

В.Я.ПОЛУЯНОВИЧ, канд.хим.наук
(БТИ)

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

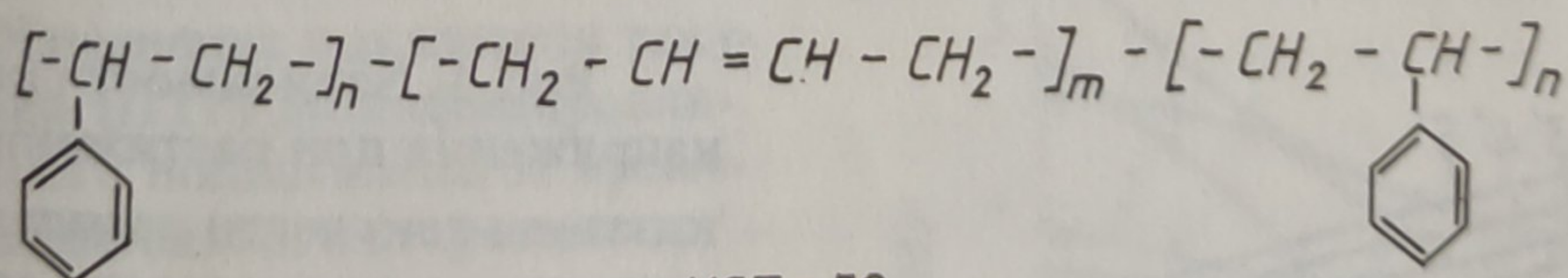
В настоящее время большое внимание уделяется увеличению выпуска композиционных полимерных материалов, среди которых важное место занимают наполненные термопласты [1]. Расширение ассортимента полимерных материалов на базе выпускаемых промышленностью термопластов позволяет полностью удовлетворить запросы потребителей и получить при этом максимальный экономический эффект от их использования в народном хозяйстве.

Введение наполнителей в полимеры вызывает повышение хрупкости композиций, снижение деформируемости и ухудшение перерабатываемости полимера в изделия. Улучшить эксплуатационные свойства и технологичность наполненного полимера возможно путем его легирования, т.е. применения модифицирующих добавок [2].

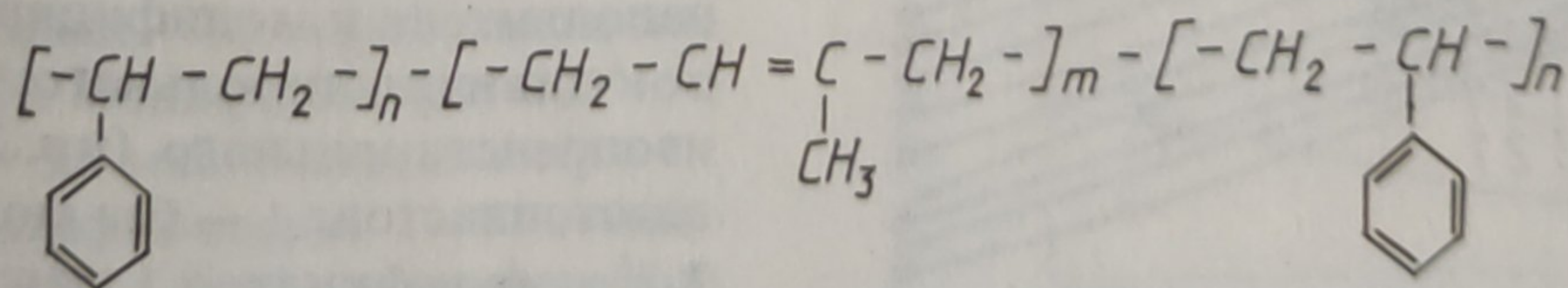
В данной работе ставилась задача оценить влияние полимерных модификаторов на свойства наполненного полиэтилена.

В качестве модифицирующих агентов были выбраны дивинилстирольный термоэластопласт (ТЭП) ДСТ-30, примененный нами ранее для модификации асбо- и стеклонаполненного полиэтилена низкой плотности [3] и изопренстирольный термоэластопласт ИСТ-30, широко используемый для модификации полиолефинов [4-6]. Термоэластопласты ДСТ-30 и ИСТ-30 представляют блок-сополимеры бутадиена и изопрена со стиролом. Блоки полистирола расположены на концах полимерной цепи:

ДСТ-30



ИСТ-30



Выбор ТЭП обусловлен тем, что они сочетают в себе свойства эластомера и пластика. При выборе ТЭП в качестве модификатора руководствовались также отсутствием термодинамической совместимости их с полиэтиленом. Количество вводимых в композиции ТЭП варьировали от 1 до 10 % от массы смеси.

