

УДК 678.01 : 53 + 678.742

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ

*B. A. Каргин, Б. П. Пашинин, В. Н. Котрелев,  
М. С. Акутин\**

Полиолефины широко применяются во многих отраслях народного хозяйства. В зависимости от конкретного назначения к изделиям из этих материалов предъявляются самые разнообразные требования [1]. Известно, что свойства изделий из полимеров во многом определяются их надмолекулярной структурой [2—6]. В частности, для кристаллизующихся полиолефинов при прочих равных условиях оптимальными механическими свойствами обладают образцы с диаметром сферолитов 40—100 м. В случае более крупных сферолитов, порядка 200 м и выше, свойства изделий заметно ухудшаются. Таким образом, регулируя характер надмолекулярных образований материала, можно для одного и того же полимера получать изделия с различными свойствами.

Направленное изменение надмолекулярной структуры полимеров может осуществляться различными путями. Во-первых, структуру можно изменять под воздействием соответствующей температурной и деформационной обработки [7—9]. В качестве примера можно привести ориентацию полимерных пленок, закалку экструзионных и литьевых изделий. В ряде случаев быстроохлаждаемое изделие обладает высокой механической прочностью. Однако этот метод регулирования механических свойств используется лишь для тонкостенных изделий. В толстостенных изделиях часто наблюдается неоднородность структурных образований, что ведет к появлению разного рода микродефектов, вызывающих значительный разброс показателей физико-механических свойств готовых изделий и снижающих их надежность. Второй путь изменения надмолекулярной структуры материала в изделии — введение в полимер перед переработкой или в процессе переработки небольших количеств различных веществ, которые могут иметь самую разнообразную природу. Вследствие этого различается механизм их воздействия на полимерный материал [10].

В последнее время в полимеры начали вводить различные вещества, регулирующие возникновение и рост сферолитов [10—12], которые получили название структурообразователей (А —  $TiO_2$ , Б —  $TiH_{1,65}$ , В — BN).

В качестве структурообразователей могут применяться как органические, так и неорганические кристаллические вещества, хорошо распределенные в полимере и имеющие большую по сравнению с ним температуру плавления [10—16, 19, 20]. Структурообразователи, воздействуя на надмолекулярную структуру полимеров, оказывают значительное влияние на свойства готовых изделий. Эффективность введения подобных структуро-

\* В экспериментальной части работы принимали участие Э. М. Милославская и А. Н. Тюрин.

образователей зависит от природы и состава полученных полимерных композиций.

Задачей настоящей работы является изучение влияния различных структурообразователей на переработку полиолефинов и свойства изготовленных из них изделий.

В качестве объектов исследования были выбраны: промышленный полиэтилен низкого давления и полипропилен — полимеры, отличающиеся многообразием падмолекулярных структур. В качестве структурообразователей были выбраны органические и неорганические мелкодисперсные кристаллические вещества (с диаметром частиц порядка 10  $\mu$ ) с температурой плавления более высокой, чем у исследуемых полимеров, и не растворяющиеся в них.

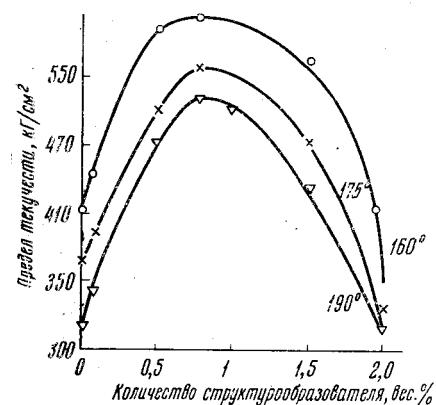


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации структурообразователя А на предел текучести гранулированного полиэтилена низкого давления

На кривых указана температура материального цилиндра

Рис. 2. Влияние температуры формования на предел текучести гранулированного полиэтилена низкого давления:

1 — с 1% структурообразователя А; 2 — с 0,5% А; 3 — с 0,25% А; 4 — без структурообразователя

