

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. А. К. Караджев, Р. Б. Гнездилова, Д. А. Горьков,
А. С. Кечекьян, В. Г. Никольский, Н. М. Стырикович,
В. В. Филиппов, Э. Э. Финкель

СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Рассмотрена возможность получения структурно-организованного материала на основе смеси высокодисперсного сшитого ПЭНП с обычным ПЭНП. Смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП готовили в смесителе «Brabender», а также с помощью роторного диспергатора по способу совместного упругодеформационного измельчения. Благодаря сохранению в процессе переработки в частицах сшитого ПЭНП трехмерной сетки структура дисперсионной фазы смеси оказывается детерминированной. Исследованы деформационно-прочностные свойства смесей, содержащих сшитый ПЭНП со средней молекулярной массой звена между соседними узлами сетки $2,3 \cdot 10^4$ и $7 \cdot 10^3$ г/моль. Структура порошковых частиц сшитого ПЭНП, плотность сетки и наличие напряжений в них существенно влияют на свойства смесей. Предложена модель деформирования рассматриваемых смесей.

Одной из наиболее серьезных проблем, связанных со смешением полимеров, является неопределенность в структуре получаемых в результате смешения композитов. Результаты исследований различных авторов показывают, что в большинстве случаев однозначная связь между микроскопическими процессами, формирующими структуру, и макрохарактеристиками процесса смешения отсутствует. Так, в обзоре [1] отмечается, что предсказать реологическое поведение двухфазной системы, где обе фазы жидкые, в общем случае не удается.

Во многих смесях варьирование в широких пределах таких параметров смешения, как скорость сдвига и температура, вообще не отражается на структуре смеси. Оказывается возможным сформулировать лишь самые общие рекомендации по подбору состава композиций и параметров смешения, как это сделано в обзоре [2], где рассматривается получение смесей полиолефинов в расплаве.

Указанное выше означает, что прогнозировать структуру получаемой смеси крайне трудно. В этой связи особый интерес должны представлять смеси, в которых размер и форма частиц дисперсионной фазы заранее известны и способны сохраняться в процессе смешения. Такую смесь с большим основанием можно считать структурно-организованной.

Один из возможных подходов — использование в качестве наполнителя

порошков сетчатых полимеров. Большое количество таких композитов было создано на основе тонкоизмельченного резинового вулканизата. Введение порошкового вулканизата в резиновые смеси повышало усталостную выносливость, сопротивление истиранию и раздиру [3, 4]. Смесь ПЭ с высокодисперсным порошком вулканизированного эластомера приобретала свойства термоэластопласта [5].

В настоящей работе рассмотрена возможность получения структурно-организованной смеси сшитого ПЭНП с обычным ПЭНП, в которой тонкоизмельченный сшитый ПЭНП образует дисперсную фазу. Использованы две партии сшитого ПЭНП, существенно различающиеся по густоте трехмерной сетки. Смеси изучены в широком диапазоне концентраций сшитого ПЭНП. На основании анализа деформационно-прочностных свойств предложена модель, связывающая свойства и структуру композита со свойствами исходных порошков сшитого ПЭНП.

Для эксперимента был выбран ПЭНП марки 16803-070. Сшивание ПЭНП проводили на источнике ^{60}Co , облучая гранулы в атмосфере гелия до поглощенных доз 400 кГр и 1 МГр. Дозы были выбраны так, чтобы заметно различалась плотность образующейся трехмерной сетки. Плотность сшивания при γ -облучении ПЭНП данной марки предварительно оценивали с помощью измерения равновесного модуля упругости пленочных образцов сшитого ПЭНП при 150° по статической методике [6]. У ПЭНП с поглощенной дозой 400 кГр средняя молекулярная масса звена между соседними узлами сетки составляла $M_c = 2,3 \cdot 10^4$ г/моль, у ПЭНП с дозой 1 МГр — $M_c = 7 \cdot 10^3$ г/моль.

Порошки сшитого ПЭНП получали упругодеформационным способом в температурном интервале кристаллизации материала в так называемом роторном диспергаторе [7]. Смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП готовили в смесителе «Brabender», а также с помощью роторного диспергатора по способу совместного упругодеформационного измельчения [8].

Индивидуальные порошки сшитого ПЭНП и порошки смесей анализировали на электронном микроскопе S-520 (Scanning Electron Microscope) фирмы «Hitachi». Индивидуальные порошки сшитого ПЭНП, кроме того, изучали методами газопоглощения, статистического анализа дисперсного состава, ДСК и гель-анализа.

