

К ВОПРОСУ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ  
ПОЛИОЛЕФИНОВ

Полиолефины, особенно полиэтилен, в последние годы стали одним из важнейших видов полимерных материалов. Мировое производство полиолефинов в 1970 г. составило около 8,3 млн. т, а по прогнозам специалистов в 1980 г. ожидается выпуск этих материалов около 23 млн.т.

Широкому распространению данного класса полимеров способствует удачное сочетание физико-механических и электрических свойств, химической стойкости с легкостью переработки их в различные изделия. Вместе с тем расширение области практического применения этих полимеров выдвигает новые требования по совершенствованию многих свойств этих перспективных материалов.

Улучшение отдельных свойств полиолефинов достигается путем структурного модифицирования, которое может осуществляться различными методами: сополимеризацией, радиационным облучением, совмещением с другими полимерами, пластификацией и введением наполнителей [1]. Последний не нуждается в затратах на специальное оборудование, как, например, этого требуют методы химического и радиационного модифицирования. Кроме того, модифицирование наполнителями позволяет использовать доступные, дешевые наполнители, а это проявляется в снижении стоимости или увеличении ресурсов полимерного сырья.

Примером такого наполнителя может служить гидролизный лигнин, запасы которого в СССР ежегодно накапливаются в количестве более 600 тыс. т [2]. Лигнин является промышленным отходом, чрезмерное накопление которого загрязняет окружающую среду. В этой связи изыскание путей использования лигнина представляет несомненный интерес.

Как следует из рис. 1, разрушающее напряжение при растяжении наполненного гидролизным лигнином полиэтилена высо-

кого давления /марки 10802-020/ незначительно изменяется при содержании наполнителя вплоть до 30-40 вес.%. Это практически не зависит от его дисперсности. Это подтверждает целесообразность применения гидролизного лигнина в качестве наполнителя полиэтилена. Показатель текучести расплава наполненных систем в присутствии лигнина уменьшается.

При наполнении полиолефинов широкое распространение находят также и традиционные наполнители пластмасс: асбест, стекловолокно, мел, тальк, каолин, слюда, аэросил, сажа, древесная мука и т.п. [3].