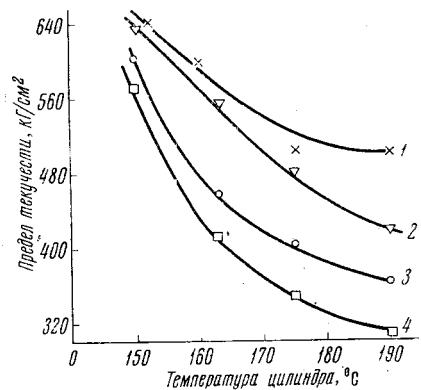


Рис. 2

Структурообразователи вводили в небольших количествах (менее 1%) при грануляции или в процессе переработки полимерного материала. Грануляцию осуществляли на лабораторном экструдере при 150—180° для полиэтилена низкого давления и 200—230° для полипропилена. Гранулированный материал перерабатывали на лабораторной литьевой установке [17] при 150—250°. Первоначально [10] структурообразователи вводили в гранулированный полимер и их эффективность оценивали по изменению механических свойств готовых изделий. Образцы в форме лопатки испытывали на эластомере [18] при скорости растяжения 35 мм/мин.

На рис. 1 представлено изменение предела текучести гранулированного полиэтилена низкого давления, переработанного при различной температуре, в зависимости от концентрации введенного структурообразователя, а на рис. 2 показано изменение предела текучести материала с различным содержанием структурообразователя в зависимости от температуры материального цилиндра литьевой установки. Для всех образцов время выдержки в материальном цилиндре составляло 10 мин., а температура формы равнялась 60° для полиэтилена и 80° для полипропилена.

Из приведенных графиков видно, что структурообразователь, введенный в оптимальных количествах, заметно улучшает прочностные свойства изделий и способствует увеличению термостойкости материала.

При прочих неизмененных условиях переработки материал с введенными структурообразователями, по сравнению с контрольным, дает воз-

можность получить изделия с меньшим количеством дефектов литья (коробление, расслаивание, образование пустот и проч.).

Однако разброс показателей механических свойств остается довольно значительным (8–15%). Это, по-видимому, объясняется наличием микродефектов, обусловленных недостаточно равномерным распределением структурообразователя в массе полимера. Поэтому в последующих опытах структурообразователи вводили в порошкообразный полимер перед его

грануляцией вместе с другими стабилизаторами, обычно вводимыми в материал. На рис. 3, а показано влияние неорганических структурообразователей типа А и Б (окислы и гидриды металлов) на предел текучести и относительное удлинение полистирина низкого давления.

В данном случае также существует оптимальное количество структурообразователя, со-

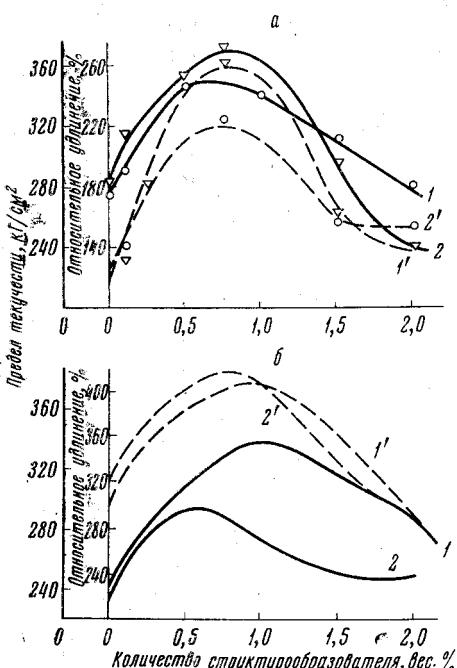


Рис. 3

Рис. 3. Влияние структурообразователей А и Б на предел текучести и относительное удлинение: а — полистирина низкого давления; б — полипропилена:

1 и 1' — изменение предела текучести и относительного удлинения в зависимости от концентрации Б; 2 и 2' — изменение тех же показателей от концентрации А

Рис. 4. Влияние температуры формирования на предел текучести полипропилена: 1 — с 0,5% В; 2 — без структурообразователя

