

УДК 541.64:547.245

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ
РАЗДЕЛА ФАЗ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН — КАОЛИН — СИЛАНЫ**

Й. Геде, В. Мюллер

Показано, что при предварительной обработке каолина γ -метакрилоксипропилtrimетоксисиланом были получены более высокие прочностные показатели композиций на основе ПЭ и каолина по сравнению с применением винилтриэтилоксисилана. Высокая эффективность метакрилатсилана объясняется образованием гибкого промежуточного слоя вследствие гомополимеризации силана и изменением структуры матрицы. Показано, что при химическом взаимодействии между винилтриэтилоксисиланом и ПЭ в композиционном материале не были получены максимальные высокие механические свойства.

Введение силикатных материалов в ПЭ высокой плотности приводит к улучшению его механических свойств. Благодаря небольшому сродству веществ обоих классов особое значение приобретает применение добавок, способных повысить взаимодействие между обоими компонентами, так как известно, что свойства композиционных материалов зависят не только от свойств отдельных компонентов, но и от взаимодействия на границе раздела фаз. По исследованиям Штермана и Марсдена [1—3] силаны представляют собой вещества, эффективно повышающие сцепление, однако в отношении механизма их действия в термоэластичных композиционных материалах имеются только гипотезы. Задача настоящего исследования — установить зависимость между механизмом взаимодействия силанов с ПЭ и механическими свойствами композиционных материалов на их основе.

Исследовали ПЭ низкого давления (ПЭНД), имеющий следующие показатели: индекс плавления (5 кг, 190°) 6,1—18 $\text{г}/10 \text{ мин}$; плотность 0,94—0,95 $\text{г}/\text{см}^3$; т. пл. 132—136°; ударная вязкость образца с надрезом 6 $\text{кДж}/\text{см}^2$. Для получения наполненных образцов ПЭ использовали два вида силанов: винилтриэтилоксисилан А-151 и γ -метакрилоксипропилtrimетоксисилан А-174. В качестве наполнителя применяли каолин «Мена» с удельной поверхностью 14,2 $\text{м}^2/\text{г}$. Каолин обрабатывали силанами следующим способом: 1 вес. ч. силана смешивали с 1 вес. ч. метанола и 0,5 вес. ч. 1%-ного раствора муравьиной кислоты; для обеспечения предварительного гидролиза силана раствор перемешивали в течение 15 мин. при комнатной температуре. Каолин и полученный раствор перемешивали в шаровой мельнице в течение 1 часа.

Обработанный каолин предварительно смешивали с порошками ПЭ, антиокислителем (0,25 вес. %) и перекисью дикумила (0,5 вес. %). Для введения перекиси дикумила в композиционную смесь использовали концентрат перекиси дикумила. Для этой цели перекись дикумила растворяли в ацетоне и смешивали с ПЭ в соотношении 1 : 9. Растворитель выпаривали при комнатной температуре, а затем в вакууме при 50°. Антиокислитель добавляли непосредственно к смеси.

Вещества смешивали в шаровой мельнице в течение 30 мин. В связи с тем, что при смешении в шаровой мельнице происходит довольно грубое распределение компонентов, проводили дальнейшую гомогенизацию экструдацией. В качестве экструдера использовали станок для наложения оболочки на кабель. Композиционный материал, полученный из экструдера (при 205—210°) в форме прутка, дробили в грануляторе. Гранулы нагревали в течение 20 мин. при 80°, засыпали в предварительно нагретую до 190° пресс-форму, в течение 5 мин. продолжали нагревать без давления в слегка расплавленном состоянии, а затем прессовали в течение 3 мин. при давлении 5,5 $\text{kN}/\text{см}^2$. Пресс-форму охлаждали водой до комнатной температуры. Готовые плитки разрезали на образцы для испытания.

