

УДК 541.64:66.022.32

## МЕХАНИЗМ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОЛИГОМЕРОВ В НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Скрипачев В. И., Кузнецов В. И., Иванчев С. С.*

Исследовано влияние олигомерных соединений, содержащих функциональные группы, на свойства систем дисперсный наполнитель – ПЭ. Полученные результаты показывают, что олигомеры не только физически связываются с наполнителем, но и химически взаимодействуют с функциональными группами, находящимися на его поверхности. В зависимости от строения олигомерного соединения предложены механизмы формирования переходной зоны в наполненном ПЭ.

В последнее десятилетие широкое применение в различных областях народного хозяйства нашли наполненные полимерные материалы. Это связано с тем, что введение наполнителей в полимеры приводит к существенному изменению их свойств, которые во многом определяются взаимодействием компонентов. Однако следует отметить, что органические полимеры, особенно полиолефины, плохо совмещаются с неорганическими наполнителями.

Одним из путей улучшения взаимодействия компонентов в наполненной полимерной системе является использование модифицирующих добавок, образующих промежуточный слой между полимерной фазой и наполнителем [1]. В качестве таких добавок применяют низкомолекулярные соединения типа органосиланов, ПАВ, органотитанатов [2, 3]. Практически не изученными до настоящего времени в качестве модификаторов поверхности наполнителей и наполненных полиолефинов остаются олигомерные соединения. В работах [4, 5] приводятся сведения о влиянии некоторых типов олигомеров на свойства наполненных полиолефинов, однако вопросы взаимодействия наполнителя с полимером в присутствии этих добавок авторы не рассматривают. В связи с этим актуальным является установление основных закономерностей влияния олигомерных соединений на свойства наполненных композиционных материалов и определение механизма их модифицирующего действия.

В данной работе рассмотрено влияние олигомерных соединений с концевыми функциональными группами или с функциональными группами вдоль основной олигомерной цепи на свойства наполненного ПЭ.

В качестве основного полимера использовали ПЭ высокого давления с показателем текучести расплава 2 г/10 мин. Наполнение ПЭ мелом марки ММО, каолином марки КРХС и слюдой марки СММ-160 проводили в смесителе типа «Бенбери» с объемом смесительной камеры 0,002 м<sup>3</sup> при 10–140° в течение 7 мин.

Исследовали модифицирующее действие следующих олигомеров: алкилсукинин-ангидрида (АСАН) с  $M=900$ – $1100$ , бисалкенилсукининимида (БАСИ) с  $M=1900$ – $2100$  и сополимера бутадиена с метакриловой кислотой (СКД-1А) с  $M=4500$ – $5000$ . Олигомеры АСАН и БАСИ имеют полибутиловый углеводородный блок, СКД-1А содержит 3–4% карбоксильных групп.

Физико-механические, технологические, электрофизические свойства наполненного ПЭ определяли по стандартным методикам на прессованных образцах.

Для определения химически связанного олигомера с наполнителем последний выделяли из композиции путем растворения ПЭ и свободного олигомера в кипящем ксиоле. После отделения растворимой части композиции наполнитель экстрагировали *n*-ксиолом в аппарате Сокслета в течение 100 ч для удаления остатка адсорбированного олигомера. Количество олигомера, связанного с наполнителем, определяли весовым методом путем прокаливания наполнителя в муфельной печи при 800°. Химическое связывание АСАН с наполнителем определяли методом ИК-спектроскопии.

В таблице приведены свойства композиций на основе ПЭ, содержащих 30 вес. % мела и олигомер. Можно отметить, что олигомеры с концевыми функциональными группами (АСАН и БАСИ) и с функциональными группами вдоль основной цепи (СКД-1А) по-разному влияют на свойства наполненного ПЭ. Так, введение АСАН и БАСИ приводит к снижению предела текучести при растяжении и к увеличению относительного удлинения наполненного ПЭ. СКД-1А увеличивает как предел текучести, так и относительное удлинение при растяжении. Известно, что увеличение концентрации наполнителя снижает текучесть расплава, что создает опре-

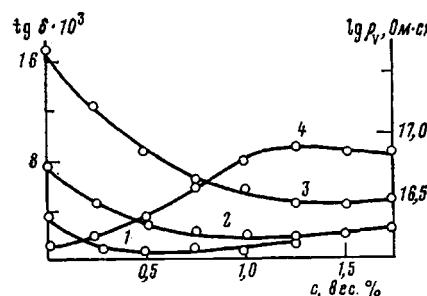


Рис. 1

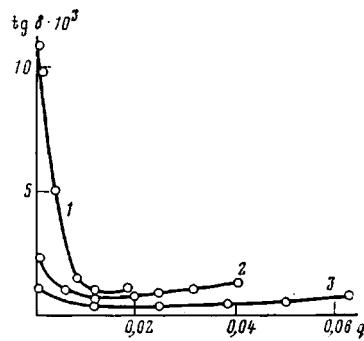


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (1–3) и удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  (4) от концентрации с АСАН для композиции ПЭ с 40 вес.% наполнителя, в качестве которого использовали слюду (1), мел (2, 4) или каолин (3)

Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  наполненного ПЭ от  $q$  – количества АСАН, приходящегося на 1 г наполнителя, в качестве которого использовали слюду в концентрации 70 (1), 40 (2) или 20 вес.% (3)

деленные трудности при переработке наполненных полимеров в изделия. В связи с этим интересно отметить, что все используемые нами типы олигомерных соединений, введенные в незначительных количествах, повышают показатель текучести расплава наполненного ПЭ. В большей степени это проявляется для олигомеров, содержащих концевые функциональные группы.

Особый интерес представляют закономерности изменения электрофизических свойств наполненного ПЭ. С увеличением содержания полярного олигомера в композиции тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  сни-

#### Свойства ПЭ низкой плотности, наполненного 30 вес.% мела, в зависимости от содержания олигомера в композиции

Параметр	Олигомер	Значение параметра при содержании олигомера в композиции, вес. %						
		0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
Предел текучести при растяжении, МПа	АСАН	11,0	10,9	10,6	10,5	10,3	9,8	9,5
	БАСИ	–	11,1	10,7	10,6	10,0	9,9	9,7
	СКД-1А	–	11,8	11,9	12,3	12,7	12,9	12,5
Относительное удлинение при разрыве, %	АСАН	75	105	119	145	140	127	120
	БАСИ	–	100	110	123	125	112	115
	СКД-1А	–	80	86	84	80	81	76
Показатель текучести расплава, г/10 мин	АСАН	1,02	1,07	1,19	1,35	1,47	1,60	1,75
	БАСИ	–	1,05	1,11	1,27	1,38	1,50	1,62
	СКД-1А	–	1,02	1,09	1,11	1,15	1,19	1,21
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6 \text{ tg } \delta \cdot 10^{-3}$ , Гц	АСАН	2,1	1,7	1,5	1,0	0,9	1,1	1,2
	БАСИ	–	1,8	1,6	1,1	1,1	1,3	1,4
	СКД-1А	–	1,8	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8
Водопоглощение, %	АСАН	0,50	0,38	0,22	0,19	0,18	0,20	0,21
	БАСИ	–	0,42	0,30	0,25	0,25	0,26	0,28
	СКД-1А	–	0,47	0,45	0,41	0,41	0,43	0,40

жается и, достигая минимума, снова повышается (рис. 1). В этой же области концентрации олигомера наблюдается возрастание удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  композиций. Различное положение области минимума на кривых определяется удельной поверхностью, формой частиц, химической природой и концентрацией наполнителя в ПЭ.

Минимум на зависимости  $\text{tg } \delta$  от количества олигомера, приходящегося на 1 г наполнителя, не зависит от концентрации наполнителя (рис. 2).

Характер изменения водопоглощения наполненного ПЭ в зависимости от концентрации олигомера аналогичен изменению  $\text{tg } \delta$ .

Можно допустить, что молекулы олигомера в наполненном полимере локализуются в переходной зоне вблизи поверхности и располагаются на границе раздела фаз, ориентируясь полярными группами к поверхности наполнителя. Ангидридная, имидная и карбоксильная группы при такой ориентации могут не только физически связываться с поверхностью наполнителя, но и взаимодействовать с функциональными группами, находящимися на его поверхности. Так, например, для АСАН взаимодействие может протекать с гидроксильными группами наполнителя с раскрытием ангидридного цикла. Подтверждение возникновения химически связанного с наполнителем АСАН получено методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре наполнителя, выделенного из наполненного ПЭ, наблюдаются полосы поглощения в области  $1720-1730 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в исходном образце наполнителя. Количество химически связанного олигомера, определенное методом сжигания, для АСАН, БАСИ и СКД-1А равно соответственно 5–10, 2–5 и 2–4 вес. %.

