

УДК 678.742.23:678.046.01:53

В.Я.ПОЛУЯНОВИЧ, А.Я.МАРКИНА,
канд.-ты хим. наук (БТИ)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО КАПРОНОВЫМ ВОЛОКНОМ ПОЛИЭТИЛЕНА

Направленное изменение свойств полимеров, в частности создание композиционных материалов путем введения в известные полимеры наполнителей, а также различных добавок (поверхностно-активных, легирующих, пластифицирующих веществ и др.), является одним из возможных путей удовлетворения потребностей народного хозяйства в новых полимерных материалах.

При получении наполненных композиционных материалов большое внимание уделяется повышению взаимодействия между полимером и наполнителем. Для этой цели модифицируют поверхность наполнителей поверхностно-активными веществами, прививкой полимеров, органофилизацией минеральных наполнителей.

В настоящее время одним из актуальных и перспективных направлений технологии полимеров является проведение исследований по химической модификации полимеров малыми добавками реакционноспособных соединений. При этом в полимер в процессе его получения или переработки вводят небольшие количества реакционноспособных функциональных групп, способствующих образованию в дальнейшем валентных и координационных связей полимер-полимер и полимер-наполнитель. Активные добавки поступают непосредственно в полимерную матрицу, что в технологическом процессе исключает стадию модификации поверхности наполнителя. Данный метод широко применяется в резиновой промышленности.

В настоящей работе при получении органоволокон на основе полиэтилена и капронового волокна в качестве химически активных добавок исполь-

зованы смеси гексаметилентетрамина с гидрохиноном и гексаметилентетрамина с резорцином, а также комплексное молекулярное соединение гексаметилентетрамина и резорцина (комплекс РУ). Применение этих систем в качестве модифицирующих в полученных композиционных материалах представляет интерес и в том смысле, что они призваны защищать полимер от термоокислительной деструкции.

Объектом исследования служил полиэтилен низкой плотности марки 10803-020. Наполнитель — измельченное капроновое волокно с длиной элементарных частиц $(5-10) \cdot 10^{-3}$ м. Композиционные материалы получали путем смешения компонентов на вальцах с фрикцией 1,23 при температуре 423–433 К в течение $(6-9) \cdot 10^2$ с. Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли на образцах, полученных вырубанием из прессованных при 423 К пластин на разрывной машине РМИ-60 при скорости деформирования $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Твердость по Бринеллю прессованных образцов измеряли на приборе АS-III. Показатель текучести расплава оценивали на приборе ИИРТ при температуре 463 К и нагрузке 49 Н. Водопоглощение определяли в холодной и кипящей воде согласно ГОСТ 4650-80. Термоокисление осуществляли при температуре 453 К и давлении кислорода $0,526 \cdot 10^5$ Па.

Как показали результаты эксперимента, введение капронового волокна в полиэтилен вызывает повышение прочности при растяжении полимера. Так, при введении наполнителя в полимер в количестве 5; 10; 15 и 20 мас. % прочность при растяжении повышается с 11,8 до 17,5; 21,0; 23,5 и 25,0 МПа, соответственно. Модифицирующие добавки способствуют также росту прочности при разрыве наполненных композиций полиэтилена. Это объясняется увеличением адгезионной способности полимера к волокну в присутствии модифицирующих веществ. С другой стороны, модификатор благоприятствует образованию сшивок в полимере [1]. При этом, как выявлено, большей прочностью на разрыв обладают композиции, модифицированные смесью гексаметилентетрамина и резорцина в соотношении 1:1. Так, если введение в наполненный 10 мас. % капронового волокна 5 и 10 мас. % смеси гексаметилентетрамина и гидрохинона в соотношении 1:1 способствует получению прочности композиций на разрыв, равной соответственно 22,9 и 23,3 МПа, а аналогичные количества комплекса РУ вызывают повышение прочности на разрыв этих систем до 23,2 и 24,2 МПа, то 5 и 10 мас. % смеси гексаметилентетрамина и резорцина (соотношение 1:1) повышают данный показатель, соответственно, до 24,9 и 25,2 МПа.

