

УДК 541.64:547.245

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ НАПОЛНИТЕЛЯ СИЛАНАМИ В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА С КАОЛИНОМ

*Гёде И., Мюллер В., Лебедев Е. В.,
Липатов Ю. С.*

Приведены результаты, показывающие изменение предела прочности при изгибе, удельной ударной вязкости, модуля сдвига в зависимости от концентрации в полиэтилене высокой плотности наполнителя (каолина), модифицированного силанами. Показано, что изменение механических характеристик сопровождается морфологическими изменениями полиэтилена в объеме и на поверхности наполнителя. Даются объяснения полученным результатам.

В работах по улучшению механических свойств полимерных композиций важным является изучение процессов структурообразования на границе раздела полимер — наполнитель [1, 2]. Как правило, достигаемое различными физико-химическими методами повышение взаимодействия компонентов приводит к улучшению механических характеристик композиций [3—5]. К известным химическим веществам, усиливающим адгезионную связь полимеров с силикатными наполнителями, принадлежат кремнийорганические соединения [6—13]. Их действие обычно объясняют протеканием химических реакций между соответствующими группами силанов и полимеров. Возникновение химической связи между полимером и наполнителем рассматривается как причина повышения механических показателей композиции.

Однако в такого рода работах не рассматривали возможность морфологических изменений связующего из-за физических отличий модифицированной поверхности, которые сводятся к улучшению смачиваемости и изменению характера связи на границе полимер — твердое тело за счет появления аппретирующего слоя. Для выяснения этого вопроса была исследована композиция на основе нереакционноспособного связующего (полиэтилен высокой плотности) и каолина. Для модифицирования поверхности наполнителя использовали силаны различной химической природы, поведение которых в композициях с полиэтиленом высокой плотности было изучено в работе [14].

В табл. 1 приведены свойства исходных веществ. Силан, метanol и 1%-ный водный раствор муравьиной кислоты в соотношении 1:1:0,5 смешивали и гидролизовали 15 мин. при слабом (до 50°) нагревании до получения однородного раствора. Полученный раствор совмещали с каолином в шаровой мельнице в течение 1 часа. После этого туда добавляли порошкообразный полиэтилен с 0,25% антиоксиданта и перемешивали еще 30 мин. Гомогенизированную смесь перерабатывали в экструдере в гранулы при 200—210°. Из гранул отпрессовывали пластины размером 200×100×4 мм при давлении 35 кГ/см², 190° и скорости охлаждения пресс-формы 10 град/мин. Из пластин вырубали образцы для определения прочности на изгиб, удельной ударной вязкости и модуля сдвига при частоте 1 гц и 25°. Результаты механических испытаний относились к 8 образцам для каждой точки с точностью ±4%. Для статистической оценки разброса экспериментальных данных использова-

$$\text{ли коэффициент вариации } V = \frac{S}{X} \cdot 100\%, \text{ где } S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} - \text{ средне-}$$

квадратическое отклонение, а $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ — среднеарифметическое значение определяемой величины.

Полученный коэффициент использовали как меру нестабильности механических показателей исследуемых образцов. Для электронно-микроскопических исследований с помощью платиново-углеродных реплик [15] образцы подвергали шлифовке и полировке для обнажения объемных слоев композиций. Полированную поверхность травили в плазме безэлектродного высокочастотного разряда [16] при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ torr и концентрации свободных электронов плазмы $(5-8) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$.

Таблица 1

Свойства исходных компонентов

Вещество	Тип	Завод-изготовитель	Свойства
Полиэтилен высокой плотности	PE A162 FA	Kombinat Buna DDR	Показатель текучести расплава ($\varepsilon/10 \text{ мин}$) 0,6–2,0. Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) 0,941
Каолин	Meka	Tonwerke Kemlitz DDR	Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) 14,2. Размер частиц 7 мкм. Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) 2,54
Винилэтоксисилен	A151	Union Carbide Corp. USA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Метакрилоксипропил-триметоксисилен	A174	Union Carbide Corp. USA	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$
Антиоксидант	KS	Chemiewerk Greiz-Döla, DDR	—

