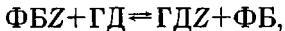


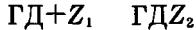
с последующей равновесной сорбцией центрами Z полимера



Третье вещество, ГД, вытесняет ФБ (и госсипол) из центров Z по схеме



и, кроме того, при высокой температуре способно перестроить часть центров Z_1 в нормальных условиях, не сорбирующих ГД



Из-за низкой летучести не удается следить за концентрацией госсипола в его парах, в то время как более летучий ФБ легко анализируется в парах, а концентрация ФБ в газовой фазе определяет концентрацию подвижных молекул в полимере.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации ГД в полимере, концентрация ФБ в парах изменяется симбатно изменению периода индукции (рис. 1, кривая 1), причем максимумы и минимумы на кривых «концентрация ГД — концентрация ФБ в парах» совпадают, т. е. эффективность антиоксиданта в полимере изменяется аналогично упругости паров (концентрации подвижных молекул в полимере) модельного вещества, ФБ.

Можно предположить, что сложное влияние ГД на эффективность госсипола как антиоксиданта связано с изменением структуры полимера под действием ГД и вытеснением молекул антиоксиданта из центров сорбции, приводящим к изменению его подвижности в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barrer R. M., Barrie J. A. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. P. 331.
2. Pace R. J., Datwyler A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1103.
3. Ливанова Н. М., Марьин А. П., Ершов Ю. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 410.
4. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 215. № 5. С. 1160.
5. Assink R. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 9. P. 1665.
6. Марьин А. П., Яценко И. В., Авегянян С. Р., Акутина М. С., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 159.
7. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсунова Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 11. С. 1966.
8. Громов Б. А., Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 8. С. 607.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1988

УДК 541.64:66.063.72

О ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА СМАЗОЧНО-МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

Неверов А. С.

Известна плохая совместимость ПЭ с растворителями и пластификаторами [1]. Несмотря на высокий уровень теоретических исследований и практических разработок в области пластификации полимеров [2—4], до последнего времени вопросы пластификации ПЭ не привлекали внимания исследователей. По-видимому, причина этого заключается в высокой деформативности и ударной вязкости ПЭ, в связи с чем

не было производственной необходимости в разработке пластифицированных материалов на его основе. Тенденция к созданию материалов, структура и свойства которых способны приспособливаться к условиям эксплуатации, заставляет по-новому посмотреть на эту проблему.

Известно [5], что при введении в ПЭ некоторых жидких углеводородов (нефтяные, растительные или животные масла) в количествах, превышающих предел совместимости, в объеме композиции появляется высокоподвижная жидккая фаза. Это создает благоприятные возможности для разработки материалов, обладающих свойством направленного перемещения к поверхности изделия жидкостей, которые содержат модифицирующие вещества. В качестве последних можно использовать смазочные вещества, ингибиторы коррозии и другие ПАВ. Важной характеристикой таких материалов, отражающей степень совместимости полимера и пластифицирующей жидкости, является эксудация — свойство жидкой фазы самопроизвольно выделяться из состава полимерной композиции вследствие релаксации внутренних напряжений и уменьшения объема полимерной матрицы [6]. Эксудация находит практическое применение в машиностроении, позволяя перемещать содержащиеся в объеме антифрикционных материалов смазочные и другие активные компоненты, растворенные в пластифицирующей жидкости, к месту их эффективного использования [7].

Цель настоящей работы — исследование особенностей эксудации в трехкомпонентных системах ПЭ — пластификатор (минеральное масло) — модифицирующий компонент.

Использовали ПЭВП (ГОСТ 16338-77). В качестве пластификатора применяли минеральное масло МС-20 (ГОСТ 21743-76), которое модифицировали добавками контактных ингибиторов коррозии ВИТАЛ (ТУ 38 УССР 2-01-236-76) и ГРМ (ВТУ Гомельского жирокомбината). Образцы из исследуемых композиций изготавливали методом прессования при 423 К в течение 1–2 мин под давлением 500 кПа. Толщина пленочных образцов составляла 200–300 мкм. Эксудацию оценивали весовым методом, удаляя перед взвешиванием образца выделившуюся жидкость фильтровальной бумагой. В промежутках между взвешиваниями образцы выдерживали в термостате при постоянных давлениях, температуре и относительной влажности. Планирование эксперимента осуществляли методом симплексных решеток, используя для адекватного описания поверхностей отклика приведенные полиномы Шеффе четвертой степени [8]. Высокая степень используемого полинома обусловлена очень сложным характером поверхностей отклика. Полученные результаты обрабатывали с помощью вычислительного комплекса АРМ-СМ и программируемого калькулятора Б3-34.