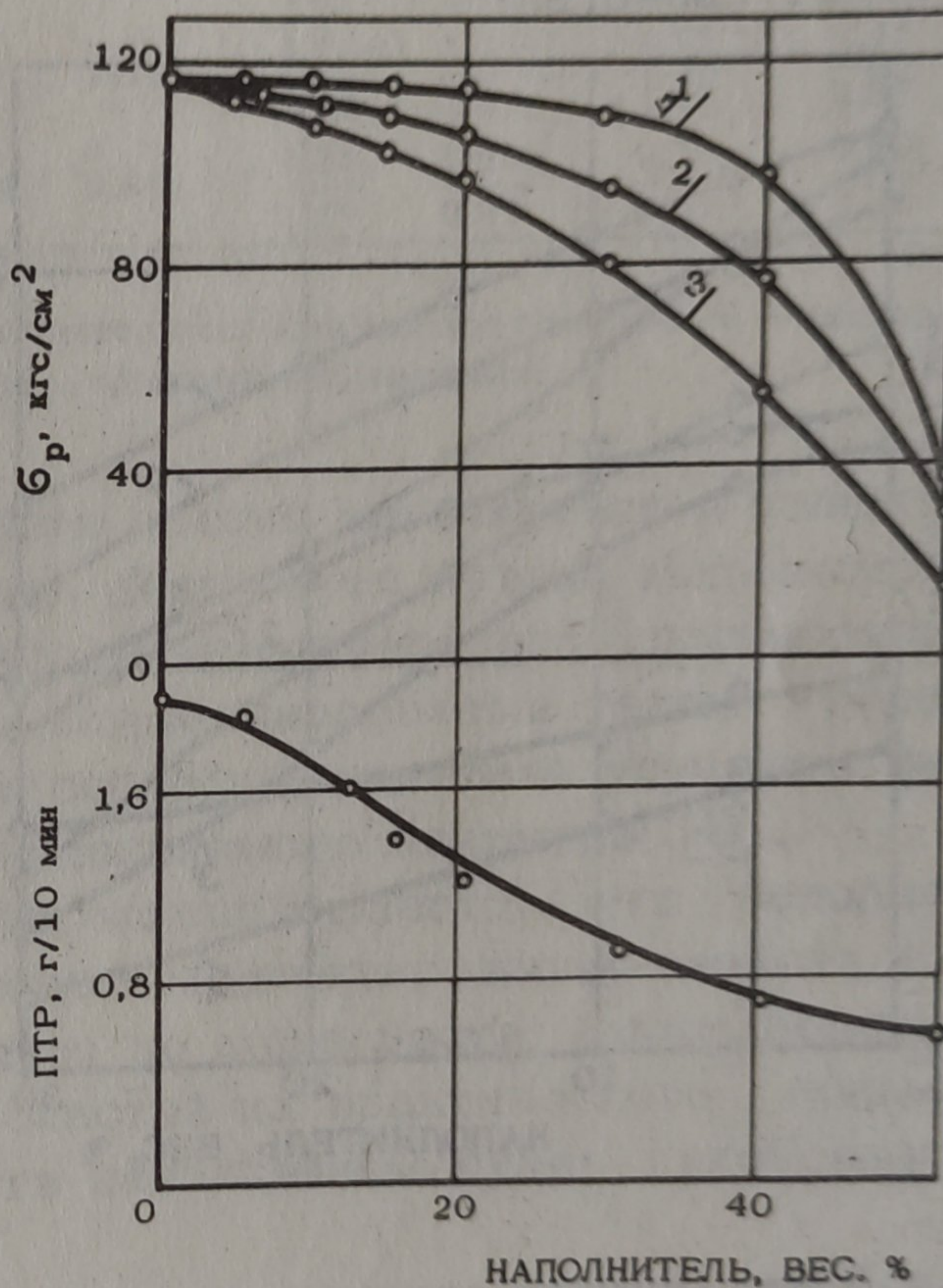


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma_p$ ) и показателя текучести расплава (ПТР) наполненного лигнином полиэтилена высокого давления от концентрации и дисперсности наполнителя; размеры частиц: 1 - до 80 мк; 2 - 80-100; 3 - 100-200 мк. ПТР определен для смеси трех фракций.

На рис. 2 представлены зависимости показателя текучести расплава и разрушающего напряжения при растяжении наполненных хризотилowym асбестом марки К-6-30 композиций полиэтилена среднего давления марки П6020 (ТУ 38-10-2-58-73). В присутствии наполнителя, как и в предыдущем случае (см. рис. 1), из-за повышения вязкости наблюдается снижение ПТР системы. Понижение вязкости, а следовательно, и повышение текучести расплава может быть достигнуто введением пластифицирующих добавок [4]. В частности, торфяной воск способствует заметному повышению текучести расплава асбонаполненных композиций полиэтилена среднего давления.

Разрушающее напряжение асбонаполненных композиций с увеличением концентрации наполнителя монотонно понижается. Понижение прочности наполненных композиций происходит и в присутствии пластифицирующей добавки (см. рис. 2).

Ранее нами было показано, что пластифицирующие добавки вызывают повышение ударной вязкости систем полиолефин-наполнитель [5], способствуют некоторому повышению усадки и снижению внутренних напряжений [6]. В присутствии пластификатора изменяются температуры переходов наполненных композиций [7], изменяются их электрические [8] и теплофизические свойства.