При наполнении полиэтилена чистым каолином наблюдается незначительное увеличение предела прочности при изгибе σ_y , которое достигает максимума при 14%-ной объемной концентрации каолина (рис. 1, кризис 1). Модифицирование композиции силанами (2,75 г на 100 г каолина) приводит к повышению предела во всем диапазоне составов. Влияние силана A174 проявляется при 25%-ной концентрации, а силана A151 при 8,5%. Причем повышение предела σ_y для композиций с силаном A151 достигает максимума при 14%-ном наполнении, в то время как для композиций с силаном A174 экстремального значения предела σ_y в исследованном диапазоне концентраций не наблюдалось. Это свидетельствует о различном влиянии модификаторов на свойства композиций. Наибольшие отклонения от полиэтилена имеют композиции, наполненные каолином с силаном A174, а характер изменения σ_y при введении как чистого каолина, так и модифицированного силаном A151 аналогичен. Следует отметить, что область стабильных значений σ_y для композиций с силаном A174 распространяется на интервал концентраций 4–14%, а для композиций с силаном A151 такой интервал меньше и составляет 6–12%.

Изменение удельной ударной вязкости W в зависимости от состава одинаково для всех композиций (рис. 2). Величина W уменьшается в интервале концентраций наполнителя до 2% в ~2 раза, после чего зависимость становится более пологой и при 20% наполнителя величина W составляет ~0,25 от первоначального значения. Стабильность этой характеристики сохраняется одинаковой для всех композиций и составляет по значению коэффициента вариации 6%.

Относительный модуль сдвига $G' = G_n/G_p$, где G_n — модуль для композиции, а G_p — для чистого полиэтилена, показывает различие применяе-

мых наполнителей (рис. 3, а). В большей степени это различие видно при сравнении относительных модулей сдвига $G'' = G_{\text{kc}}/G_{\text{кб}}$, где G_{kc} — модуль композиции с силаном, а $G_{\text{кб}}$ — композиции без силана. Зависимость от состава для этого модуля напоминает зависимость предела прочности при изгибе. Следовательно, различие влияния силанов одинаково проявляется на способности композиций противостоять как изгибающим, так и сдвиговым деформациям.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что при 2% -ном наполнении чистым каолином полиэтилен имеет блочно-ламе-

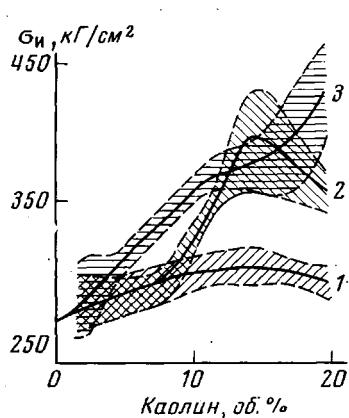


Рис. 1

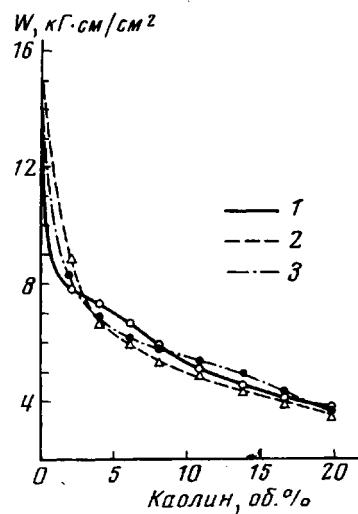


Рис. 2

Рис. 1. Изменение предела прочности при изгибе в зависимости от концентрации каолина (1), каолина с силаном А151 (2) и каолина с силаном А174 (3) в полиэтилене

Рис. 2. Изменение удельной ударной вязкости в зависимости от концентрации каолина (1), каолина с силаном А151 (2) и каолина с силаном А174 (3) в полиэтилене

