

Показано, что скорость ацетилирования декстрана в одних и тех же условиях ниже, чем скорость ацетилирования различных структурных модификаций целлюлозы. Такая же зависимость имеется и в отношении скорости частичного омыления полученных триацетатов этих полисахаридов.

2. Изучена растворимость триацетатов и частично омыленных ацетатов декстрана. Показано, что растворимость этих препаратов значительно отличается от растворимости ацетатов целлюлозы такой же степени этерификации. Так, триацетат декстрана не растворяется в метиленхлориде, а вторичный ацетат декстрана — в ацетоне.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
31 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. C. I. Malm, L. I. Taugh e, B. C. Laird, C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 75, 80, 1953.
2. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N 9, p. 295.

УДК 539.2:678.742

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО АЭРОСИЛОМ

Д. Ф. Каган, М. С. Акутинг, В. М. Южин,
Б. Н. Артеменко

Возможность структурной модификации полимеров в результате введения наполнителей в настоящее время практически доказана [1—3]. При этом получение более прочных, термо- и водостойких материалов с хорошими механическими и эксплуатационными свойствами сочетается с экономической эффективностью их использования, обусловленной меньшими расходами полимерного компонента за счет дешевых наполнителей и армирующих добавок.

В данной работе дан сравнительный анализ и оценка эффективности использования наполненного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) для напорных труб.

В качестве полимера использовали ПЭВП марки П4007 ЭК с мол. весом 160 000, плотностью 0,952 г/см³, индекс расплава $i_5 = 0,792$ г/10 мин, т. пл. — 130°, фотостабилизатор — 2% газовой канальной сажи. Наполнителем являлась окись кремния (SiO_2 — аэросил марки А-175) — мелкодисперсный порошок с размерами частиц до 2 мк, являющийся химически инертным агентом. Поверхность наполнителя не подвергали дополнительной обработке с целью активации последнего.

Введение аэросила в полиэтилен в количестве 0,75; 5; 10; 15 вес.% осуществляли в смесителе Бенбери. Продолжительность процесса смешения 20 мин. с последующей прокаткой массы на вальцах, нарезкой полотна на полосы и грануляцией на двухшнековом экструдере фирмы Лайстри.

Параллельно с приготовлением композиций вышеуказанному комплексу температурных и механических воздействий подвергали и исходный полиэтилен. Многостадийность процесса смешения способствовала равномерному распределению наполнителя в системе. Образцы для испытаний готовили согласно Межреспубликанским техническим условиям 6-05-890-67.

Исследование предела текучести $\sigma_{\text{пр}}$, предела прочности $\sigma_{\text{пр}}$ и относительного удлинения ε при разрыве проводили на разрывной машине WPM-50 при скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин при 18, 50 и 70°. Образцы предварительно термостатировали в течение 1 часа.

Испытания стойкости наполненного полиэтилена к циклическому изгибу проводили на приборе Mattia, а структурные превращения в материале изучали на микроскопе МИМ-8М ($\times 500$). Образцы для оптических исследований имели вид пленок толщиной 50 мк.

Используя методы, изложенные выше, исследовали прочностные и деформационные свойства, теплостойкость и поведение ПЭВП при циклическом изгибе в зависимости от содержания наполнителя в системе.

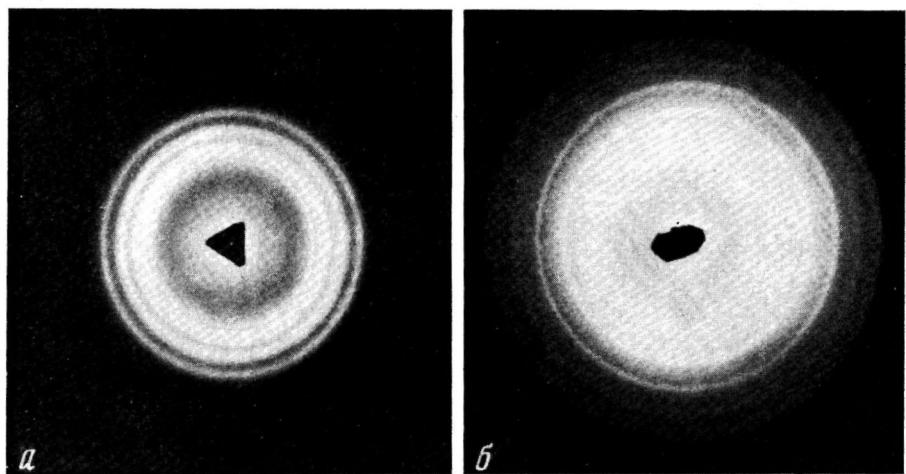


Рис. 3. Рентгенограмма ПЦГД (а) и полизопрена (б)