На процессы структурирования в присутствии модифицирующих добавок указывают данные определения водопоглощения композиционных материалов (табл. 1). При введении модификаторов водопоглощение понижается с увеличением их концентрации. Комплекс РУ является более эффективным по сравнению со смесью гексаметилентетрамина и резорцина в соотношениях 1:1 и 1:2.

В связи с увеличением адгезионной способности полиэтилена к капроновому волокну при введении модифицирующих добавок и из-за образования межмолекулярных сшивок в полимере относительное удлинение при разрыве образцов уменьшается. Например, при введении в наполненный 20 мас. % капронового волокна полиэтилен 3,5 и 10 мас. % смеси гексаметилентетрамина и гидрохинона относительное удлинение при разрыве понижается со 100

Таблица 1

Водопоглощение модифицированных наполненных 10 мас. % капронового волокна композиций, %

Модификатор	Содержание модификатора, мас. %		
	3	5	7
Гексаметилентетрамин + резорцин (1:1)	0,045	0,027	0,012
	0,465	0,248	0,115
Гексаметилентетрамин + резорцин (1:2)	0,060	0,041	0,015
	0,560	0,370	0,130
Комплекс РУ	0,026	0,018	0,012
	0,240	0,165	0,105

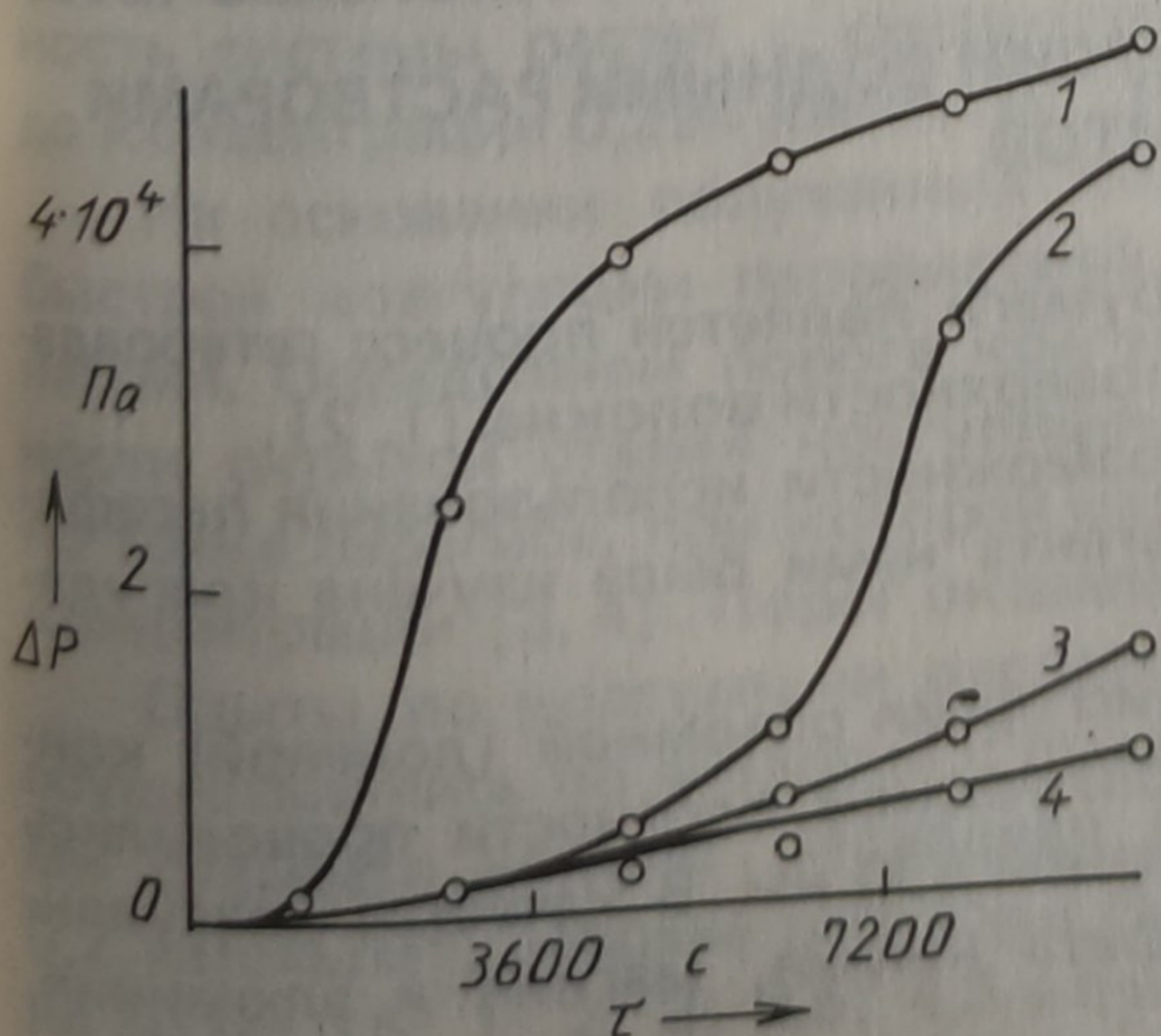
Примечание. Числитель — водопоглощение композиций в холодной воде, знаменатель — в кипящей.