В качестве полимерного связующего служил полиэтилен высокой плотности марки 20908-040 (ГОСТ 16338-77), наполнителя — кизельгур, представляющий собой простую осадочную породу, характеризующуюся кислой природой поверхности, с химическим составом: $\text{SiO}_2 - 93$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\%$. Кизельгур, используемый в работе, обладал удельной массой 2200 кг/м^3 , пористостью 82 %.

Композиционные материалы готовили смешиванием компонентов на вальцах с фрикцией 1,23 при температуре 150°C . Вначале полиэтилен на вальцах доводили до вязкотекучего состояния, затем вводили необходимое количество наполнителя и композицию вальцевали до равномерного распределения кизельгура в течение 5 мин. В последующем в наполненный полиэтилен вводили ТЭП и смесь вальцевали в течение 5–7 мин.

Из вальцованного полотна прессованием при 140°C готовили пластины для испытания свойств. Испытания образцов на разрыв производили на РМИ-60 со скоростью деформации 100 мм/мин . Показатель текучести расплава определялся с помощью экструзионного пластомера ИИРТ при 190°C и нагрузке 5 кГс.

На рис. 1 отражены зависимости разрушающего напряжения при растяжении и показателя текучести расплава модифицированно-наполненного полиэти-

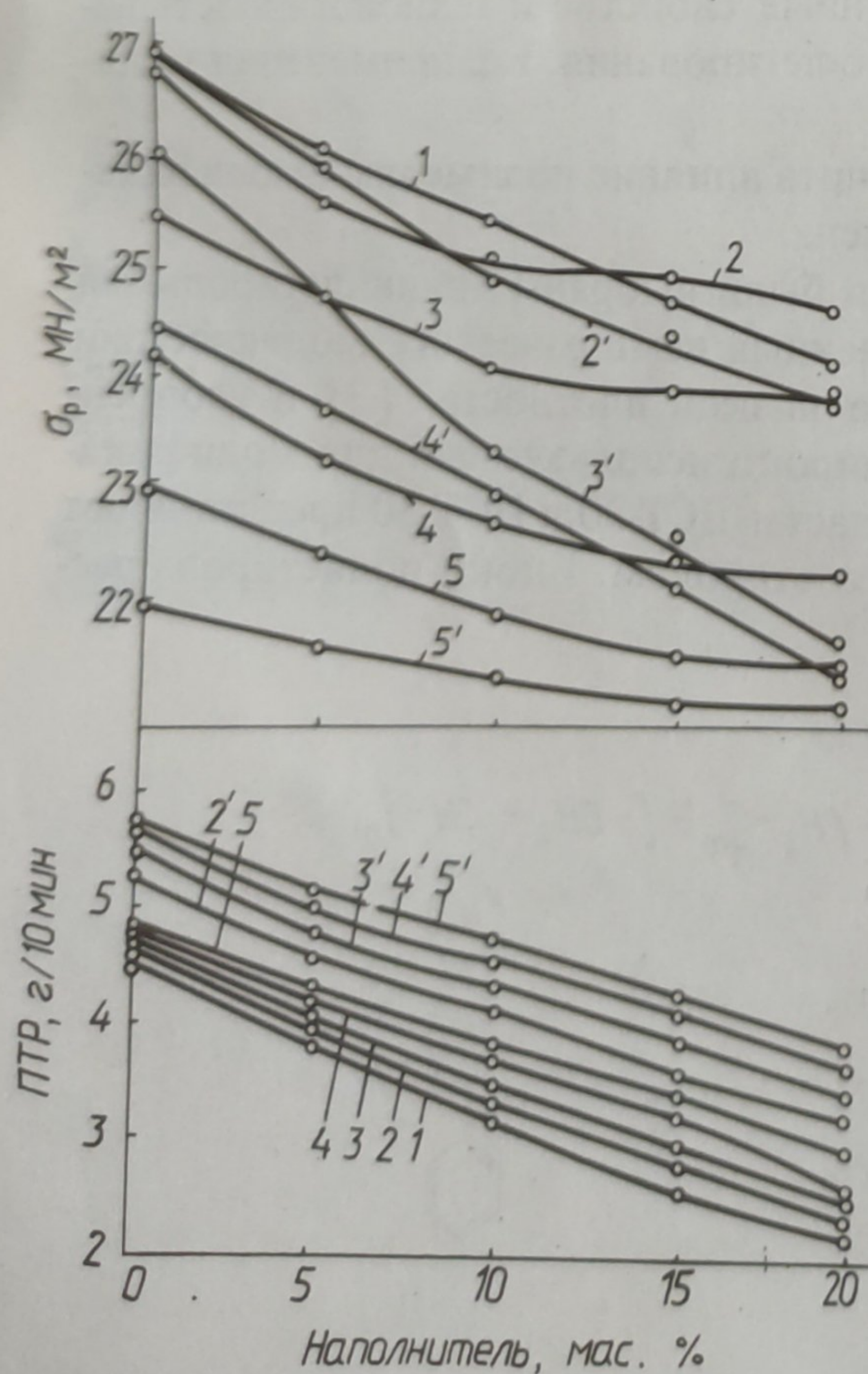