лярную структуру (рис. 4, а), не отличающуюся от исходной. Введение больших количеств каолина приводит к тому, что ламелярные границы перестают быть дискретными, и в целом структурная однородность матрицы возрастает. На рис. 4, а видно, что поверхность частицы каолина покрыта полимерным слоем с ламелярной структурой. Можно также отметить, что вокруг частицы наблюдается перпендикулярная к ее поверхности ориентация ламелярных выступов, распространяющаяся на расстояние 0,3–0,5 мкм. Введение в полиэтилен каолина с силаном А151 приводит уже при небольших степенях наполнения (~2%) к тому, что матрица становится однородной, а ламелярные выступы более мелкими. Эти морфологические характеристики не изменяются и при большем наполнении. Существенно, что на поверхности наполнителя, модифицированного силаном А151, не наблюдается ламелярных элементов, и она покрыта глобулоподобными образованиями, в массе которых наблюдаются микроразрывы (рис. 4, в, показано стрелками). Модифицирование силаном А174 не изменяет морфологических характеристик полиэтилена существенным образом, к его изменениям можно отнести, как и в предыдущих композициях, небольшое увеличение структурной однородности матрицы, а на поверхности частиц наполнителя не удается обнаружить каких-либо структурных элементов, образованных органической частью композиции (рис. 4, д, е). Важно отметить, что при сравнении композиций более однородными представляются те, в которых содержится силан; для этих

композиций не удается зафиксировать протяженных траничных слоев вблизи поверхности частиц.

Таким образом, модификация силанами полиэтиленовых композиций приводит к появлению морфологических отличий в объеме полимера и в его слоях на поверхности наполнителя. Как следует из результатов механических испытаний, эти отличия сопровождаются различием в поведении соответствующих образцов при механических воздействиях. Сопоставление полученных данных дает основание предполагать появление

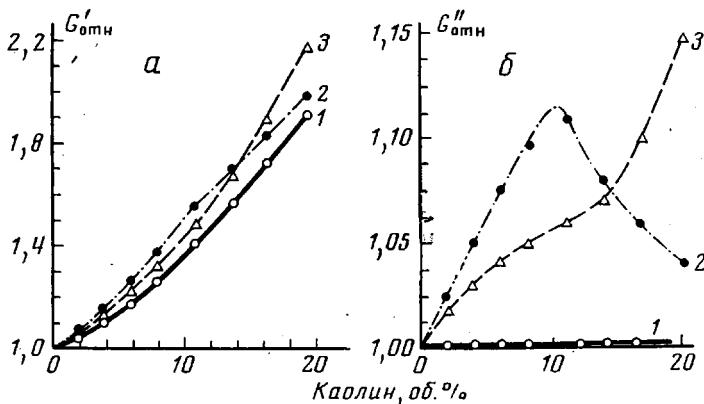


Рис. 3. Изменение относительного модуля сдвига $G'_{отн}$ (a) и $G''_{отн}$ (b) в зависимости от концентрации каолина (1), каолина с силаном A151 (2) и с силаном A174 (3) в полиэтилене

ние качественных изменений связи полимер – наполнитель при нанесении на поверхность наполнителя слоя силана. Существенно, что применение полярного силана с более длинной молекулярной цепью (A174) делает связь полиэтилена с каолином более прочной и гибкой (отсутствуют микроразрывы), вероятно, из-за более емкого и эластичного по сравнению

Таблица 2

Растворимость различных композиций полиэтилена
в кипящем ксиоле
(Концентрация каолина 20%)

Образец	Растворимая часть, %	Содержание углерода в нерастворимой части, %
Без силана	85	0,68
С силаном A151	63	1,53
С силаном A174	55	2,9

с силаном A151 буферного слоя на поверхности наполнителя. Косвенным доказательством этого предположения может служить большее предельное наполнение полиэтилена каолином, модифицированным силаном A174. С этим выводом согласуются данные по растворимости полиэтилена в композициях с модифицированным и немодифицированным каолином.

Как видно из табл. 2, применение силана A174 сопровождается значительным адсорбционным связыванием полиэтилена. Поскольку при расчете вычиталось количество углерода, вносимого модифицированным и немодифицированным каолином, то содержание углерода, показанное для нерастворимой части, характеризует количество адсорбированного полиэтилена. Исходя из данных табл. 2, можно принять адсорбционную

емкость модифицированного силаном A174 каолина примерно в 4 раза выше по сравнению с исходным каолином.