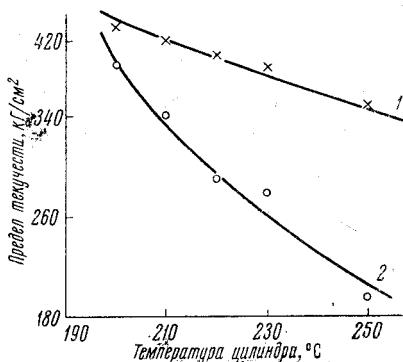


Рис. 4

ответствующего наилучшим физико-механическим свойствам изделия. Аналогичным образом ведут себя органические структурообразователи типа С и С<sub>1</sub> (соли органических кислот), введение которых в еще меньших количествах, чем неорганических структурообразователей, увеличивает предел текучести полистирина — с 280 кГ/см<sup>2</sup> для контрольного образца до 320 кГ/см<sup>2</sup> для стабилизированного материала, а относительное удлинение при разрыве — соответственно от 120 до 200—220%. Сходные результаты были получены для тех же органических и неорганических структурообразователей при введении их в порошкообразный полипропилен перед его грануляцией. Изготовление образцов и их испытание проводили так же, как в случае полистирина низкого давления. На рис. 3, б показано изменение предела текучести и относительного удлинения полипропилена в зависимости от концентрации вводимых структурообразователей типа А и Б. На рис. 4 представлено влияние температуры материального цилиндра литьевой установки на предел текучести образцов полипропилена. Из этого графика видно, что образцы с введенными структурообразователями обладают большей стойкостью к повышенным температу-

рам, что позволяет перерабатывать их в более широком температурном интервале. Введение в полипропилен органических структурообразователей типа С увеличило предел его текучести с 290 до 340 кг/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение — с 225 до 450 %.

При введении структурообразователей значительно снижается разброс показателей физико-механических свойств, и изделия имеют повышенный глянец. Следует отметить, что изделия из полиолефинов с введенными органическими структурообразователями отличаются повышенной прозрачностью. Введение структурообразователей влияет на изменение текучести материала; индекс расплава при оптимальном содержании структурообразователя увеличивается. Это показано на рис. 5.

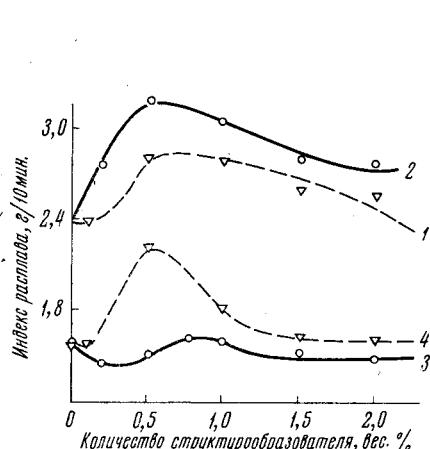


Рис. 5

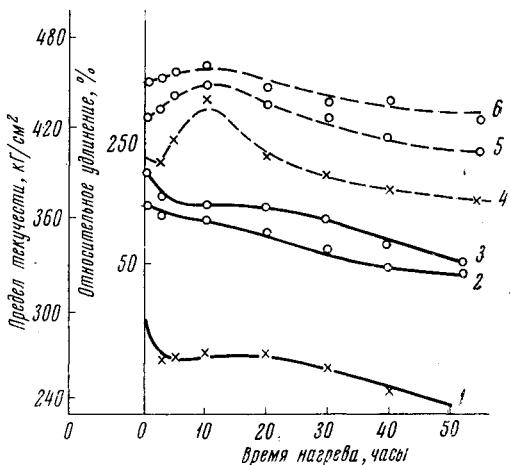


Рис. 6

Рис. 5. Влияние структурообразователей А и Б на индекс расплава полиэтилена и полипропилена:  
1—2 — влияние Б и А на индекс расплава полиэтилена; 3 и 4 — влияние тех же структурообразователей на индекс расплава полипропилена

Рис. 6. Влияние теплового старения при 90° на предел текучести и относительное удлинение образцов полипропилена:  
1, 2 и 3 — изменение предела текучести соответственно контрольного образца и образцов с 0,5% структурообразователя Б и 0,75% структурообразователя А; 4—6 — изменение относительного удлинения тех же образцов

Интересно отметить, что введение применяемых в настоящей работе структурообразователей в случае полипропилена оказалось более эффективным по сравнению с полиэтиленом низкого давления.

Известно [10, 20, 21], что при эксплуатации изготовленных из полимеров изделий или при их хранении состояние надмолекулярной структуры материала не остается неизменным. В этих условиях происходит так называемое «структурное старение» полимера, которое в конечном счете приводит к снижению эксплуатационных характеристик изделия. Поэтому представлялось интересным выяснить эксплуатационные свойства изделий из полиолефинов с введенными в них структурообразователями. Изготовленные образцы были испытаны на износостойкость, твердость, свето- и теплостойкость.