Величину удельной поверхности порошковых частиц рассчитывали с помощью уравнения БЭТ из данных низкотемпературной (77 К) адсорбции аргона.

Распределение частиц порошков по размерам определяли с помощью прибора «Magiscan-2». Для приготовления образцов использовали методику, позволявшую свести к минимуму появление агломератов порошковых частиц. Навеску исследуемого порошка (около 10 мг) помещали на предметное стекло в каплю этилового спирта. Полученную взвесь с помощью мягкой кисти распределяли по всей поверхности стекла. После полного испарения спирта значительную часть порошка с периферии стекла удаляли, оставляя лишь небольшое количество в центре. Затем процедуру повторяли.

В результате трехчетырехкратного повторения подобной процедуры в порошке, находящемся на предметном стекле, практически не оставалось агломератов. К тому же наличие в приборе «Magiscan-2» телемонитора позволяло просмотреть каждое поле, предназначенное для анализа, и выбрать поля, не содержащие агломератов.

В качестве характеристики размера частиц использовали максимальный диаметр ее изображения. Расчет для каждого порошка проводили по 1000 частиц. Минимальный регистрируемый размер задавали 5, максимальный 300 мкм.

ДСК-анализ порошков выполняли на приборе ДСМ-2М. Термограммы

Свойства порошков сшитого ПЭНП

Сшитый ПЭНП (доза в кГр)	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Средний размер частиц, мкм	$T_{\text{пл}}$	Содержание гель-фракции, %
400	$0,34 \cdot 10^3$	62	101	76
1000	$0,13 \cdot 10^3$	61	97	83

плавления снимали при скорости нагревания 8 К/мин, навеска материала составляла 15 мг.

Содержание гель-фракции в исследуемых образцах определяли методом экстракции в кипящем о-ксилоле.

Из порошков методом горячего прессования изготавливали дисковые пленочные образцы толщиной 200—250 мкм и диаметром 45 мм. Используя два различных режима охлаждения, получали две группы образцов. В обоих случаях на первой стадии прессования порошки выдерживали под давлением в течение 10 мин при 150°. Затем пленочный образец либо извлекали и охлаждали в системе лед — вода (режим закалки), либо, не снимая давления, охлаждали до комнатной температуры со скоростью 3 К/мин (режим медленного охлаждения).

Структуру пленок исследовали на оптическом микроскопе МИМ-7 в поляризованном свете. Частицы сшитого ПЭНП обладали оптической анизотропией, и при скрещении поляроидов они были хорошо различимы на темном поле, соответствующем необлученному ПЭНП. Этот же подход использовали и для анализа дисперсного состава частиц сшитого ПЭНП в пленочных образцах исследуемых смесей.

Термограммы плавления пленочных образцов снимали при тех же условиях, что и термограммы порошков.

Измерения деформационно-прочностных свойств проводили на разрывной машине FPZ-10. Для определения разрывной прочности σ_p и предельного удлинения ϵ_p из пленочных дисков вырезали ленточные образцы длиной 12—15 и шириной 2 мм. Деформационные кривые снимали в режиме одноосной вытяжки при 20° и скорости вытяжки 50 мм/мин. Значения σ_p и ϵ_p определяли путем статистического усреднения по 10 образцам.

Смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП в настоящей работе готовили двумя способами. Первый, традиционный, способ включал в себя 2 стадии: 1) тонкое измельчение сшитого ПЭНП в роторном диспергаторе и 2) введение полученного порошка в ПЭНП на стандартном смесителе оборудования для термопластов. Второй способ, разработанный ранее для смесей ПЭНП с ПЭВП, ПП и ПС [8] и получивший название «соизмельчение», позволял получать в роторном диспергаторе порошковую смесь ПЭНП — сшитый ПЭНП непосредственно из смеси гранул. Преимуществом такого процесса была одностадийность.

Основные характеристики порошков сшитого ПЭНП, использованных при традиционном способе приготовления смесей, представлены в таблице. Прежде всего отметим, что оба порошка имеют достаточно высокое содержание гель-фракции. Это означает, что интенсивные силовые воздействия, которым подвергается сшитый ПЭНП в процессе диспергирования, не приводят к разрушению трехмерной сетки. Различие между порошками проявляется в величинах удельной поверхности: при практически одинаковом среднем размере порошковых частиц значения удельной поверхности у них отличаются более чем в 2,5 раза.