Рис. 1. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и показателя текучести расплава (ПТР) наполненного полиэтилена от содержания наполнителя и модифицирующих добавок дивинилстирольного (кр. 2–5) и изопренстирольного (кр. 2'–5') термоэластопластов: 1 — без модификатора; 2, 2' — модификатор 1 мас. %; 3, 3' — 2 мас. %; 4, 4' — 5 мас. %; 5, 5' — модификатор 10 мас. %.

лена от содержания наполнителя и модифицирующих добавок ТЭП в системе. Как следует из рисунка, введение кизельгура вызывает заметное снижение σ_p полиэтилена. Экспериментально это объясняется тем, что мелкодисперсный наполнитель, распределяясь в массе полимера, вызывает нарушение его структурной сплошности. Поскольку прочность полимерного материала во многом обуславливается степенью межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице, то частицы наполнителя, внедряясь между полимерными молекулами и надмолекулярными образованиями, ослабляют это взаимодействие, в связи с чем происходит разрыхление структуры полимера и изменение его свойств.

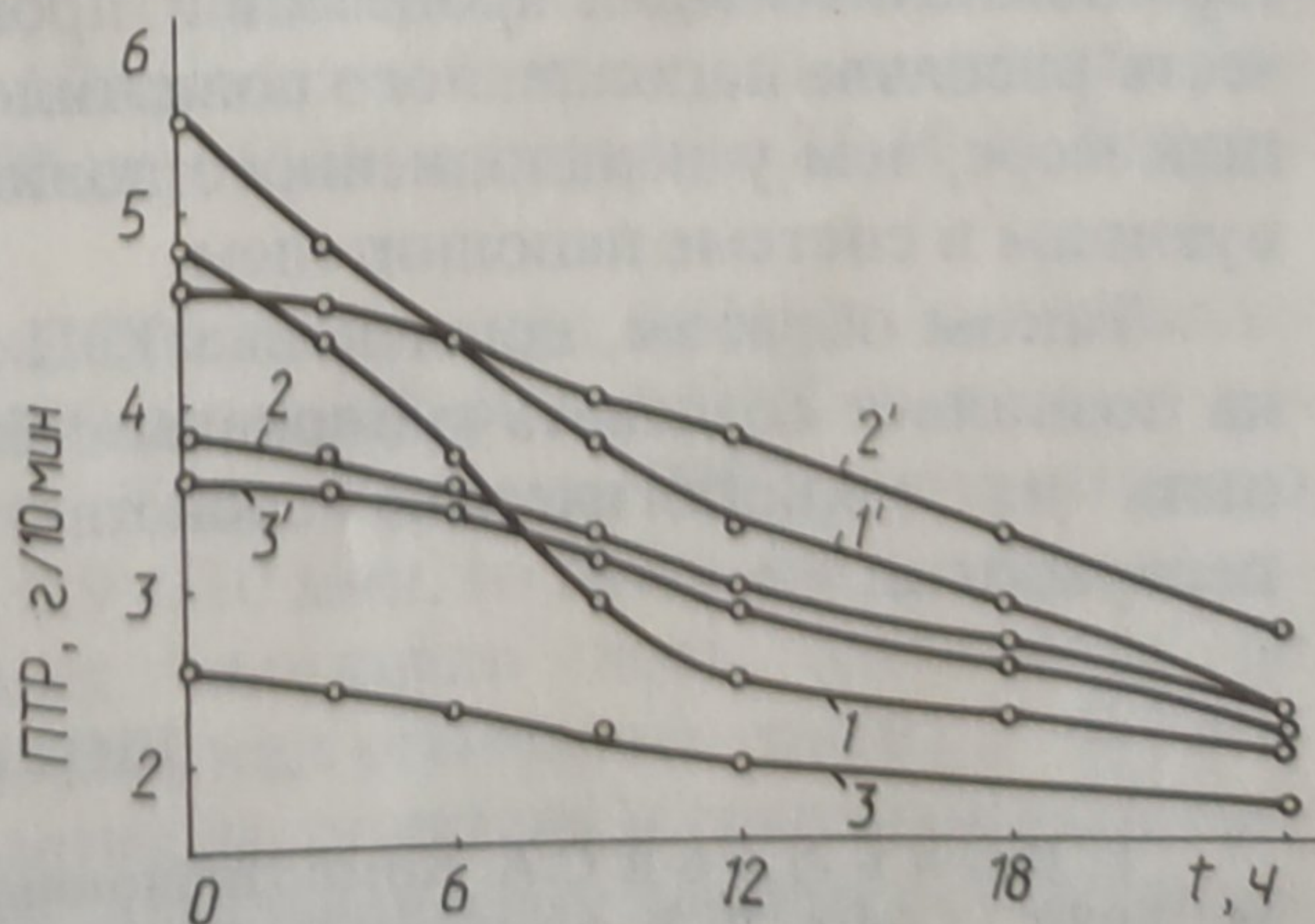
Введение ТЭП способствует снижению σ_p наполненного кизельгуром полиэтилена. При этом положительно проявляют себя системы, модифицированные ДСТ-30. Композиции, содержащие ИСТ-30, отличаются меньшими значениями σ_p . Снижение прочности композиций, видимо, следует связывать с существенным изменением межмолекулярного взаимодействия в полиэтилене в присутствии несовместимых с ним ТЭП. Наиболее высокой прочностью обладают композиции, модифицированные 1 % ТЭП.