до 36,32 и 28 % соответственно. Обнаружено, что с увеличением содержания модифицирующих систем твердость по Бринеллю композиций повышается.

В результате наполнения и модификации полиэтилена понижается показатель текучести расплава. Это объясняется образованием структурной сетки хаотично расположенного волокнистого наполнителя в полимере. Концентрация бесформенных образований волокна в полимерной матрице способствует понижению текучести расплава, что особенно проявляется при значительном содержании наполнителя. Модифицирующие системы способны сшивать полиэтилен с волокнистым наполнителем. Это также вызывает повышение вязкости.

Нами изучалась кинетика термоокислительной деструкции модифицированно-наполненного полиэтилена. Кинетические кривые окисления полиэтилена, наполненного 15 мас. % капронового волокна, представлены на рис. 1 и 2.

Анализ результатов исследования показывает, что исходный полиэтилен при окислении в условиях опыта обладает периодом индукции 900 с. При наполнении полиэтилена капроновым волокном этот период практически не изменяется. Введение 3,5 и 10 мас. % смеси гексаметилентетрамина и гидрохи-



нола этот период практически не изменяется. Введение 3,5 и 10 мас. % смеси гексаметилентетрамина и гидрохи-

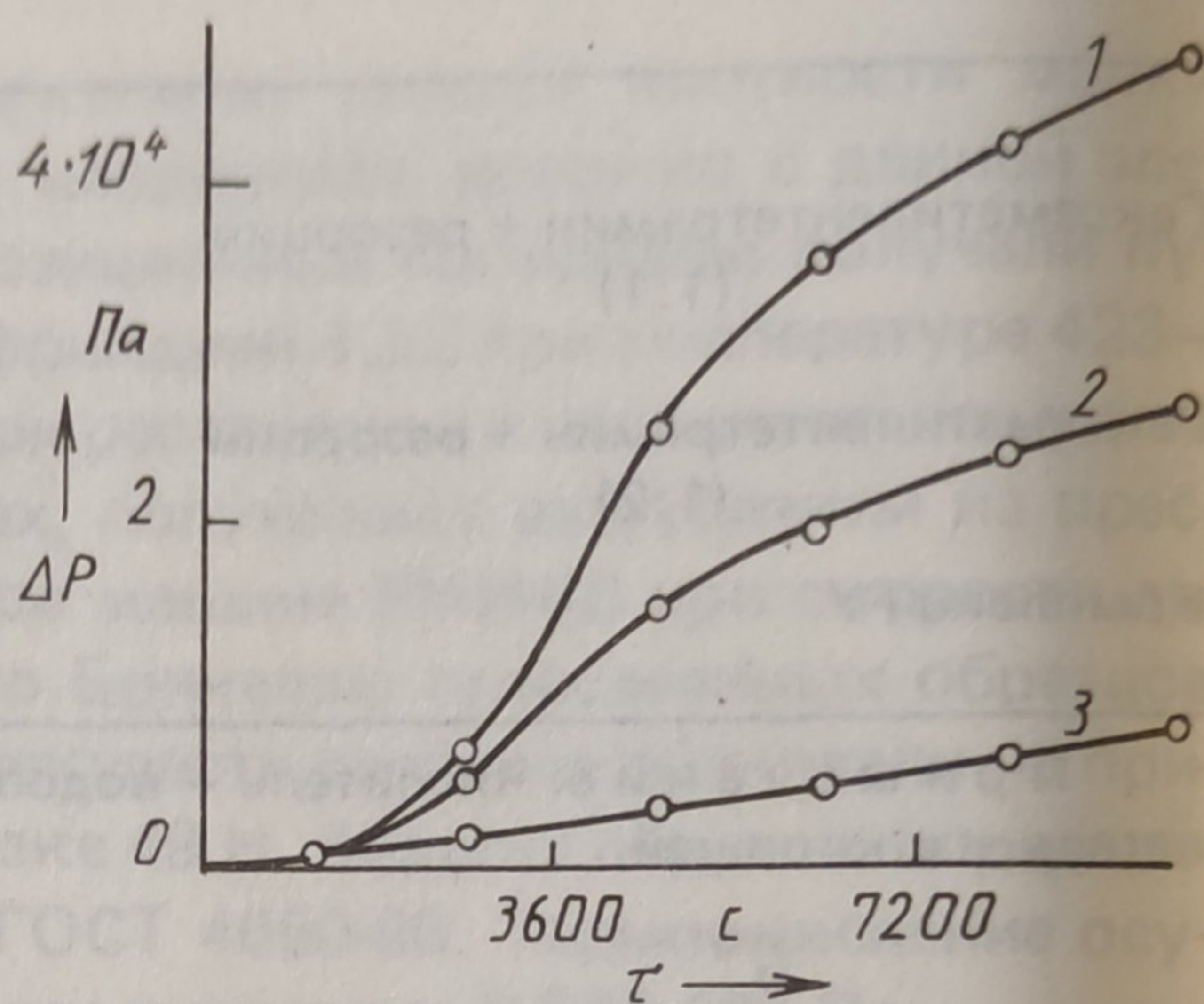