Сравнительные характеристики, полученные на стандартных образцах полипропилена, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что наряду со значительным увеличением предела текучести, относительного удлинения при разрыве и износостойкости твердость по Бринелю и теплостойкость по Вику у полипропилена с введенными структурообразователями отличаются незначительно от аналогичных показателей для контрольных образцов.

Сравнительное изучение термо- и светостарения полиолефинов проводили по изменению физико-механических показателей образцов в форме лопаток с размером рабочей части  $50 \times 15 \times 3$  мм.

Образцы выдерживали в термостате при  $90^\circ$  для полипропилена и  $70^\circ$  для полиэтилена низкого давления.

Термо-световое старение изучали на тех же образцах в везирометре при  $50^\circ$  для полиэтилена и  $70^\circ$  для полипропилена с одновременным облучением лампой ПРИ-2.

На рис. 6 показано изменение предела текучести и относительного удлинения при разрыве в процессе теплового старения образцов полипропилена с различными структурообразователями. Аналогичные зависи-

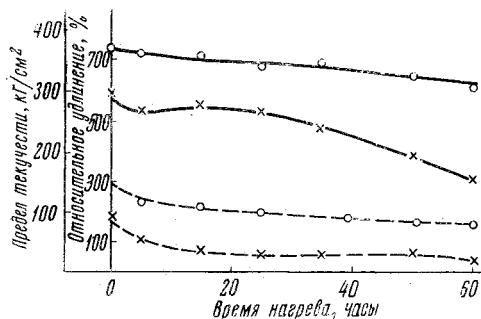


Рис. 7

Рис. 7. Влияние теплового старения при  $70^\circ$  на предел текучести и относительное удлинение полиэтилена низкого давления:

1 и 2 — изменение относительного удлинения соответственно контрольного образца, содержащего 0,75% структурообразователя А; 3, 4 — изменение относительного удлинения тех же образцов

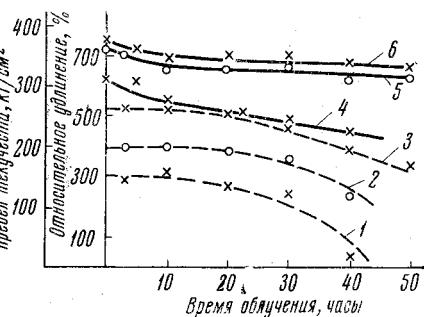


Рис. 8

Рис. 8. Влияние светового старения полипропилена при  $70^\circ$  на предел текучести и относительное удлинение полипропилена:

1—3 — изменение относительного удлинения соответственно контрольного образца и образцов с 0,75% структурообразователя А и 0,5% структурообразователя В; 4—6 — изменение предела текучести тех же образцов

ности для полиэтилена низкого давления представлены на рис. 7. Термо-световое старение тех же полимеров показано соответственно на рис. 8 и 9. На рис. 10 изображено изменение износстойкости полипропилена и полиэтилена низкого давления в зависимости от продолжительности термо-светового старения. Износстойкость определяли на рабочих частях лопаток по потере в весе под воздействием незакрепленного абразивного материала.

#### Сравнительная характеристика образцов полипропилена

Структурообразователь, вес. %	Износ по шкурке, см/ $\text{мкГ}$	Твердость по Бринеллю, кГ/мм <sup>2</sup>	Теплостойкость по Вику, °С	Предел текучести, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %
А	5,04	3,86	80	290	225
	4,54	3,98	79	325	240
	4,25	4,25	81	378	285
Б	5,07	3,86	84	300	280
	4,76	3,86	84	350	300
	4,87	3,85	80	385	400
В	4,76	3,48	81	360	300
	4,30	3,80	80	390	450
	4,36	3,96	79	380	450
С	4,90	3,92	81	340	400

Сравнивая полученные результаты, нетрудно заметить, что полиолефины с введенными структурообразователями обладают большей устойчивостью к деформационным и термо-световым воздействиям по сравнению с аналогичными контрольными образцами.

