

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1972

Том (4) XIV

№ 8

УДК 541(64+68)

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Г. И. Киртовская, И. Ф. Кайминь, В. П. Карливан,
Н. В. Бринкус*

Перекисная вулканизация наполненного полиэтилена (ПЭ) приводит к резкому возрастанию его деформируемости в зависимости от степени наполнения и природы наполнителя [1]. Согласно дериватографическим исследованиям [2] высокая деформируемость перекисных вулканизаторов ПЭ может быть следствием аморфизации наполненной полимерной системы в результате структурирования. С целью дальнейшего выяснения влияния наполнения на перекисную вулканизацию ПЭ в данной работе проведены дилатометрические и термомеханические исследования следующих систем: ПЭ — перекись, ПЭ — наполнитель, ПЭ — наполнитель — перекись.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был выбран нестабилизированный ПЭ низкой плотности (ПЭНП) П-2020Г (характеристическая вязкость в ксиоле — 0,56). В качестве наполнителей различной химической природы использовали: печную сажу — ТМ-70, мел химический осажденный, аэросил А-300, литопон. Степень наполнения 10 и 30 об. %. В качестве структурирующего агента использовали перекись дикумила. Композиции готовили вальцеванием при 125° с последующим структурированием при 150° в течение 30 мин. под давлением 50 кГ/см².

Дилатометрические и термомеханические свойства композиций исследовали на универсальном приборе для исследования температурных характеристик полимеров в интервале температур —60—120° [3, 4]. Размеры образца 25 × 3 мм. Скорость подъема температуры 2 град/мин. По дилатометрическим кривым для соответствующих температур определяли линейный коэффициент термического расширения; при получении термомеханических кривых растяжения при статическом нагружении (2,5 кГ/см²) учитывали изменение линейных размеров образца при нагревании в ненагруженном состоянии. Приведенные экспериментальные данные являются средними из двух параллельных опытов.

Рентгенограммы снимали под большими углами в аппарате УРС-50И на плоскую пленку с использованием CuK_α-излучения. Интенсивность рассеяния регистрировалась фотометрированием.

Обсуждение результатов

Из рассмотрения температурной зависимости коэффициента термического расширения образцов исходного и сшитого ПЭ (рис. 1) следует, что в интервале температур —30—25° (температура стеклования T_g) происходит изменение линейного коэффициента термического расширения α , связанное с изменением характера теплового движения. Термическое расширение выше этих температур (~ до 18°) характеризуется постоянной величиной данного коэффициента. При дальнейшем повышении температуры происходит нарушение этой зависимости в связи с протеканием релаксационных и кристаллизационных процессов [5]. Влияние структурирования сказывается в увеличении α , которое особенно проявляется в высокоэластической области и свидетельствует о процессе аморфизации (рис. 1,

кривые 2, 3). Последнее согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

Наполнение снижает линейный коэффициент термического расширения полимера, однако температурные переходы сохраняются в тех же температурных интервалах (рис. 3, а). Как и при вулканизации исходного ПЭ, структурирование наполненного полимера приводит к увеличению α . В температурной области 40—80° влияние структурирования проявляется наиболее сильно. Как известно, эта область температур характеризуется для ПЭ началом плавления кристаллических образований с малой упорядоченностью [6]. Увеличение α структурированных образцов по сравнению с невулканизованными начинается при более низких температурах.

Таблица 1

Зависимость α ($10^{-5} \text{ град}^{-1}$) для вулканизованных и невулканизованных композиций от объемного содержания сажи

Образцы ПЭ	Содержание сажи, об. %		
	0	10	30
Несшитый	18,1	15,8	12,5
Шитый	19,2	18,5	16,8

α , особенно проявляется в присутствии наполнителя. С ростом степени наполнения аморфизующее действие усиливается.