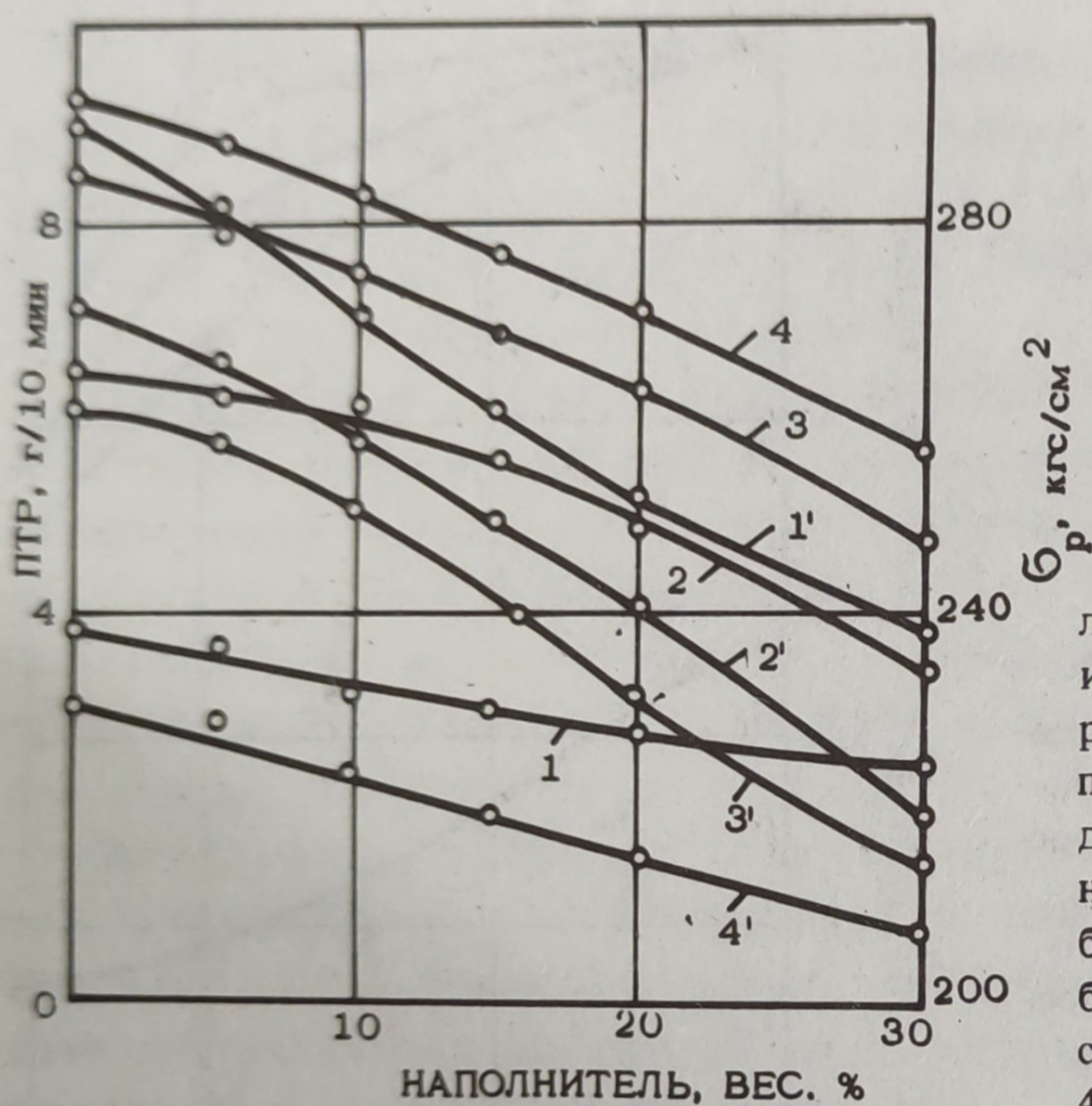


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплава (кр. 1-4) и разрушающего напряжения при растяжении (кр. 1'-4') асбонаполненного полиэтилена среднего давления от концентрации наполнителя и пластифицирующей добавки торфяного воска: 1,1' — без пластификатора; 2,2' — пластификатор 1 вес. %; 3,3' — 3 вес. %; 4,4' — 5 вес. %.