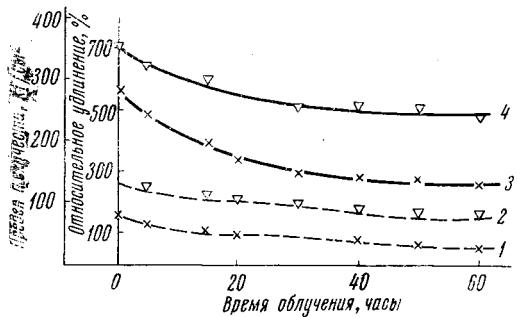


Рис. 9

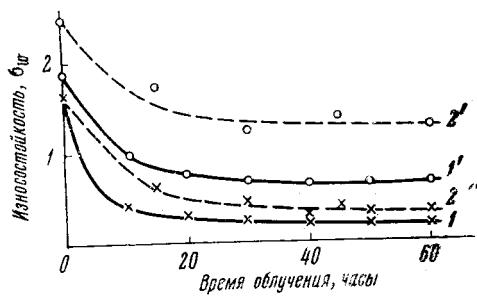


Рис. 10

Рис. 9. Влияние светового старения при 50° на относительное удлинение и предел текучести полиэтилена низкого давления

1—2 — изменение относительного удлинения соответственно контрольного образца и образца с 1% структурообразователя Б; 3 и 4 — изменение предела текучести тех же образцов

Рис. 10. Влияние светового старения при 70° на износостойкость полиэтилена и полипропилена:

1 и 1' — изменение износостойкости соответственно контрольного образца полиэтилена и образца с 1% структурообразователя Б; 2, 2' — изменение соответственно контрольного образца полипропилена и образца с 0,75% структурообразователя А

## Выводы

1. Введение в полиолефины различных структурообразователей в процессе их переработки значительно повышает механическую прочность изделий.

2. Оптимальная концентрация применяемых структурообразователей для полиолефинов лежит в пределах 0,4—1,5% от веса основного полимера.

3. Введение структурообразователей улучшает формуемость полимера, уменьшает дефекты литья и расширяет температурный интервал переработки полиолефинов.

4. Внешний вид изделий из полиолефинов со стабилизированной структурой заметно улучшается.

5. Полиолефины с введенными структурообразователями обладают большой устойчивостью к деформационным и термосветовым воздействиям.

Институт пластических  
масс  
Московский  
химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
23 IX 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Крессер, Полипропилен, Изд. иностран. лит., 1963.
2. Г. П. Адрианова, Диссертация, М., 1963.
3. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960.
4. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, М., 1964.
5. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, М. И. Фарберова, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
6. F. O. Reding, E. R. Walter, J. Polymer Sci., 38, 141, 1959.
7. В. А. Карагин, Г. П. Адрианова, Докл. АН СССР, 139, 874, 1961.
8. П. В. Козлов, А. А. Фролова, Л. Ф. Слесарева, Докл. АН СССР, 145, 125, 1962.
9. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Докл. АН СССР, 146, 656, 1962.

10. Б. П. Пашинин, В. Н. Котрелев, М. С. Акутин, Докл. на конф. МХТИ им. Д. И. Менделеева, Тезисы, М., 1964, стр. 47.
  11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, **156**, 1156, 1964.
  12. А. Г. Last, J. Polymer Sci., **39**, 543, 1959.
  13. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Раппопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, **156**, 1406, 1964.
  14. А. Н. Гент, Trans. Inst. Rubber Ind., **30**, 139, 1954.
  15. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
  16. О. Виктерис, И. Шебенде, И. Томпс, Collection, **28**, 696, 1963.
  17. И. Ф. Канавец, Л. Г. Баталова, Пласт. массы, 1962, № 3, 18.
  18. И. Ф. Канавец, Л. Г. Баталова, Пласт. массы, 1960, № 2, 64.
  19. В. Н. Howard, Chem. and Ind., 1964, 1442.
  20. Б. П. Пашинин, В. Н. Котрелев, М. О. Акутин, Докл. на конф. МХТИ им. Д. И. Менделеева, Тезисы, М., 1965, стр. 81.
  21. L. Barish, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 617, 1962.
- 

**THE EFFECT OF STRUCTURATING AGENTS ON PROPERTIES  
OF POLYOLEPHINES**

***V. A. Kargin, B. P. Pashinin, V. N. Kotrelev, M. S. Akutin***

Summary

It have been studied the role of different structurating agents on processing of articles of polyolephines and their properties. The introductions of the structurating agents facilitates processing, improves their properties and decrease the moulding defects. The optimum concentrations of structurating agents and the ways of their introductions into polymers have been found. The operation behaviour of the polyolephines with introduced structurating agents have been also studied. They have better mechanical properties and higher resstance to heat and light aging.