Как свидетельствуют экспериментальные данные, введение в полиэтилен 5 мас. % кизельгура приводит к резкому снижению относительного удлинения при разрыве. При последующем увеличении концентрации наполнителя оно практически не изменяется. Применение модифицирующих добавок ТЭП способствует некоторому повышению деформируемости наполненного полиэтилена. Так, если относительное удлинение при разрыве композиции, содержащей 5 мас. % наполнителя, равно 20 %, то введение в нее 1 мас. % ИСТ-30 повышает данный показатель до 24 %.

Повышение деформируемости наполненных образцов полиэтилена в присутствии ТЭП объясняется несовместимостью полимеров. Как было показано в литературе [5], ТЭП располагается в неупорядоченных (аморфных или дефектных) областях полиэтиленовой матрицы в форме мягких частиц. В результате такого распределения ТЭП увеличивается подвижность крупных элементов надмолекулярной структуры, что ускоряет релаксационные процессы, способствуя снижению локальных напряжений и в итоге вызывая повышение деформируемости материала.

Введение кизельгура резко снижает текучесть расплава полиэтилена (см. рис. 1). Так, при 20 %-ном наполнении показатель текучести уменьшается (по

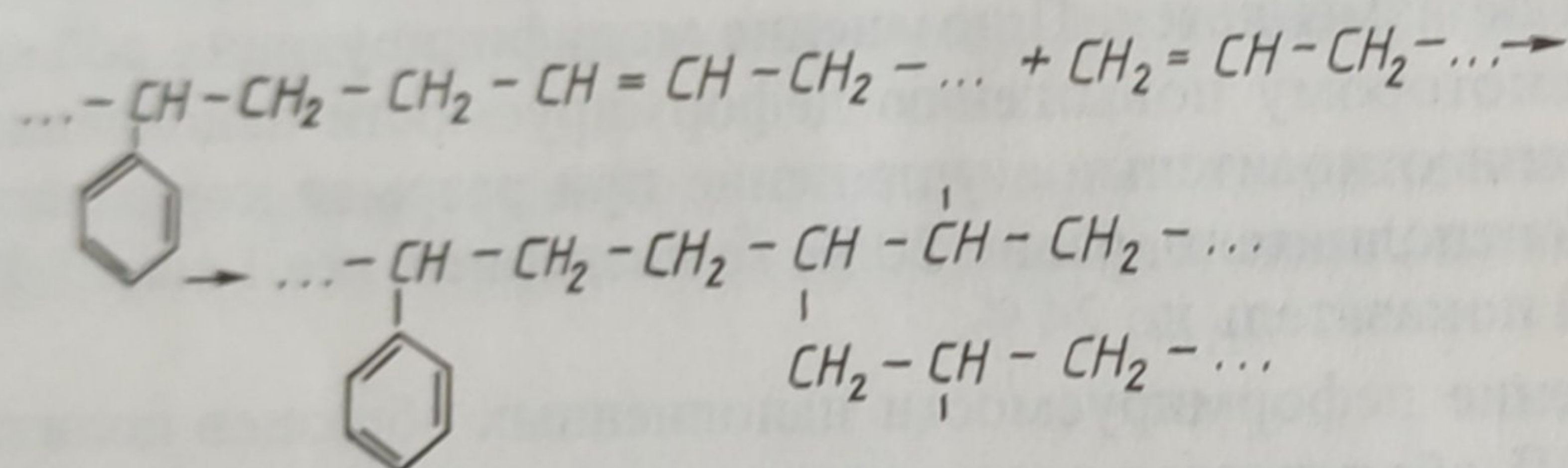
Рис. 2. Изменение показателя текучести расплава (ПТР) модифицированно-наполненного полиэтилена от времени термоокислительного старения: 1, 1' — полиэтилен + 5 мас. % модификатора; 2, 2' — полиэтилен + 10 мас. % наполнителя + 5 мас. % модификатора; 3, 3' — полиэтилен + 20 мас. % наполнителя + 5 мас. % модификатора; 1-3 — модификатор ДСТ-30; 1'-3' — модификатор ИСТ-30.