В отличие от мелкодисперсных волокнистые наполнители, обладающие армирующим действием, способствуют повышению прочностных характеристик полиолефинов. Как видно из табл. 1, присутствие ацетатного и триацетатного волокна в полиэтилене высокого давления вызывает увеличение разрушающего напряжения при растяжении и пределов прочности при сжатии и статическом изгибе. Названные наполнители способствуют понижению величины расчетной усадки полиэтилена. Волокнистые наполнители вызывают также резкое снижение показателя текучести расплава.

В наполненных полиолефинах, которые представляют собой гетерогенные системы, необходимым условием эффективного взаимодействия фаз является их совместимость, обусловленная

Т а б л. 1. Свойства наполненного полиэтилена высокого давления

Показатели свойств	Содержание наполнителя, вес. %				
	0	5	10	15	20
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	118	$\frac{129}{139}$	$\frac{130}{132}$	$\frac{128}{130}$	$\frac{126}{130}$
Предел прочности при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>	154	$\frac{159}{162}$	$\frac{162}{164}$	$\frac{152}{160}$	$\frac{152}{160}$
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см <sup>2</sup>	114	$\frac{146}{148}$	$\frac{148}{165}$	$\frac{152}{167}$	$\frac{153}{169}$
Усадка, %	2,10	$\frac{1,95}{1,85}$	$\frac{1,75}{1,67}$	$\frac{1,57}{1,27}$	$\frac{1,48}{0,87}$
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,05	$\frac{1,38}{1,19}$	$\frac{1,06}{0,89}$	$\frac{0,76}{0,63}$	$\frac{0,59}{0,56}$

П р и м е ч а н и е. Числитель — показатели свойств систем полиэтилен — ацетатное волокно, знаменатель — полиэтилен — триацетатное волокно.

близостью молекулярных свойств частиц наполнителя и полимера. Такая близость может быть достигнута путем модифицирования поверхности наполнителя, вызывающего его органотфилизацию. Следует отметить, что модифицированные таким образом минеральные наполнители способны заметнее улучшать физико-механические свойства наполняемого полимера [9].

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что наполнение является важнейшим методом модифицирования свойств полиолефинов. Можно ожидать, что по мере роста производства полиолефинов и расширения областей их практического применения модифицирование свойств наполнением будет приобретать все большее значение.

Выводы. Изложены вопросы модифицирования свойств полиолефинов наполнением. Показана возможность направленного регулирования свойств полиолефинов путем подбора типа наполнителя и модифицирующих добавок.

#### Л и т е р а т у р а

1. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1974.
2. Абдурашидов Т. Исследование в области переработки целлюлозосодержащего сырья химическим превращением полимерных и мономерных продуктов на его основе. Автореф. докт. дис. Ташкент, 1974.
3. Полимеризационные пластмассы. Наполненные полиолефины за рубежом и в

СССР. М., 1973. 4. Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Исследование влияния малых добавок битумов на физико-механические свойства композиций полиэтилен-асбест. - Весті Академії навук БССР. Сер.фіз.-тэхн.навук, 1972, № 1, с.133.

5. Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Модификация наполненного полиэтилена с целью улучшения технологических свойств. Общая и прикладная химия, 1974, № 6, с. 130. 6. Ревяко М.М. и др. К вопросу о пластификации наполненного полиэтилена. - ДАН СССР, 1976, 227, № 4, с. 926. 7. Ревяко М.М., Полуянович В.Я. О пластификации наполненного полиэтилена. - ДАН БССР, 1972, 16, № 8, с. 726. 8. Олехнович А.М., Полуянович В.Я. Свойства пластифицированных-наполненных систем на основе полиэтилена. - Тез. докл. конф. "Применение композиционных полимерных материалов в народном хозяйстве". Минск, 1974, с. 4. 9. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Полуянович В.Я. Модифицированный асбо-наполненный полиэтилен низкой плотности. - Химия и химическая технология, 1974, № 7, с. 132.