Аппроксимация данных о кинетике эксудации в исследуемых композициях рядом зависимостей (линейной, степенной, показательной, экспоненциальной, логарифмической, параболической) показала, что минимальную среднеквадратичную погрешность обеспечивает степенное приближение функцией типа $y=at^b$, где y и t — соответственно эксудация (% от веса образца) и продолжительность эксудации (ч). Коэффициенты a и b рассчитывали с помощью программируемого калькулятора по формулам, приведенным в работе [9]. В табл. 1 и 2 приведены уравнения для эксудации в материалах, состав которых отвечает узловым точкам симплексной решетки [3, 4]. Наличие таких уравнений позволило оценить зависимость коэффициентов в уравнениях от состава композиций и построить соответствующие диаграммы. С помощью таких диаграмм можно получить уравнение эксудации для композиции любого состава. Это позволило рассчитать время, необходимое для достижения заданной величины эксудации.

На рис. 1 показаны линии равных значений времени, необходимого для выделения из образцов ПЭ — масло — ВИТАЛ и ПЭ — масло — ГРМ половины содержащейся в них жидкости. Видна область повышенной стабильности образцов в обеих композициях при содержании ПЭ 60%, масла 20–30% и ингибитора 10–20%. Характерно, что этой же концентрационной области соответствуют предельные значения некоторых физико-ме-

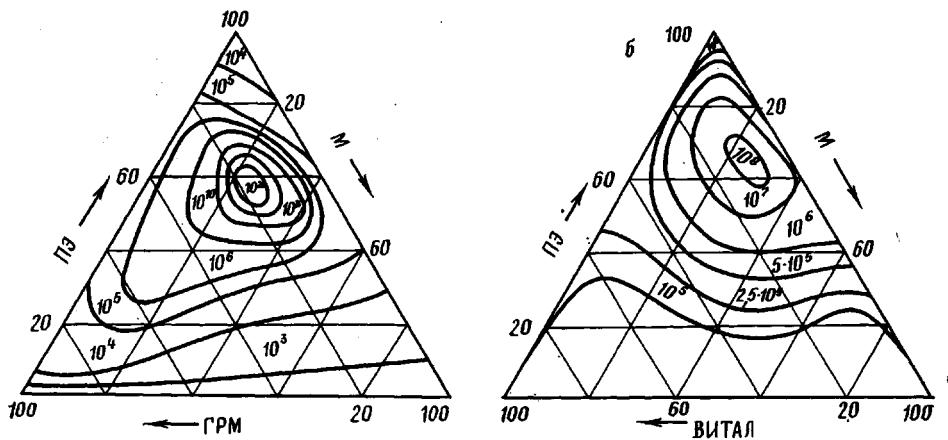


Рис. 1. Время (ч), в течение которого из образцов выделяется половина содержащейся в них жидкой фазы. а: ПЭ – масло (М) – ГРМ; б: ПЭ – масло (М) – ВИТАЛ

