

УДК 541.64:678.742

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПЕРЛИТА**

*Геворгян М. А., Сельская О. Г., Новокшонова Л. А.
Сивергин Ю. М.*

Проведено исследование свойств композиций на основе ПЭ высокой плотности и перлита. Обнаружены более высокие, в условиях ТГА, скорости термоокислительной деструкции ПЭ в композитах, содержащих в качестве наполнителя вспученный перлит с размером частиц меньше 0,12 мм. Показано, что композиты на основе ПЭ высокой плотности и специально обработанного перлита обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с композитами, содержащими необработанный перлит.

Наполнение и армирование полимерных материалов позволяют не только экономить полимер, но и улучшать комплекс его свойств и создавать материалы функционального назначения. Разнообразие свойств таких материалов обусловлено характером взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы, возможностью варьирования природой полимера и наполнителя, формой и размером частиц наполнителя и его содержанием [1, 2]. При создании композитов на основе термопластов и различных типов наполнителей бывает трудно использовать обычную технологию изготовления композитов механическим смешением. Важной задачей является также усиление взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей. Один из путей решения ее — модификация поверхности частиц наполнителя, например, аппретированием их или прививкой макромолекул в процессе полимеризации мономера на поверхности частиц наполнителя [2]. Полученные таким полимеризационным способом наполненные термопласти были названы «норпластами». Механическое смешение «норпластов» с полимером легко осуществляется при переработке, создается регулируемая связь промышленного термопласта и неорганического наполнителя посредством синтезированной на его поверхности оболочки полимера.

В качестве объектов исследования брали композиционные материалы на основе ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с показателем текучести расплава 5,81/10 мин, средневязкостной молекулярной массой $1,2 \cdot 10^6$ и минерального дисперсного наполнителя — вспученного перлита (содержащего 73% SiO_2 , 13% Al_2O_3 , 4% K_2O , остальное — окислы других металлов) — с размером частиц менее 0,12 мм.

Исследовали композиционные материалы двух типов. На основе ПЭВП и указанного выше «норпласта», который содержал 12 вес.% привитого ПЭ и 88 вес.% вспученного перлита, готовили смесевые композиции, содержащие 20–50 вес.% перлита (композит I). Контрольными образцами служили образцы на основе ПЭВП и необработанного перлита (композит II).

В некоторые образцы композиций в качестве термостабилизатора вводили 0,3 вес.% иргаюкса 1010 (по отношению к ПЭ).

Смешение порошкообразного ПЭВП и наполнителя осуществляли на высокоскоростном лабораторном турбосмесителе «Ангер» в течение 10 мин, полученные смеси экструдировали на одношnekовом экструдере «Брабендер», обогреваемые зоны которого обеспечивали температурный режим последовательно 433–473–443К, с последующей грануляцией. ТГА композитов на воздухе и в вакууме (10^{-5} МН/м²) проводили на автоматических термовесах типа АТВ-2 [3] и ВТВ-1 (ИХФ АН СССР) при скорости подъема температуры 3 град/мин и в изотермических условиях при 473К. Использовали порошкообразные и таблеттированные под давлением 700 МН/м² образцы, навеска 58–60 мг.

Термомеханический анализ композитов проводили на приборе Цетлина и др. [4] при скорости подъема температуры 2 град/мин. Образцы представляли собой таблетки диаметром 10 мм и высотой 3,4–4,0 мм, полученные прессованием при 453–463К и давлении 330 МН/м². Диаметр пуансона, вдавливаемого в образец, 4 мм.

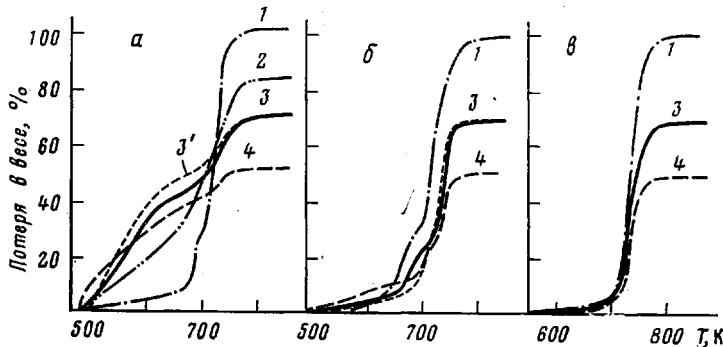


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе (*а, б*) и в вакууме (*в*) ПЭВП (1), композитов I (3) и II (2, 3', 4), содержащих 20 (2), 30 (3, 3'), 50 вес.% перлита (4); 3' – композит, содержащий 0,3 вес.% ирганокса 1010: *а*, *в* – порошкообразные, *б* – таблетированные композиты