На рис. 3, б показано влияние наполнения и структурирования на термомеханические свойства ПЭ. Из представленных данных видно, что в стеклообразном состоянии все исследуемые системы имеют практически одинаковую деформируемость, и, вследствие применения небольшой нагрузки ($2,5 \text{ кГ/см}^2$), различие в их термомеханических свойствах не обнаруживается. Излом на термомеханических кривых в области отрицательных температур, соответствующий T_c и указывающий на размягчение аморфной части полимера, отсутствует, что характерно для полимеров с высоким содержанием кристаллической фазы [7]. Дальнейшее повышение температуры вызывает постепенное увеличение деформации соответственно степени аморфизации системы. В случае исходного ПЭ (рис. 3, б, кривая 1) изменение характера деформируемости происходит в интервале 25—80°. Выше 80° наблюдается резкое возрастание деформации, что связано с размягчением системы вследствие плавления. Влияние структурирования сказывается как в увеличении деформируемости в области температур —30—60°, так и в снижении температуры начала увеличения деформации. Существенная деформируемость наполненных систем наблюдается лишь при $\sim 65^\circ$, в то время как частично аморфизованные структу-

Табл. 1 иллюстрирует влияние структурирования на коэффициент α исходного ПЭ при различном содержании сажи в температурном интервале $-25 - 20^\circ$.

Из представленных данных следует, что α как вулканизованных, так и невулканизованных систем падает с ростом степени наполнения. Аморфизующее действие структурирования, приводящее к увеличению

Таблица 2

Расчет величин предельной деформации шитого ПЭ в зависимости от природы наполнителя

Наполнитель	Высота высоко-температурного плато, %	Доля полимера в системе, об. %	Предельная деформация на долю полимера, %
Без наполнителя	12,7	100	12,7
Литопон	9,8	70	14,0
Печная сажа	4,9	70	7,0
Мел химический, осажденный	6,8	70	9,7
Аэросил А-300	5,1	80	6,3

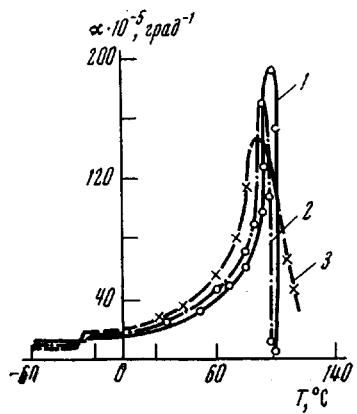


Рис. 1. Зависимость α от температуры для исходного ПЭ (1) и спищего 3 (2) и 5 вес. ч. перекиси (3)

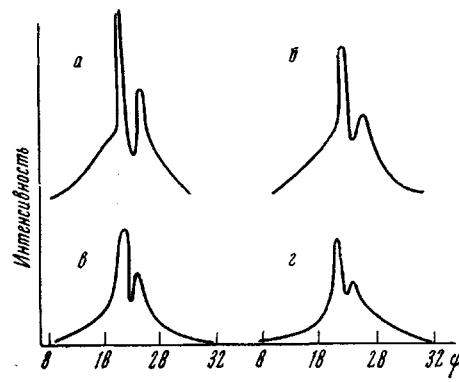


Рис. 2. Рентгенограммы спищого ПЭ
Количество введенной перекиси: а — 0, б — 2,
в — 3, г — 5 вес. ч.; степень кристалличности:
а — 75, б — 67, в — 50, г — 45%

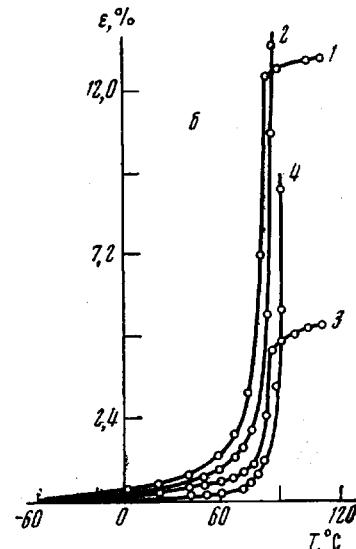
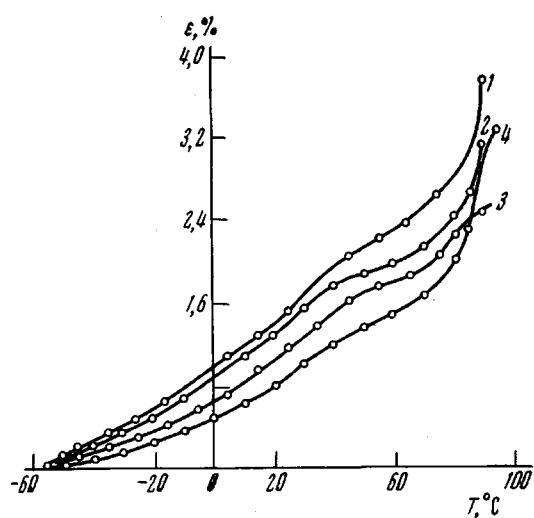


