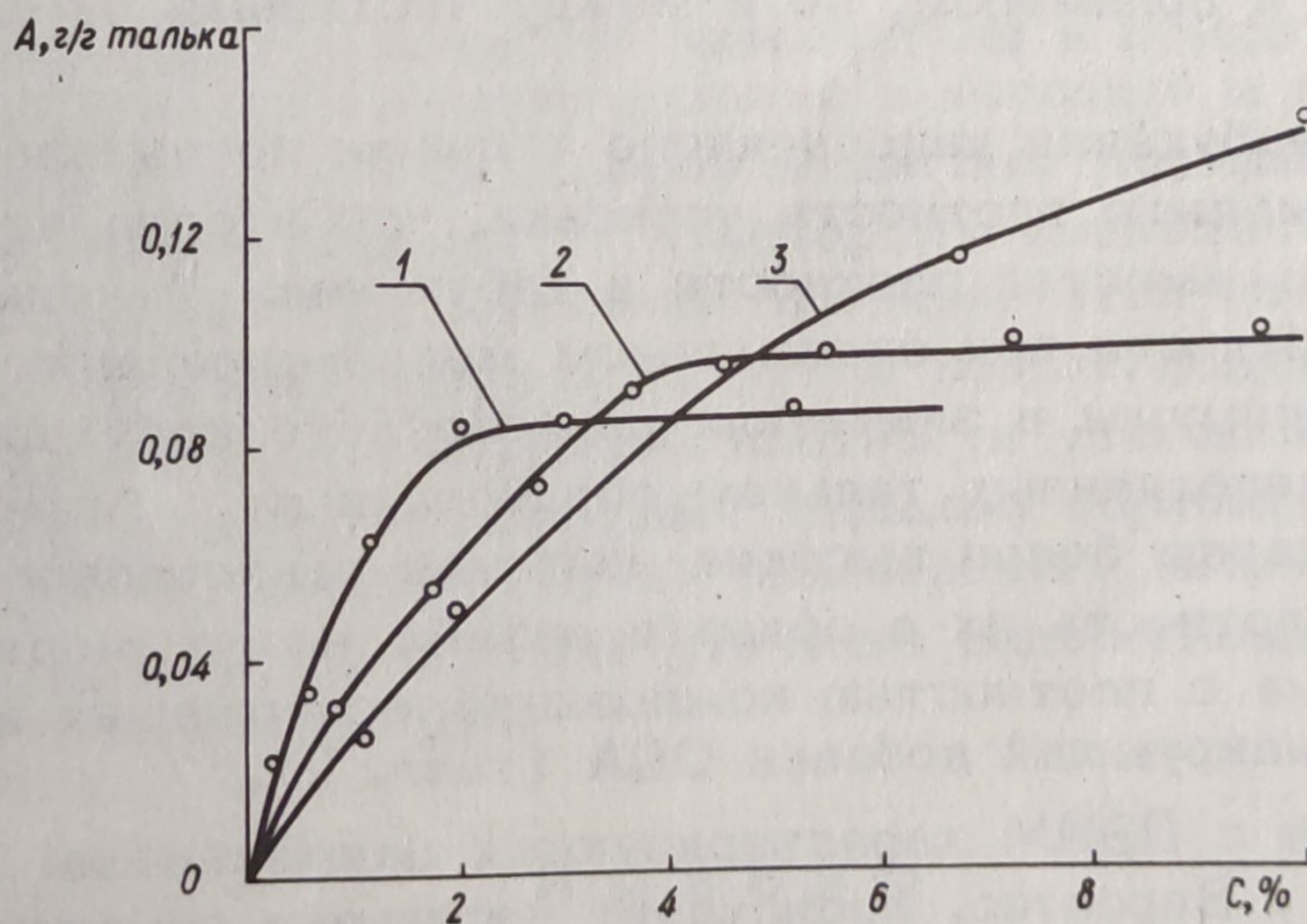


Рис. 1. Изотермы адсорбции тальком: ПЭИМ (1); ОДА (2); препарата 246-Н (кр. 3).