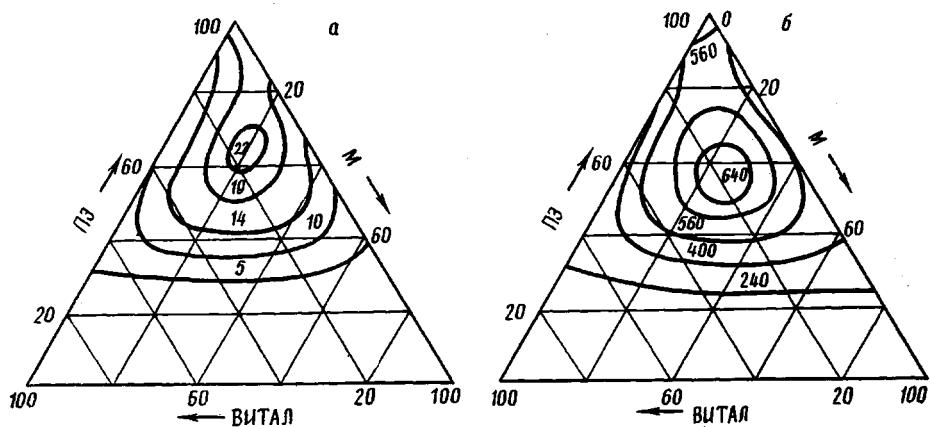


Рис. 2. Изолинии равных значений прочности в МПа (а) и относительного удлинения при разрыве в % (б) образцов, выполненных из композиций ПЭ – масло (М) – ВИТАЛ

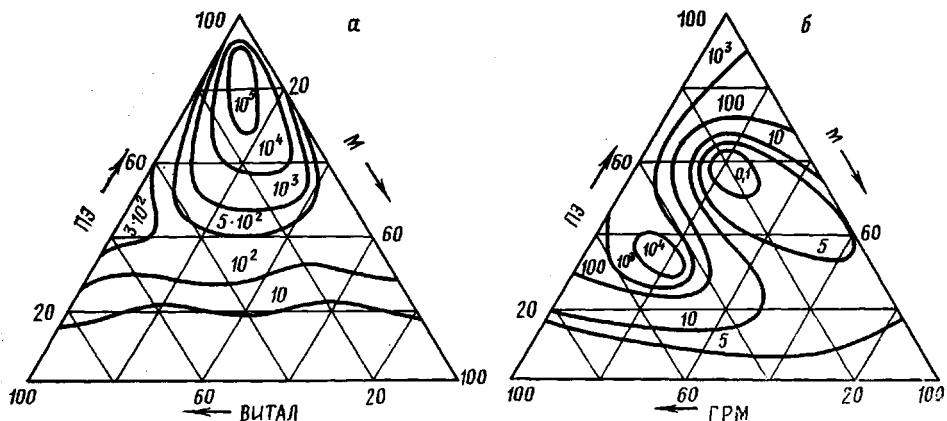


Рис. 3. Время выделения (ч) 2% жидкой фазы из образцов, выполненных из композиций ПЭ – масло (М) – ВИТАЛ (а) и ПЭ – масло (М) – ГРМ (б)

Таблица 1

Уравнения эксудации для узловых точек симплексной решетки {3, 4}
композиций минеральное масло (МС-20) – ПЭ – ВИТАЛ

Обозначение узловой точки	Состав композиции			Уравнение эксудации
	масло	ПЭ	ВИТАЛ	
y_1	100	0	0	$y=100$
y_2	0	100	0	$y=0$
y_3	0	0	100	$y=100$
y_{12}	50	50	0	$y=0,513\tau^{0,258}$
y_{13}	50	0	50	$y=100$
y_{23}	0	50	50	$y=0,219\tau^{0,381}$
y_{1112}	75	25	0	$y=0,472\tau^{0,358}$
y_{1113}	75	0	25	$y=100$
y_{1222}	25	75	0	$y=0,343\tau^{0,272}$
y_{1333}	25	0	75	$y=100$
y_{2223}	0	75	25	$y=0,399\tau^{0,283}$
y_{2333}	0	25	75	$y=0,344\tau^{0,382}$
y_{1223}	25	50	25	$y=0,130\tau^{0,345}$
y_{1233}	25	25	50	$y=0,365\tau^{0,398}$
y_{1123}	50	25	25	$y=0,682\tau^{0,328}$
y_{123}	33,3	33,3	33,3	$y=0,248\tau^{0,377}$

(проверочная точка)

Таблица 2

Уравнения эксудации для узловых точек симплексной решетки {3, 4}
композиций минеральное масло (МС-20) – ПЭ – ГРМ