Для изучения взаимодействия между ПЭ и силаном были использованы следующие модельные системы: 90 вес. ч ПЭ+10 вес. ч метакрилатсилана А-174; 90 вес. ч ПЭ+10 вес. ч винилсилана А-151. В обоих случаях в качестве инициатора использовали до 1 вес.% перекиси дикумила по отношению к общему количеству смеси. Для приготовления проб перекись дикумила, растворенную в силане, смешивали в течение 1 часа в шаровой мельнице с соответствующим количеством ПЭ. После набухания в течение 5 суток при комнатной температуре из данной смеси готовили плитки размером $120 \times 120 \times 4$ (или 2,5) мм; с этой целью смесь предварительно нагревали в течение 20 мин. до 80° , вводили ее в нагретую до 150° прессформу, нагревали в течение 5 мин. при 150° без давления и, наконец, прессовали в течение 3 мин. при этой же температуре и давлении $5,5 \text{ кг}/\text{см}^2$. Форму охлаждали водой; готовые плитки разрезали на образцы для испытания.

В табл. 1 приведены данные о механических свойствах композиционных материалов из ПЭ и каолина в зависимости от вида и концентрации выбранных силанов, используемых в качестве добавки, повышающей адгезию. Как видно, при использовании в качестве добавки метакрилатсилана реализуются лучшие механические свойства, чем при применении винилового или аминового силана. Мы полагаем, что различная эффективность указанных силанов определяется природой функциональных групп.

Первые сведения о различной релаксационной способности функциональной группы выбранных силанов были получены при исследовании сшивания ПЭ в присутствии силана и перекиси дикумила.

Таблица 1
Влияние добавок силана на механические свойства композиционных материалов из ПЭ и каолина

Силан	Концентрация силана		σ_p , $\text{kG}/\text{см}^2$ при скорости 1 $\text{мм}/\text{мин}$	σ_{II} , $\text{kG}/\text{см}^2$	Ударная вязкость образца с надрезом, $\text{kG} \cdot \text{см}/\text{см}^2$
	г/100 г каолина	степень покрытия, %			
Исходный ПЭ:					
с каолином	—	—	194	377	$1,79 \pm 0,15$
с винилсиланом	1,75	0,5	203	388 ± 8	$1,78 \pm 0,19$
»	7,0	2,0	235	424 ± 11	$1,73 \pm 0,03$
с метакрилатсиланом	2,75	0,6	242	495 ± 20	$2,12 \pm 0,16$

На рис. 1 показано изменение свойств ПЭ в зависимости от концентрации перекиси дикумила. При увеличении концентрации перекиси возрастает нерастворимая доля, уменьшается предел прочности при изгибе и модуль упругости, т. е. с увеличением степени сшивки ПЭ ухудшаются его механические показатели. Аналогичные явления наблюдались в модельной системе ПЭ — винилсилан — перекись. Винилсилан не мешал сшивке ПЭ. Напротив, система ПЭ — метакрилатсилан — перекись остается растворимой до концентрации перекиси 1%. Кроме того, изменения механических свойств незначительны. Очевидно, радикалы перекиси «захватываются» метакрилатными группами и уже не могут способствовать сшивке ПЭ. Более высокая реакционная способность метакрилатсилана была установлена последующими исследованиями методом ИК-спектроскопии.

В связи с тем, что при получении реальных композиционных материалов используют температуры до 200° , винил- и метакрилатсиланы нагревали вначале в течение 2 час. до 150° . Нагревание не вызывало изменения ИК-спектров. При добавлении 0,1% перекиси дикумила к винилсилану и нагревании в течение 2 час. также не было обнаружено изменений в ИК-спектрах. В противоположность этому в ИК-спектрах метакрилатсилана исчезали области валентных колебаний C=C-связи при 1015 см^{-1} , а силан превращался в каучукоподобную массу, что позволяет сделать вывод о гомополимеризации метакрилатсилана (рис. 2, а).