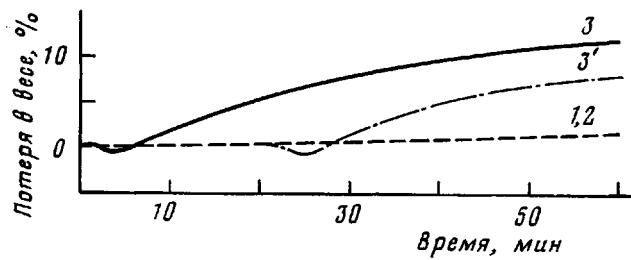


Рис. 2. Кривые ТГА на воздухе при 473 К ПЭВП (1) и композита I (2, 3, 3'), содержащего 30 вес.% перлита. 1, 3, 3' – порошкообразные образцы, 2 – таблетированный образец, 3' – композит с 0,3 вес.% ирганокса 1010

Деформационно-прочностные свойства композитных материалов в условиях одностороннего растяжения при различных температурах определяли на универсальной машине «Инстрон» при скорости деформирования $0,87 \text{ мин}^{-1}$. Образцы для испытаний в виде гантелей (ГОСТ 11262-76) готовили литьем под давлением на машине «Камилл» при температуре литья 473 К и температуре формы 313 – 333 К, выдержка под давлением 10 – 20 с.

†

Результаты ТГА показывают, что при нагревании на воздухе термоокислительная деструкция ПЭ в композитах протекает с большими скоростями, чем в случае чистого ПЭВП. На рис. 1 приведены отдельные примеры кривых, поскольку при одинаковом содержании перлита кривые ТГА композитов типа I и типа II практически совпадают. Разница в скоростях термоокислительной деструкции чистого ПЭВП и ПЭВП в композитах, по-видимому, может быть объяснена следующим. Как известно, экзотермические эффекты, связанные с окислением полимера, у ПЭВП отмечаются начиная с 433 К [5]. Между тем в принятых условиях эксперимента заметного выделения летучих вплоть до 633–653 К не наблюдается. Это можно рассматривать как следствие, с одной стороны, незначительной поверхности окисления (диаметр чашечки, в которой проводились опыты, 10 мм) с другой – как следствие затрудненной диффузии кислорода в высоковязкий расплав полимера. Последнее приводит к тому, что окисление ПЭ идет в тонком слое, а так как в ходе этого процесса образуются сплошные непротекаемые структуры и увеличивается содержание непредельных соединений [6], на поверхности формируется своеобразная защитная пленка. Подъем температуры усугубляет процессы структурирования и приводит к углублению окраски вплоть до черной при нагревании выше 623 К, что наглядно прослеживается при анализе слоя расплава толщиной 4–5 мм. В это время в объеме под поверхностным слоем с повышением температуры начинается деполимеризация, выше 633 К выделение летучих продуктов становится значительным [7], и на кривой ТГА отмечается крутой