сравнению с чистым полиэтиленом) от 4,60 до 2,18 г/10 мин, что обусловлено повышением вязкости системы. При введении в наполненный полиэтилен ТЭП текучесть увеличивается. Например, присутствие 10 мас. % ДСТ-30 в наполненном 20 мас. % кизельгура полиэтилене приводит к росту показателя текучести расплава до 2,82 г/10 мин, а такое же количество ИСТ-30 повышает текучесть данной композиции до 3,80 г/10 мин. Увеличение текучести системы при введении ТЭП, по-видимому, можно объяснить тем, что макромолекулы модификатора играют роль межструктурного пластификатора. В результате происходит понижение вязкости расплава композиционного материала.

Эффективность использования полимерных материалов определяется стабильностью их свойств в процессах переработки и эксплуатации. Для оценки стабильности свойств полученных материалов применяли ускоренный метод, заключающийся в выдержке образцов при температуре 190 °С в термошкафу в течение 3–24 ч с последующим определением показателя текучести расплава.

Как следует из рис. 2, при выдержке исследуемых образцов при повышенной температуре наблюдается снижение текучести расплава композиций. Это является следствием термоокислительных процессов, протекающих в материале в условиях опыта, а также процессов образования сополимеров ТЭП+полиэтилен [4] в случае ДСТ-30, протекающих по реакции:



Аналогичным образом происходит реакция по двойным связям у полиэтилена и ИСТ-30.

Выявлено, что при небольших выдержках композиционных материалов при повышенной температуре показатель текучести расплава снижается незначительно. Например, у композиции на основе полиэтилена, модифицированной 5 мас. % ИСТ-30 и наполненной 10 мас. % кизельгура, после выдержки в термошкафу в течение 6 ч он уменьшается только на 4 %, при более длительном экспонировании – заметно. Это свидетельствует о дальнейшем углублении термоокислительных процессов и процессов сшивания. Характерно, что текучесть расплава наполненного полиэтилена снижается во время старения в меньшей мере, чем у ненаполненного полимера, что следует связывать с присутствующим в системе наполнителем.

Таким образом, применение ТЭП в наполненных композициях полиэтилена позволяет создавать материалы с более высокой деформируемостью, улучшать их технологические свойства и повышать стабильность в процессе переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. В о л ф с о н С.А. Композиционные полимерные материалы сегодня и завтра. – М., 1982. – 64 с. 2. Б р а х и м З., Б у д н и ц к и й Ю.М., А к у т и н М.С. Регулирование

реологических свойств полиолефинов, армированных полимерными волокнами. – Изв. вузов СССР. Сер. Химия и химическая технология, 1978, 21, № 12, с. 1802. 3. Модифицирование наполненного полиэтилена высокомолекулярными добавками /М.М.Ревяко, В.Я.Полуянович, Т.А.Житникова, Н.Н.Статкевич. – Пласт. массы, 1975, № 8, с. 61. 4. Структурно-химическое модифицирование полиэтилена высокой плотности в процессе переработки /Б.Г.Муджири, Т.И.Соголова, М.Л.Кербер, Г.В.Юсина. – Пласт. массы, 1973, № 10, с. 79. 5. Модифицирование надмолекулярной структуры и свойств полиэтилена термоэластопластами /Т.И.Соголова, М.С.Акутин, Д.Я.Цванкини и др. – Высокомолек. соедин., 1975, А17, № 11. – с. 2505. 6. Уткилениа, модифицированного термоэластопластами. – Пласт.массы, 1976, № 9, с. 53.