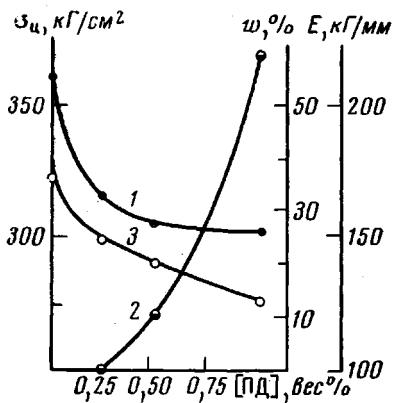


Рис. 1

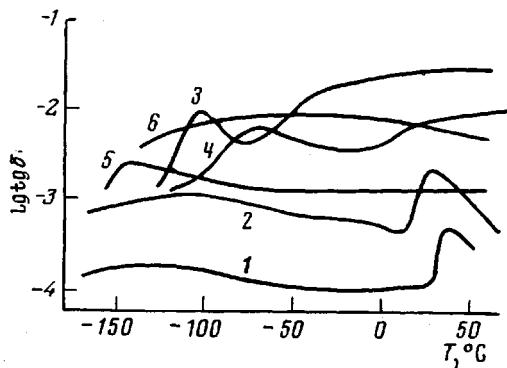


Рис. 3

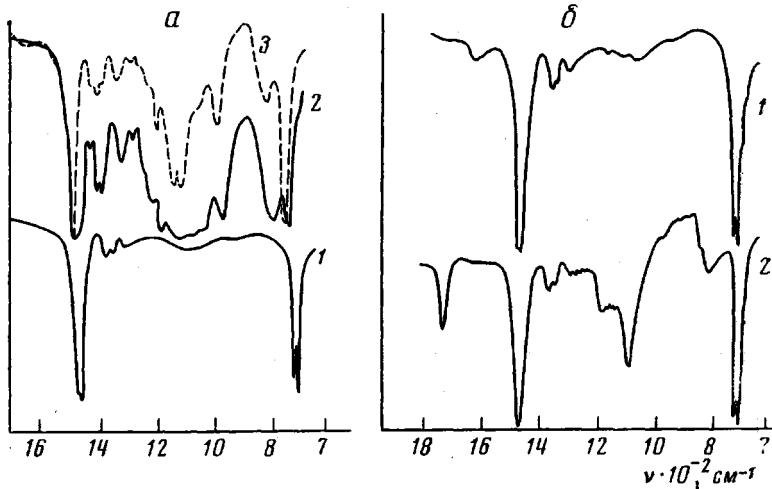


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе σ_u (1), нерастворимой части w (2) и модуля упругости E (3) от концентрации перекиси дикумила [ПД]

Рис. 2. ИК-спектры:

а: 1 — ПЭ + А-151, 2, 3 — ПЭ + А-151 (9 : 1) + 1 вес.% перекиси дикумила; 1, 2 — осадки из раствора в толуоле после экстракции, 3 — нерастворимая часть; б: 1 — ПЭ, 2 — ПЭ + А-174 (9 : 1) + 1 вес.% перекиси дикумила после экстракции из растворов в толуоле

Рис. 3. Зависимость $\lg \tan \delta$ при $f=1$ кг/с от температуры для ПЭ (1); ПЭ+1 вес.% перекиси дикумила (2); ПЭ+А-174 (9 : 1) (3), ПЭ+А-174 (9 : 1)+1 вес.% перекиси дикумила (4), ПЭ+А-151 (9 : 1) (5), ПЭ+А-151 (9 : 1)+1 вес.% перекиси дикумила (6)

Композиция ПЭ — винилсилан — перекись дикумила (9 : 1 : 0,01) оказалась частично растворимой в кипящем толуоле. Появление в ИК-спектрах областей поглощения в диапазоне 1100 — 1200 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям Si—O-связи, свидетельствует о том, что винилсилан содержится как в растворимой, так и нерастворимой частях (рис. 2, б). Однако в ИК-спектрах отсутствуют области колебаний C=C-связей при 1645 cm^{-1} . Этим подтверждаются результаты Самойлова [4], свидетельствующие о том, что винилтриэтилоксилиан в присутствии углеродных радикалов оказывается реакционноспособным.