Если в зоне поверхности раздела наполнитель – полимер молекулы олигомера с концевыми функциональными группами ориентируются гидрофильной частью в сторону наполнителя, а гидрофобной частью в сторону полимера, то по аналогии с ориентацией ПАВ в конденсированных пленках можно оценить поверхность наполнителя, занятую олигомером. Примем площадь поперечного сечения макроцепи ПЭ равной  $21 \text{ \AA}^2$  [6]. Поскольку для полибутенового блока молекулы АСАН площадь поперечного сечения неизвестна, ориентировочно будем считать, что она составляет  $21 \text{ \AA}^2$ , хотя эта величина несколько занижена. При удельной поверхности мела  $14,7 \text{ м}^2/\text{г}$  в 100 г композиции, содержащей 30 вес. % мела, необходимо ввести  $2,0 \cdot 10^{21}$  молекул АСАН, чтобы он находился в виде конденсированной пленки и покрыл всю поверхность наполнителя. Область, в которой наблюдается минимум на кривых  $\text{tg } \delta$ , водопоглощения и возрастание  $\rho_v$ , соответствует содержанию 1,0 вес. % АСАН в композиции, что составляет  $0,6 \cdot 10^{21}$  молекул. Это значение в 3 раза меньше рассчитанного количества молекул АСАН, необходимого для соблюдения условия экранирования поверхности наполнителя по принципу образования конденсированных пленок на границе раздела фаз для ПАВ. Однако, принимая во внимание, что площадь поперечного сечения полибутенового блока больше, чем принятая в расчете, а олигомерный блок из-за большой длины может затруднять доступ к свободной поверхности наполнителя дополнительно вводимых молекул олигомера, следует признать совпадение рассчитанной величины и полученной экспериментально. Аналогично действует БАСИ, в молекуле которого имеется два полибутеновых блока.

В наполненном ПЭ олигомеры с концевыми функциональными группами изолируют частицы наполнителя как максимум на две длины олигомерного блока. Эффекты образования структур наполнителя в этом случае полностью отсутствуют. Проводимость системы из-за нарушения структуры наполнителя уменьшается, что приводит к снижению  $\text{tg } \delta$  и к повышению  $\rho_v$ . Олигомерные соединения с концевыми функциональными группами в наполненных системах проявляют в основном пластифицирующий эффект.

В отличие от АСАН и БАСИ в олигомере СКД-1А карбоксильные группы распределены вдоль основной цепи. В этом случае молекулы олигомера, вероятно, адсорбируются на поверхности наполнителя всей длиной. При этом эффективность экранирования ниже и эффект экранирова-

ния частиц наполнителя достигается при меньшей концентрации олигомера.

Незначительный процент химически связанного с наполнителем СКД-1А и значение водопоглощения подтверждают низкую плотность покрытия наполнителя. Расположение молекул олигомера по типу войлока, очевидно, характерно при использовании СКД-1А. Малая толщина изоляционного слоя между двумя частицами наполнителя, соответствующая в лучшем случае только двум диаметрам поперечного сечения олигомерной цепи, а также наличие свободной поверхности могут приводить к образованию в системе коагуляционных тиксотропных структур наполнителя, которые ответственны за повышение прочностных свойств полимерной системы [7].

Помимо этого механизма усиления можно допустить, что определенный вклад в повышение прочностных свойств наполненного ПЭ вносит эффект захватывания олигомерной цепью макромолекул ПЭ с образованием связи по типу зацеплений. Внедрение макроцепи ПЭ, захваченной олигомером, в состав кристаллических образований приводит к усилиению связи полимер — наполнитель и соответственно к повышению прочностных свойств.

Таким образом, свойства наполненного ПЭ существенно зависят от типа олигомерного модификатора, принимающего участие в формировании переходной зоны наполнитель — полимерная матрица. Использование олигомеров с концевыми функциональными группами для модификации наполненных полиолефинов приводит к получению композиционного материала с улучшенными технологическими свойствами, повышенной эластичностью и с хорошими диэлектрическими свойствами. Использование в аналогичных системах олигомеров, содержащих функциональные группы вдоль основной цепи, позволяет получать наполненные композиции с улучшенными физико-механическими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхности раздела в полимерных композитах/Под ред. Плюдеман Э. М.: Мир, 1978, с. 9.
2. Никилина Е. П. Хим. пром-сть за рубежом, 1977, № 7, с. 24.
3. Толстая С. Н. В кн.: Наполнители полимерных материалов. М., 1977, с. 11.
4. Ревяко М. М., Маркина А. Я., Дунина Т. В., Исаеня Л. А. В кн.: Химия и хим. технол. Минск: Высшая школа, 1976, № 10, с. 120.
5. Хлавицкая И. А., Цинанкина Л. А., Спорягин Э. А. Пласт. массы, 1978, № 1, с. 29.
6. Воюцкий С. С. Курс колloidной химии. М.: Химия, 1976, с. 135.
7. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 273.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
5.V.1983

#### MECHANISM OF MODIFYING ACTION OF OLIGOMERS IN FILLED COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYETHYLENE

*Skripachev V. I., Kuznetsov V. I., Ivanchev S. S.*

#### Summary

The influence of oligomer compounds containing functional groups on properties of dispersed filler — PE systems has been studied. Oligomers are shown not only to bind physically a filler, but also to interact chemically with functional groups situated on its surface. The mechanisms of formation of a transitional zone in filled PE are proposed taking into account the structure of an oligomer.