Как показало исследование общей сорбции модификаторов из бензола (для ОДА и препарата 246-Н) и воды (ПЭИМ) (рис.1), область достижения в наполненной системе наиболее плотной

Табл. 2. Свойства композиций на основе полиэтилена и талька в области оптимального модифицирования

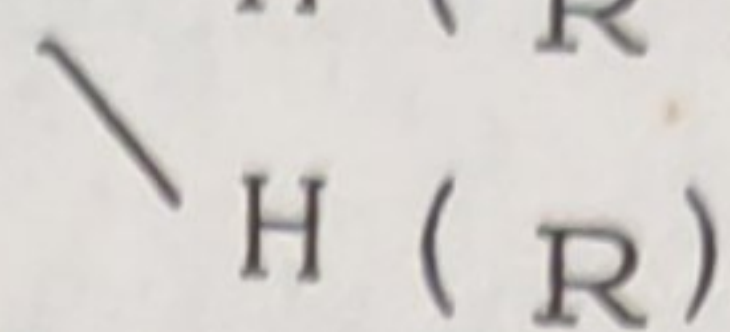
Процент наполнения	Модификатор	Плотность	Набухание в ксилоле	Водопоглощение	
				в хол. воде	в гор. воде
10	ПЭИМ	1,002	24,8	0,495	0,0565
	ОДА	0,988	25,4	0,0505	0,054
	Препарат 246-Н	1,002	25,75	0,053	0,060
20	ПЭИМ	1,044	22,4	0,0375	0,042
	ОДА	1,068	22,3	0,040	0,045
	Препарат 246-Н	1,071	22,6	0,040	0,044
30	ПЭИМ	1,110	20,3	0,031	0,035
	ОДА	1,138	19,65	0,034	0,036
	Препарат 246-Н	1,132	20,0	0,036	0,039

упаковки макромолекул полимера соответствует неполному покрытию поверхности наполнителя модификатором. Это создает возможность для осуществления контактов не только между наполнителем и полимером, но и между частицами самого наполнителя.

Величина набухания наполненного тальком полиэтилена тем больше, чем меньше плотность упаковки, что и следует из сравнения зависимостей плотности и набухания. Максимальным значениям плотности при оптимальном модифицировании соответствуют минимумы в значениях равновесного набухания. Для композиций, наполненных тальком, обработанным препаратом 246-Н, характерны более высокие значения равновесного набухания, хотя плотность их в области оптимального модифицирования сравнима с плотностью композиций, содержащих в качестве модифицирующей добавки ОДА (табл. 2).

Композиции с ПЭИМ характеризуются наименьшими значениями $W_{КС}$. Вероятно, происходит частичная отмывка тех молекул модификаторов, которые адсорбировались физически. В большей степени у композиций, содержащих тальк, обработанный растворами препарата 246-Н и ОДА, и в меньшей - ПЭИМ. Последнее, по-видимому, связано с тем, что (как показали ИК-спектроскопические исследования) в спектре поглощения полиэтилена, обработанного водным раствором ПЭИМ в ус-

ловиях, которые имитируют получение композиционных материалов, обнаружены новые полосы поглощения в области 1650 и 1148 см^{-1} (рис. 2). Они отвечают плоскостным деформационным колебаниям C-N в R-N-H (R) соответственно



[5]. Это свидетельствует о том, что здесь, вероятно, возникает химическая связь между полиэтиленом и ПЭИМ за счет взаимодействия карбоксильных и карбонильных групп полиэтилена с концевыми аминогруппами ПЭИМ.