К статье Д. Ф. Каган и др., к стр. 28

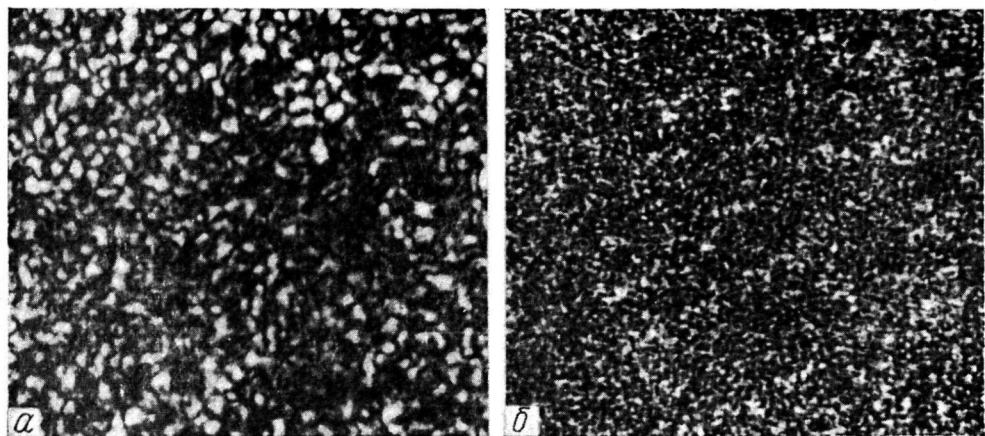


Рис. 2. Микрофотографии образцов полиэтилена (а) и полиэтилена + 10% SiO_2 (б)

Как видно из рис. 1, при введении аэросила кривые зависимости $\sigma_{\text{пр}}$ и σ_t от состава при 18° проходят через минимум при содержании наполнителя 0,75%, а в дальнейшем происходит монотонное увеличение прочностных характеристик, достигающее максимума при содержании аэросила 15 вес.%. Максимальный процент увеличения прочности составляет 15%, а снижение деформационных свойств — 40%. Аналогичная тенденция наблюдается при деформации наполненного полиэтилена, содержащего 2%

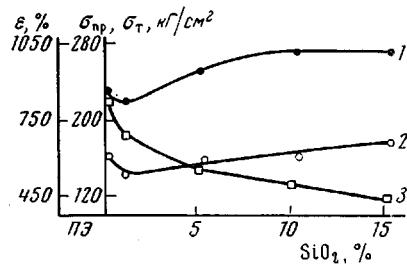


Рис. 1. Зависимость предела текучести (1), предела прочности (2) и относительного удлинения (3) полимера от содержания аэросила

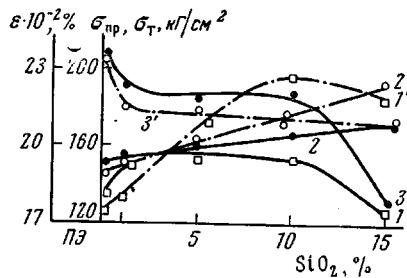


Рис. 3. Деформация полиэтилена, наполненного аэросилом при 50° :
1, 1' — ε ; 2, 2' — σ_t ; 3, 3' — $\sigma_{\text{пр}}$; 1—3 — полиэтилен, фотостабилизированный 2% сажи; 1'—3' — полиэтилен без сажи

газовой канальной сажи. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении жесткости наполненной системы и об уменьшении ее деформируемости. Минимум на кривых объясняется тем, что аэросил при концентрации 0,75% не оказывает усиливающего действия, как наполнитель, а является дополнительным концентратором напряжений и источником дефектов в образце.

Введение в полиэтилен высокой плотности 10% аэросила приводит к возникновению в материале более совершенной, менее дефектной надмолекулярной организации, обладающей значительной стабильностью (рис. 2, см. п. 10⁻³). Об этом свидетельствует деформация образцов при 50° , приведенная на рис. 3, и результаты исследования теплостойкости композиций по Вику.