Обозначение узловой точки	Состав композиции			Уравнение эксудации
	масло	ПЭ	ГРМ	
y_1	100	0	0	$y=100$
y_2	0	100	0	$y=0$
y_3	0	0	100	$y=100$
y_{12}	50	50	0	$y=0,930\tau^{0,207}$
y_{13}	50	0	50	$y=100$
y_{23}	0	50	50	$y=0,019\tau^{0,543}$
y_{1112}	75	25	0	$y=0,502\tau^{0,371}$
y_{1113}	75	0	25	$y=100$
y_{1222}	25	75	0	$y=0,015\tau^{0,509}$
y_{1333}	25	0	75	$y=100$
y_{2223}	0	75	25	$y=0,037\tau^{0,373}$
y_{2333}	0	25	75	$y=0,304\tau^{0,385}$
y_{1223}	25	50	25	$y=2,335\tau^{0,072}$
y_{1233}	25	25	50	$y=0,282\tau^{0,406}$
y_{1123}	50	25	25	$y=0,260\tau^{0,435}$
y_{123}	33,3	33,3	33,3	$y=0,759\tau^{0,230}$

(проверочная точка)

хнических характеристик материалов. Например, на рис. 2 координаты областей максимальных значений прочности и относительного удлинения при разрыве для композиций ПЭ – масло – ВИТАЛ практически совпадают с координатами экстремальной области на рис. 1. На начальной стадии эксудации в отмеченных областях максимальная стабильность образцов не наблюдается (рис. 3, а) или имеет место максимальная интенсивность выделения жидкой фазы (рис. 3, б).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Известно [4], что в пластифицированных полимерах с относительно небольшим содержанием пластификатора (10–30%) имеет место так называемая антипластификация. Под этим термином понимают экстремальное

возрастание модуля упругости и некоторых других характеристик прочности полимеров при введении малых количеств пластификаторов. Обычно антипластификации подвержены полярные полимеры при введении в них полярных пластификаторов. Однако, как показано в работе [10], эффект, аналогичный антипластификации, может наблюдаться и для неполярных полимеров, пластифицированных неполярными пластификаторами. У ПЭ повышение прочности, модуля упругости и некоторых других механических характеристик сопровождается увеличением степени кристалличности, что вызвано повышением подвижности макромолекул при введении пластификатора. По-видимому, аналогичный эффект имеет место и в данном случае.

Релаксационный характер процессов, протекающих в полимерах, приводит к тому, что кристаллизация полностью не заканчивается при охлаждении полимерного композита до комнатной температуры, а продолжается в течение некоторого времени с существенно меньшей скоростью. В процессе кристаллизации из полимерной матрицы вытесняется определенное количество жидкой фазы, что приводит к повышенной интенсивности эксудации на начальной ее стадии (рис. 3). Формирование полимерной матрицы с высокой степенью упорядоченности надмолекулярной структуры и, как следствие, с высокими показателями механических характеристик, обеспечивает стабильность системы, неизменность ее характеристик во времени.

Анализ приведенных результатов показывает, что повышение прочности и стабильности исследуемых материалов сопровождается увеличением пластичности. Это позволяет предполагать наличие существенных отличий в механизмах антипластификации полярных и неполярных полимеров. Для полярных полимеров механизм антипластификации, наряду с процессами увеличения структурной упорядоченности, реализуется путем образования спивок между полярными группами макромолекул [3], что значительно уменьшает подвижность макромолекул и, следовательно, пластичность композита.

Полученные результаты создают благоприятные предпосылки для разработки композиционных материалов, сочетающих явления эксудации с эффектом упрочнения, обусловленным антипластификацией. Достоинством таких материалов является достаточно высокая пластичность, а также стабильность структурных и механических характеристик во времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф. // Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.; Л., 1966. 768 с.
2. Козлов П. В., Ефимов А. В. // Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 627.
3. Козлов П. В., Папков С. П. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
4. Ефимов А. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 3. С. 639.
5. Белый В. А., Гольдаде В. А., Золотовицкий Я. М., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 5. С. 1163.
6. Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов/Под ред. Свириденка А. И. Минск, 1984. 231 с.
7. Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Вестн. машиностроения. 1979. № 9. С. 68.
8. Scheffe H. // J. Roy. Stat. Soc. B. 1958. V. 20. № 2. P. 1039.
9. Дьяконов В. П. // Справочник по расчетам на микрокалькуляторах. 2-е изд., испр. М., 1986. 224 с.
10. Неверов А. С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1978. № 4. С. 70.

Гомельский политехнический
институт

Поступила в редакцию
28.VI.1988