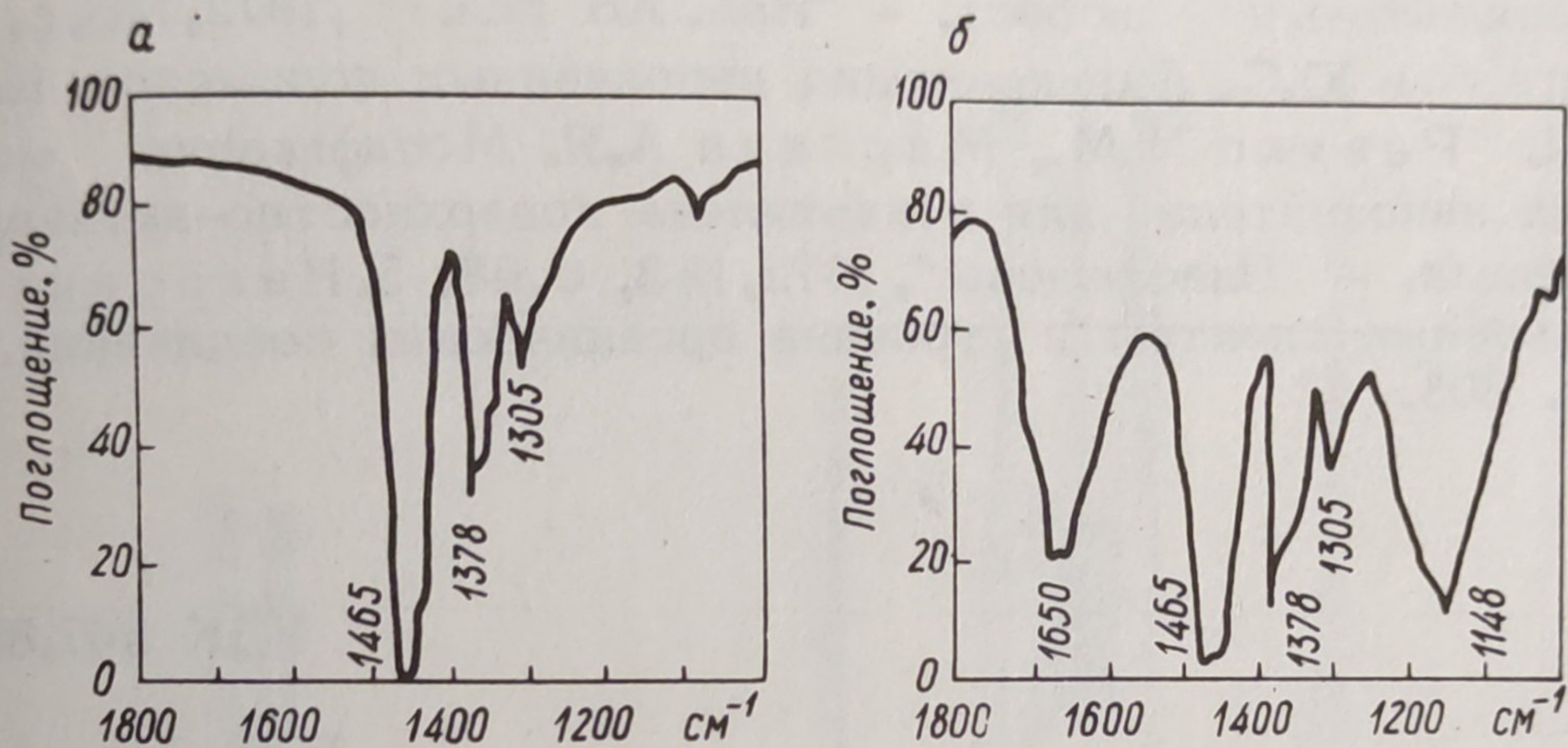


Рис. 2. ИК-спектры исходного полиэтилена (а) и полиэтилена, обработанного ПЭИМ (б).

С увеличением количества наполнителя в композиции происходит уменьшение водопоглощения в холодной и горячей воде, так как тальк - гидрофобное вещество. Модификация поверхности талька приводит к некоторому уменьшению водопоглощения. Однако эта зависимость сохраняется до определенного содержания модификатора. Затем водопоглощение начинает повышаться по мере снижения плотности упаковки.

Для композиций, наполненных тальком, обработанным препаратом 246-Н, как и в случае равновесного набухания в п-ксилоле, характерны большие значения водопоглощения, чем для образцов с ПЭИМ и ОДА.

В ы в о д ы

Модификация поверхности наполнителя способствует увеличению плотности упаковки макромолекул в тальконаполненном полиэтилене. Наибольшая плотность упаковки макромолекул достигается при адсорбции модификатора из растворов 0,5-1%-ной концентрации.

Композиции, в которых тальк был модифицирован ПЭИМ, характеризуются меньшим равновесным набуханием в ксилоле и водопоглощением в холодной и горячей воде.

Л и т е р а т у р а

1. Малинский Ю.М. О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров. - "Успехи химии", 1970, 39, № 8, с. 1511.
2. Ревяко М.М., Маркина А.Я. Плотность упаковки макромолекул в системе полиэтилен-модифицированный поверхностно-активными веществами асбест. - "Изв. АН БССР", 1972, №5, с. 55.
3. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, 1967.
4. Ревяко М.М., Маркина А.Я. Модификация минеральных наполнителей для полиэтилена поверхностно-активными веществами. - "Пластмассы", 1972, № 3, с. 68.
5. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965, с. 203.