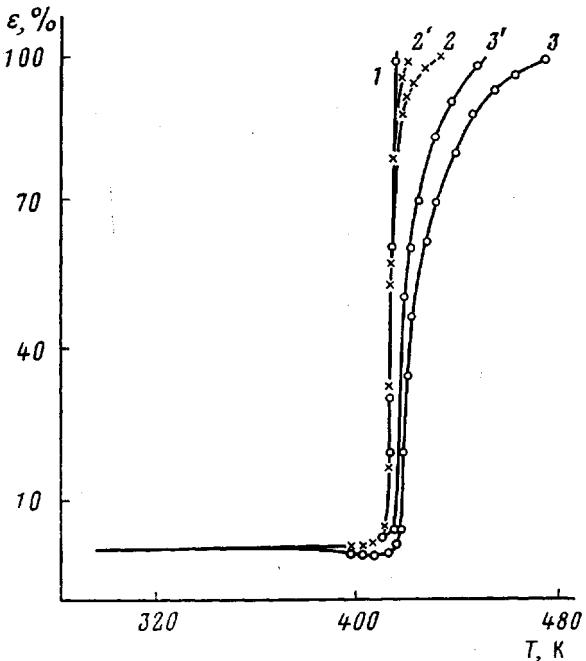


Рис. 3. Кривые термомеханического анализа ПЭВП (1), композитов I (2, 3) и II (2', 3'), содержащих 30 (2, 2') и 50 вес.% перлита (3, 3'). Постоянная нагрузка 16 000 кг/м²

излом. Следует подчеркнуть, что при высоких температурах ТГА фиксирует следствие процессов как деполимеризации ПЭ, так и термоокислительной деструкции ПЭ и продуктов его окисления. При этом в некоторых случаях на кривых появляется более или менее четко выраженная ступенька. Чем больше перлита вводится в композит, тем в большей степени сохраняется при нагревании рыхлость упаковки порошкообразных образцов: до начала деструкции они не сплавляются, а насыпной вес исходных композитов равен 1,3–1,8 кг/м³. Это приводит к увеличению поверхности окисления, облегчает доступ кислорода и диффузию продуктов деструкции. Так, при содержании 50 вес.% перлита значительная часть полимера (80 вес.% ПЭВП, находящегося в композите) деструктирует до того момента, когда на кривой ТГА чистого ПЭВП отмечается интенсивное выделение летучих (рис. 1, а). Большое содержание наполнителя уменьшает возможность образования зон расплава такой толщины, при которой начинает сказываться диффузионный фактор. По мере уменьшения доли перлита на кривых ТГА композитов все более протяженным становится второй участок в температурной области выше 633К. Уплотнение порошкообразных композитов путем таблетирования приводит к изменению формы кривых ТГА (рис. 1, б). Теперь при любом содержании перлита они не отличаются по характеру от кривой чистого ПЭВП. Следует отметить, что таблетированные материалы легко сплавляются при нагревании до 433–453К.

В отсутствие кислорода воздуха различия в ходе кривых ТГА ПЭВП и композитов не наблюдается (рис. 1, в). Уменьшение общего количества летучих у композитов соответствует доле ПЭВП в них.

Таким образом, наиболее уязвимым местом (с точки зрения термоокислительной стабильности) в технологической схеме переработки композитов может стать экструдирование.

Как показало исследование термоокислительной стабильности композитов I и II в изотермическом режиме при 473К, порошкообразные образцы начинают желтеть и деструктировать с выделением летучих по истеч-

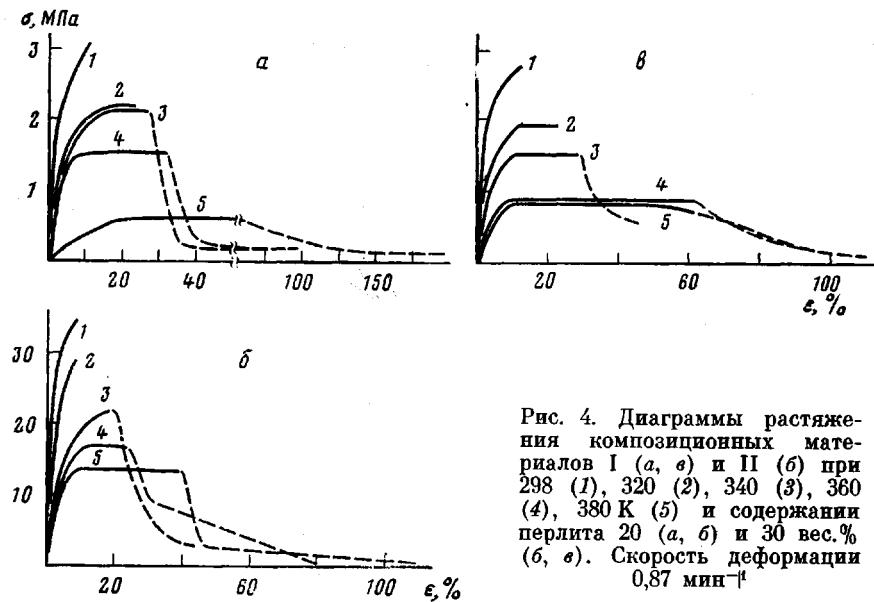


Рис. 4. Диаграммы растяжения композиционных материалов I (а, в) и II (б) при 298 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 К (5) и содержании перлита 20 (а, в) и 30 вес. % (б, в). Скорость деформации $0,87 \text{ мин}^{-1}$