Композиция полиэтилен — метакрилатсилан — перекись дикумила растворялась в кипящем толуоле. После охлаждения ПЭ соосаждался вместе

с полиметакрилатсиланом, что видно из ИК-спектров по наличию колебаний при 1740 и 1100 cm^{-1} . Для проверки того, происходит ли прививка силиана на ПЭ или протекает химическая реакция между ними, были измерены диэлектрические потери исследуемых композиций.

Диэлектрические исследования проведены на дисках диаметром 65 мм , обработанных парами серебра в вакууме (диаметр электрода 40 мм). Измерения проводили при частоте $f=1 \text{ кГц}$ в диапазоне температур $-160^\circ - 65^\circ$. Температурная зависимость $\tan \delta$ приведена на рис. 3, из которого видно, что для ПЭ проявляются два максимума: низкотемпературный при -100° и высокотемпературный при 20° , что было установлено также Михайловым [5]. Кривая температурной зависимости $\tan \delta$ для ПЭ с 1% перекиси по сравнению с чистым ПЭ лежит значительно выше, что связано с наличием полярных групп при введении перекиси. В результате спшивки при -105° проявляется слабовыраженный дополнительный максимум.

В присутствии метакрилатсилана без или при наличии перекиси дикумила значение $\tan \delta$ увеличивается до $\sim 10^{-2}$. Побочный максимум, появляющийся при -105° , можно объяснить наличием примеси мономерного силиана. Под влиянием перекиси дикумила данный максимум смещается на $\sim 30^\circ$ в сторону высоких температур, причем наблюдается небольшое уширение максимума, что свидетельствует о гомополимеризации метакрилатсилана без спшивки ПЭ.

Таблица 2

Влияние силиана на степень кристалличности ε композиций, определенную методом ЯМР

Композиция, №	Состав композиций	δ_{H_s} , $M_{\text{Гц}}$	δ_{H} , гс	ε , %	Примечание
1	ПЭНД	—	14,2	54	—
2	ПЭ+1 вес.% перекиси дикумила	146	14,3	49	Сшивка
3	ПЭ+A-174 (9:1)	84	14,1	50	Без набухания
4	ПЭ+A-151 (9:1)	92	14,1	58	Набухание
5	ПЭ+A-174 (9:1)+1 вес.% перекиси дикумила	100	14,0	59	Нет спшивки
6	ПЭ+A-151 (9:1)+1 вес.% перекиси дикумила	95	14,4	57	Сшивка

Молекула винилсилана короче и менее полярна, чем молекула метакрилатсилана, следовательно, соответствующий максимум потерь проявляется при более низких температурах и ниже по сравнению с максимумом аналогичной композиции с метакрилатсиланом. При добавке перекиси дикумила в данном случае, в противоположность композиции с метакрилатсиланом, максимум появляется после более высоких температур. Это свидетельствует о спшивке ПЭ перекисью дикумила, причем винилсилан химически связан с ПЭ, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. Для определения характера растворителя спшивок и измерения степени кристалличности ПЭ был использован метод ЯМР.

Измерения были проведены на спектрометре широких линий КРВ-35/62 на частоте 26 МГц при комнатной температуре. ПЭ дает спектр ЯМР, состоящий из широкой компоненты δ_n , и компоненты средней ширины. Соотношение между площадью широкой компоненты и общей площадью адсорбционной кривой, замеренное на компенсационном полярном планиметре «Рейс прецизион-3005», дает степень кристалличности ε , не совпадающую со степенью кристалличности, определенной рентгенографически.