Рис. 1. Кинетические кривые окисления наполненного полиэтилена в присутствии модифицирующей системы гексаметилентетрамин + гидрохинон (1:1):

1 — без модификатора; 2 — модификатор 3 мас. %; 3 — модификатор 5 мас. %; 4 — модификатор 10 мас. % ΔP — давление кислорода, Па; τ — время, с).

нона в соотношении 1 : 1 увеличивает индукционный период окисления наполненного полимера. С повышением концентрации модификатора уменьшается скорость поглощения кислорода исследуемым образцом (см. рис. 1). При введении в наполненный капроновым волокном полиэтилен комплекса и индукционный РУ период возрастает (рис. 2). Обнаруженное, по-видимому, объясняется тем, что модифицирующие добавки располагают подвижными атомами водорода, которые способствуют обрыву цепи окисления.

Рис. 2. Кинетические кривые окисления наполненного полиэтилена в присутствии комплекса РУ:

1 — модификатор 3 мол. %; 2 — модификатор 5 мол. %; 3 — модификатор 10 мол. %.



Таким образом, применение модифицирующих систем позволяет повысить прочностные свойства наполненного полиэтилена и его устойчивость к термоокислительной деструкции при одновременном понижении эластичности и текучести расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркина А.Я., Полуянович В.Я., Ревяко М.М. Влияние модифицирующей системы на основе гексаметилентетрамина и гидрохинона на свойства наполненного полиэтилена. — ЖПХ, 1982, 55, № 9, с. 2145.