чении 5 мин выдержки, у таблетированных образцов наблюдается изменение окраски лишь через 20 мин без выделения летучих. Увеличения индукционного периода при термоокислительной деструкции порошкообразных композитов можно добиться введением стабилизатора, например ирганокса 1010. При содержании в композитах 0,3 вес. % ирганокса (в расчете на ПЭВП) изменение окраски и выделение летучих продуктов отмечается только по истечении 20 мин (рис. 2). Следует отметить, что влияние стабилизатора сказывается лишь на ранних стадиях окисления при температурах не выше 473К. В остальном температурном интервале кривая динамического ТГА композита с добавкой стабилизатора мало отличается от кривых композитов без добавки (рис. 1, кривая 3'). При переработке гранулированного материала можно не опасаться выделения газообразных продуктов, однако нагревание выше 493–503К нежелательно, так как это приведет к окислению поверхностных слоев материала и к изменению окраски.

Другим важным моментом при переработке смесевых композитов является исключение абразивного воздействия частиц наполнителя на оборудование. При экструдировании исследуемых композитов отмечено повреждение внутренних поверхностей аппаратуры (особенно заметное при температурах ниже 443К) в случае композитов II, тогда как при переработке композитов I этого не наблюдается.

При термомеханическом анализе было установлено, что ощутимое влияние на процесс течения ПЭВП оказывает введение в композит более 40 вес. % перлита. Как следует из рис. 3, термомеханические кривые ПЭВП и композитов, содержащих 30 вес. % перлита, на начальном участке практически совпадают, а кривые композитов с 50 вес. % перлита сдвинуты в сторону больших температур на ~8 градусов. Однако в дальнейшем процесс течения композитов замедляется (тем в большей степени, чем больше в них наполнителя) и завершение пенетрации происходит при более высокой температуре, чем у ПЭВП. Следует отметить, что замедление течения у композитов I проявляется заметнее, чем у композитов II, что может быть объяснено более сильным взаимодействием частиц наполнителя с полимерной матрицей в случае композита I. Фиксируемое на термомеханических кривых замедление течения не влияет на переработку композитов литьем под давлением.

Температурная зависимость механических свойств наполненного ПЭВП изучалась на композитах, содержащих 20 и 30 вес. % перлита, обеспечивающих достижение оптимальных показателей прочности. Из рассмотрения температурной зависимости диаграмм растяжения композитных

материалов I и II видно (рис. 4), что с ростом температуры снижаются модуль упругости и предельное напряжение и возрастает предельная деформация. При температуре 320К и выше (при данных условиях исследования) образцы проявляют текучесть. Увеличение содержания перлита с 20 до 30 вес. % обуславливает возрастание модуля упругости и предельного напряжения и снижение предельной деформации (рис. 4, сплошные кривые). Композит I по сравнению с II характеризуется более высокими значениями модуля упругости и предельного напряжения и меньшими значениями предельной деформации во всем диапазоне исследуемых температур. Это отличие связано, по-видимому, с более сильным взаимодействием