Из рис. 3 видно, что при 50° предел текучести наполненного полиэтилена выше исходного. При этом наблюдается уменьшение предела прочности. Эта аномалия, очевидно, связана с тем, что ориентация полиэтилена при 50° приводит к вытеснению аэросила в межструктурные области, снижается плотность упаковки структур, а следовательно, и прочность материала. Кривые относительного удлинения при этом проходят через максимум при содержании наполнителя 10%. Деформация образцов при 70° имеет аналогичный характер.

Теплостойкость по Вику наполненного полиэтилена увеличивается на 15% по сравнению с чистым полимером, что согласуется с ранее полученным результатами по термическому старению полиэтилена в присутствии аэросила [4].

Заметно увеличивается стойкость наполненного полиэтилена, содержащего 2% газовой канальной сажи, к динамическим знакопеременным нагрузкам. Из рис. 4 видно, что максимальной стойкостью к циклическому изгибу обладают образцы, содержащие 2% сажи и 10% наполнителя (17 000 циклов). Исходный полиэтилен выдерживает 5000 циклов. По-ви-

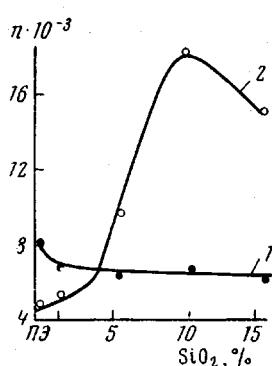


Рис. 4. Изменение стойкости полиэтилена к циклическому изгибу от содержания аэросила:
1 — полиэтилен без сажи;
2 — полиэтилен, содержащий 2% газовой канальной сажи

димому, при циклической деформации происходит местный разогрев материала, интенсифицирующий процесс структурного старения полиэтилена. Введение аэросила и присутствие сажи препятствуют протеканию процесса старения.

Возможно, что в данном случае не исключено явление синергизма, так как в отсутствие наполнителя увеличения стойкости к циклическому изгибу полиэтилена, содержащего сажу, не наблюдается.

Выводы

Введение наполнителя (аэросила до 15 вес.%) в полиэтилен высокой плотности приводит к увеличению прочностных свойств полимерной системы и возникновению в материале более совершенной надмолекулярной организации, обладающей структурной устойчивостью.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
3 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ф. Каган. Исследование свойств и расчет труб, применяемых в водоснабжении, Стройиздат, 1964.
2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова Думка», 1967.
3. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
4. В. М. Южин, И. С. Шишова, М. А. Мартынов. Наполненные полиолефины, Изд-во ЛДНТИ, 1968.

УДК 541.24:539.171

МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ С РАЗЛИЧНЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ

П. А. Ильченко, А. Н. Карасев, М. А. Мартынов

В картине рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами ($5'$ — $120'$), ориентированными кристаллическими полимерами, наблюдаются меридиональные рефлексы, обусловленные чередованием кристаллических и аморфных областей вдоль оси ориентации полимера [1]. Величина больших периодов, соответствующая этим рефлексам, зависит от температуры вытяжки или отжига вытянутого образца и для полиэтилена составляет 100 — 700 Å [2]. В ряде работ [3—7] изучали роль молекулярного веса в процессах образования больших периодов в структуре полимеров с точки зрения выяснения предельно возможной их величины и минимально необходимой длины молекулы для образования регулярных складок. Однако влияние молекулярно-весового распределения (МВР), его ширины на образование больших периодов остается до сих пор неясным.

Нами исследованы образцы «шееек» ориентированного полиэтилена низкого давления (ПЭНД), полученные растяжением на 100% и до разрыва стандартных лопаток типа I (ГОСТ 11262-68) в разрывной машине при 100° и скорости растяжения 50 мм/мин. Образцы различались молекулярным весом и МВР (таблица, рис. 1). Методика фракционирования, а также свойства образцов описаны в работе [8].

МВР образов 1 и 3 отличаются высокомолекулярной частью, но практически совпадают в низкомолекулярной части; образец 2 имеет узкое МВР, близкое к МВР образца 1 в высокомолекулярной части и существенно отличающееся от него в низкомолекулярной части; образец 4 характеризуется высоким молекулярным весом всех фракций и высоким средним молекулярным весом.

В таблице приведены значения плотности нерастянутых образцов и шеек разорванных образцов, определенные методом волюметрического титрования, а также механические свойства образцов при растяжении при 100° .