Рис. 3. Дилатометрические (а) и термомеханические кривые (б) спищого 3 вес. ч. перекиси (1) и исходного ПЭ (2); спищого ПЭ +30 об.% сажи (3) и исходного +30 об.% сажи (4)

рированные наполненные системы начинают деформироваться значительно раньше (при 30°). При высоких температурах деформируемость вулканизованных наполненных систем также ограничивается пространственной сеткой.

Дилатометрическое и термомеханическое исследования структурированных систем, наполненных мелом, выявили в основном аналогичную зависимость. Различие состоит в том, что аморфизующее действие структурирования в композициях, наполненных мелом, проявляется меньше.

Наглядное представление о влиянии природы наполнителя на эффективность структурирования наполненной полимерной системы дает сравнение предельной деформации композиций как функции густоты пространственной сетки (табл. 2). Величина предельной деформации, оцениваемая по высоте высокотемпературного плато на термомеханических кривых соответствующих композиций, выражена в процентах в расчете на долю полимера в исследуемых системах.

Меньшая величина предельной деформации, а следовательно, больший эффект структурирования в случае вулканизатов ПЭ, наполненных печной сажей и аэросилом, согласуется с данными о прочностных свойствах и набухаемости этих систем [8]. Возрастание предельной деформации спищего ПЭ в присутствии литопона коррелирует с отмеченной ранее высокой деформируемостью аналогичных вулканизатов при определении величины относительного удлинения при разрыве [9].

Возможно, сенсибилизирующее влияние липотона на перекисную вулканизацию ПЭ объясняется наличием в данном наполнителе сульфида цинка. Вследствие взаимодействия последнего с полимерными радикалами в спищой наполненной полимерной системе наряду с углерод-углеродными связями возникают гибкие лабильные связи типа: $-\text{C}-\text{S}-\text{Zn}-\text{S}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$.

Положительное влияние этого вида связей на эластические свойства рассматриваемой системы обусловлено их большей длиной и гибкостью по сравнению со связями $-\text{C}-\text{C}-$ [10, 11].

Выводы

1. Методом линейной дилатометрии и термомеханики изучено влияние наполнения и структурирования на температуры переходов, коэффициент термического расширения и деформируемость полиэтилена.
2. Показано аморфизующее действие перекисной вулканизации на исходный и наполненный полиэтилен.
3. Выявлено сенсибилизирующее влияние наполнителя на процесс структурирования полимера.

Рижский политехнический
институт

Поступила в редакцию
29 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Киртовская, В. П. Карливан, Сб. Модифицированные и наполненные термопластические материалы. Свойства, переработка и области применения, Изд-во ЛДНТП, 1963, стр. 3.
2. Г. И. Киртовская, Р. К. Вечена, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., А12, 2247, 1970.
3. И. Ф. Каймин, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
4. И. Ф. Каймин, Химич. волокна, 1966, № 5, 48.
5. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968.
6. Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, под ред. П. В. Козлова и Н. А. Платэ, изд-во «Мир», 1964, стр. 457.
7. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 778, 1960.
8. Г. И. Киртовская, Диссертация, 1970.
9. Г. И. Киртовская, В. П. Карливан, Сб. Модификация полимерных материалов, вып. II, Рига, 1969, стр. 78.
10. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 34, 87, 1968.
11. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, М. И. Архангельская, С. Б. Петрова, Коллоидн. ж., 22, 253, 1960.

DILATOMETRIC AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED POLYETHYLENE

G. I. Kirtovskaya, I. F. Kaimin', V. P. Karlivan,
N. V. Brinkus

Summary

The effect of peroxide cross-linking on the dilatometric and thermomechanical properties of low-density polyethylene filled with organic and mineral powders has been studied by uniaxial drawing in a wide temperature range. The effect of filling and cross-linking on the transition temperatures, the thermal expansion coefficient and deformability of polyethylene has been demonstrated. It has been found that peroxide cross-linking has an amorphizing effect on starting and filled polyethylene and that filler sensibilizes the cross-linking of polyethylene.