Приведенные данные показывают, что следствием влияния силанов при формировании композиций полиэтилена с каолином является изменение механических показателей и морфологических характеристик. Учи-

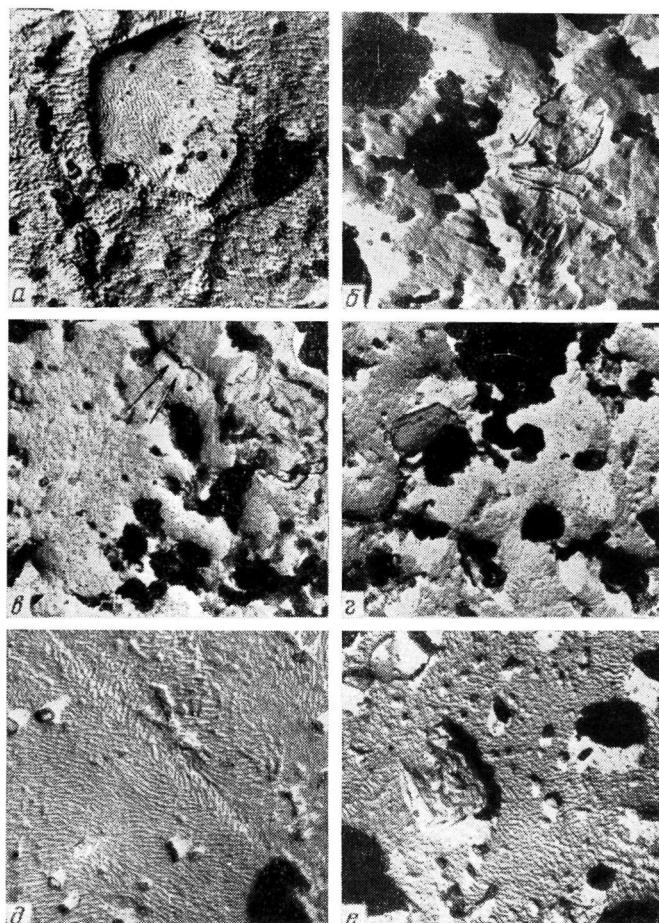


Рис. 4. Микрофотографии реплик с поверхности композиций ПЭВП, наполненного каолином (*а*, *б*), каолином с силаном A151 (*в*, *г*) и каолином с силаном A174 (*д*, *е*); *а*, *в*, *д* — 5%; *б*, *г*, *е* — 20% наполнителя; $\times 10\,000$

тывая низкую реакционную способность полиэтилена, можно предположить, что механизм действия силанов не ограничивается только возможностью химического взаимодействия органических групп силана с полимером, а распространяется и на физические изменения, заключающиеся в формировании более полного адсорбционного контакта связующего с наполнителем. При этом полнота контакта достигается за счет буферного слоя силана, облегчающего смачивание, и близкого по своей природе как к наполнителю, так и к полимеру.

Авторы выражают благодарность д-ру Кариус и д-ру Меркер (Берлин), а также Х. А. Бриль за помощь в исследовании свойств композиций.

Центральный институт
органической химии АН ГДР
Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
 2. Ju. S. Lipatow, Plaste und Kautschuk, 20, 738, 1973.
 3. K. Thinius, B. Hösselbarth, Plaste und Kautschuk, 17, 474, 567, 1970.
 4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, В. В. Шифрин, Высокомолек. соед., A18, 763, 1976.
 5. R. W. Hausslein, G. J. Fallik, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symposia, II, 119, 1969.
 6. E. P. Plueddemann, 20 th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI, USA, 1965.
 7. S. Steman, J. G. Marsden, Mod. Plast., 43, 133, 1966.
 8. М. С. Акугин, М. Л. Кербер, И. О. Стальнова, Н. Л. Гробская, Е. Е. Алексеев, Механика полимеров, 1972, 1048.
 9. L. E. Nielsen, Trans. Soc. Rheol., 13, 141, 1969.
 10. Г. М. Керч, Л. А. Ирген, Механика полимеров, 1975, 547.
 11. H. Schonhorn, H. L. Frisch, R. V. Albarino, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1013, 1973.
 12. Lieng-Huang Lee, J. Colloid. Interface Sci., 27, 751, 1968.
 13. A. N. Gent, E. C. Hsu, Macromolecules, 7, 933, 1974.
 14. J. Gähde, V. Müller, E. Schlosser, G. Schulz, Faserforsch. und Textiltechn., 25, 342, 1974.
 15. Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1974.
 16. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.
-