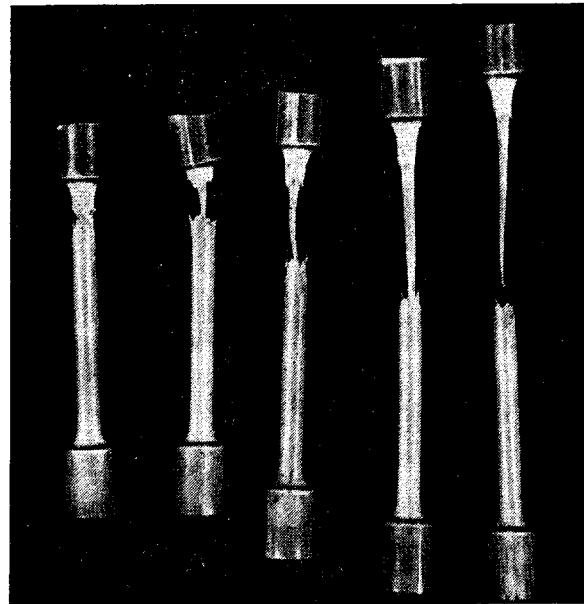


Рис. 5. Фотографии образцов композиционных материалов I (30 вес.% перлита), подвергнутых деформированию при 340К

ем обработанных частиц перлита с полимерной матрицей (композит I) в сравнении с необработанными частицами перлита (композит II). Предельное напряжение в исследованном диапазоне температур 298–380К для ПЭВП уменьшается в ~5,5 раз [8], для композита I при содержании перлита 20 вес. % в ~4,5 раза, для композита I при содержании перлита 30 вес. % в ~2,7 раза, для композита II в 3,4 раза. Начиная с температуры 340К характер деформирования образцов меняется: при разрушении не происходит мгновенного разделения образца на две части, а идет послойное (начиная с наружного слоя) разрушение образца с перемещением слоев друг относительно друга вдоль оси растяжения. Характер изменения напряжения при этом механизме разрушения изображен пунктирной линией на рис. 4, а фотографии различных стадий разрушения представлены на рис. 5. Такой характер разрушения обусловлен, по-видимому, особенностями реологического поведения композиционного материала при получении образцов литьем под давлением. Как показали исследования последних лет [9], при достаточно больших напряжениях сдвига происходит сепарация полимера по молекулярным массам, и низкотемпературный компонент системы отжимается к периферии потока. Ввиду того что максимальных значений касательные напряжения достигают на участке перехода из материального цилиндра пластиката литьевой машины в формующий инструмент, например в сопло узла впрыска, то, вероятно, именно в этой зоне происходит формирование периферийной пленки из более низковязкого компонента. В таком случае в образцах, наполненных перлитом, наружные слои, очевидно, обеднены наполнителем. Эксперимен-

тальная проверка для композита I с 30 вес.% перлита действительно показала, что наружный слой толщиной до 0,07 мм содержит 20 вес.% перлита, а центральная часть образца диаметром 2–3 мм – 32 вес.% перлита. Поскольку прочность такого образца возрастает от периферии к центру и он представляет собой слоистый композит, то в процессе деформирования при растяжении слои материала отделяются друг от друга.

Таким образом, из приведенных данных следует, что композиционные материалы на основе ПЭВП и перлита, частицы которого были подвергнуты специальной обработке, обладают лучшими прочностными свойствами в диапазоне температур 298–380К по сравнению с композиционным материалом на основе ПЭВП, наполненного необработанным перлитом.

Использование в качестве наполнителя вспученного перлита, имеющего размеры частиц меньше 0,12 мм¹, позволяет получать материалы, мало отличающиеся по плотности от ПЭВП: $\rho_{\text{пв}}=937,4 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\rho_1=1063,7 \text{ кг}/\text{м}^3$ (перлита 30 вес.%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 310.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
3. Гальперин Л. Н. Автоматические термовесы.– Ж. физ. химии, 1962, т. 36, № 10, с. 2294.
4. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров.– Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.
5. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б. Ки. М.: Мир, 1966, с. 332.
6. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 94.
7. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 60.
8. Молчанов Ю. М. Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена. Рига: Зинатне, 1966, с. 439.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 438.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9.X.1980

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYETHYLENE AND PEARLITE

Gevorgyan M. A., Sel'skaya O. G., Novokshonova L. A.,
Sivergin Yu. M.

Summary

The properties of composites on the basis of HDPE and perlite have been studied. In conditions of thermogravimetric analysis the higher rates of thermooxidative degradation of PE in composites containing expanded perlite as a filler with particles dimensions <0.12 mm were found. It is shown that composites on the basis of HDPE and specially treated perlite have the higher strength characteristics comparing with composites containing the non-treated perlite.

¹ Несмотря на некоторое уменьшение размеров в процессе переработки.