Из табл. 2 видно, что спивка ПЭ перекисью приводит к уменьшению его степени кристалличности. При добавке винилсилана степень кристалличности ПЭ возрастает, что можно объяснить набуханием. Метакрилсилен не вызывает набухания. Сшивание перекисью приводит в случае использования метакрилатсилана к значительному повышению степени кристалличности ПЭ, а при использовании винилсилана степень кристалличности не изменяется. Поэтому следует предположить, что благодаря полимеризации метакрилсилана создаются более благоприятные условия для кристаллизации ПЭ, причем механизм этого еще невыяснен. На основании полученных результатов можно сделать также вывод о том, что при использовании винилсилана спивка ПЭ осуществляется предпочтительно в аморфных областях.

Изменение структуры ПЭ в присутствии исследованных силанов было также подтверждено измерением плотности. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания при 25°. За основу [6] была взята плотность $d=0,894; 1,0447; 1,1498$ и $1,080 \text{ g/cm}^3$ для А-151, А-174, полимера на основе А-174 и перекиси дикумила соответственно.

Как видно из табл. 3, силаны обладают способностью повышать кристалличность, абсолютные значения которой необходимо уточнить, поскольку при расчете были приняты некоторые упрощенные предположения.

Таблица 3

Влияние силанов на плотность и кристалличность композиций

Композиция, № *	Плотность, g/cm^3			Композиция, № *	Плотность, g/cm^3		
	модельной системы	ПЭ-матрицы	$\frac{\text{g}}{\text{ПЭ-матрицы, \%}}$		модельной системы	ПЭ-матрицы	$\frac{\text{g}}{\text{ПЭ-матрицы, \%}}$
1	0,9571	0,9571	74	4	0,9588	0,9666	90
2	0,9499	0,9487	69	5	0,9676	0,9586	75
3	0,9701	0,9625	78	6	0,9605	0,9672	81

* Состав композиций соответствует табл. 2.

Таким образом, результаты работы дают возможность следующим образом обобщить полученные данные. При предварительной обработке каолина γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом были получены более высокие прочностные показатели композиций на основе ПЭ и каолина по сравнению с применением винилтриэтоксисилана. Высокую эффективность метакрилатсилана можно объяснить образованием гибкого промежуточного слоя вследствие гомополимеризации силана и изменением структуры матрицы. В связи с тем, что не удалось доказать протекание химической реакции между метакрилатсиланом и ПЭ, химические связи в указанных составных моделях не могут являться причиной повышения прочности.

В противоположность этому было показано, что при химическом взаимодействии между винилтриэтоксисиланом и ПЭ в композиционном материале не были получены максимально высокие механические свойства. Относительно невысокая эффективность винилсилана объясняется, по нашему мнению, химическим взаимодействием винильной группы с ПЭ, что приводит к жесткому закреплению ПЭ-матрицы на каолине.

Исследования совершенно ясно показали, что взаимодействие на границе раздела фаз композиционных материалов, особенно в случае кристаллических полимеров, следует рассматривать в тесной связи с молекулярными и надмолекулярными структурными изменениями на границе раздела фаз и в матрице.

Выражаем благодарность сотрудникам Центрального института органической химии (отдел макромолекулярных соединений), докторам Шульцу, Шлоссеру, Диттмеру, Нейсендорфу и Меркеру за проведение специальных измерений и ценные указания при интерпретации результатов исследования.

Центральный институт органической химии АН ГДР

Поступила в редакцию
15 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Sterman, J. G. Marsden, SPI Prepr., Sect. 1D, Febr., 1963.
2. S. Sterman, J. G. Marsden, Mod. plast., 43, 133, 1966.
3. S. Sterman, J. G. Marsden, Polymer Engng Sci., 6, 97, 1966.
4. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б14, 595, 1972.
5. Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 27, 2050, 1957.
6. H. G. Zachmann, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 581, 1964.