Введение порошков сшитого ПЭНП в необлученный ПЭНП проводили на смесителе «Plasticorder» фирмы «Brabender» (Германия) при 150°. Варь-

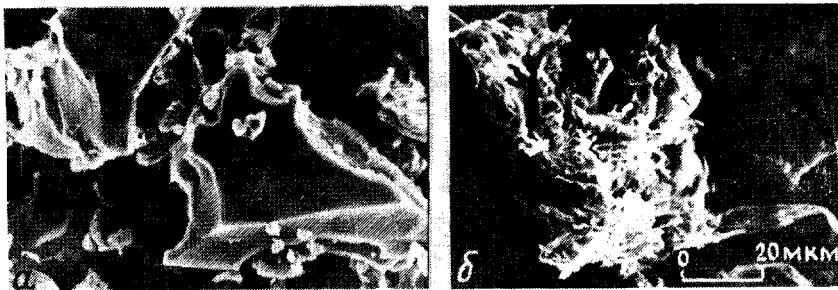


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц порошковых смесей ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) (а) и ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) (б)

ировали длительность смешения (10, 15 и 25 мин) и скорость вращения смесительных валков (25 и 50 об/мин).

Из полученной полимерной массы методом горячего прессования в описанных выше режимах изготавливали пленочные образцы. Изучение этих пленок на оптическом микроскопе в поляризованном свете показало следующее. Удовлетворительное качество смешения было достигнуто в обеих смесях при 50 об/мин и времени смешения >10 мин. При таких условиях распределение частиц сшитого ПЭНП в матрице необлученного ПЭНП оказывалось равномерным и агломераты не образовывались.

Дисперсный состав частиц сшитого ПЭНП в матрице необлученного ПЭНП практически не отличался от состава исходного порошка сшитого ПЭНП. Средний размер частиц дисперсной фазы в пленочных образцах обеих смесей составлял ~ 60 мкм. При этом варьирование режимов смешения отражалось лишь на характере распределения частиц в матрице, но никак не сказывалось на размерах самих частиц. Также неизменным оставалось и содержание гель-фракции в смеси. В пересчете на концентрацию сшитого ПЭНП содержание гель-фракции было таким же, как в исходном порошке сшитого ПЭНП.

Приведенные результаты дают основание утверждать, что наличие трехмерной сетки и ее сохранение в процессе смешения делает частицы сшитого ПЭНП устойчивыми к тепловому и механическому воздействию при смешении, благодаря чему структура дисперсной фазы смеси становится прогнозируемой.

При втором способе (коизмельчение) смесь гранул необлученного и сшитого ПЭНП загружали в приемный бункер роторного диспергатора, а на выходе получали порошковую смесь, из которой затем прессовали пленочные образцы в описанных выше режимах. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии частиц порошковой смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) (рис. 1, а) и смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) (рис. 1, б). В обозначении смеси в круглых скобках указана доза, до которой облучали гранулы сшитого ПЭНП перед коизмельчением. На рис. 1, а хорошо различимы частицы необлученного ПЭНП, имеющие округлую форму.

Форма частиц сшитого ПЭНП существенно зависела от исходной поглощенной дозы измельчаемого ПЭНП. В случае высокой дозы (1 МГр) частицы имели гладкую поверхность и резкие грани (рис. 1, а), а при умеренной дозе (400 кГр) они приобретали сложную дендритную форму и содержали большое количество ленточных и волокнообразных сегментов (рис. 1, б). При этом форма частиц сшитого ПЭНП в смеси, полученной коизмельчением, практически не отличалась от формы аналогичных частиц, полученных при измельчении гомополимера сшитого ПЭНП с той же исходной дозой. Такой вывод был сделан на основании сопоставительного анализа электронных микрофотографий соответствующих порошков.

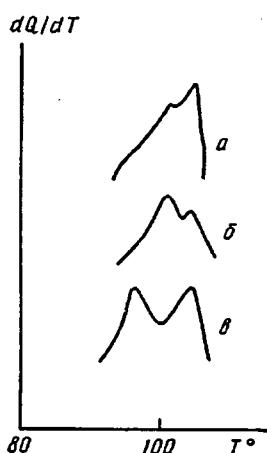


Рис. 2. Термограммы плавления пленочных образцов, полученные медленным охлаждением. Смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) с содержанием сшитого ПЭНП 25 (а) и 50% (б), а также смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) с содержанием сшитого ПЭНП 50% (в)

Содержание гель-фракции в порошковых смесях, полученных соизмельчением, было пропорционально доле сшитого компонента. При пересчете с учетом относительного содержания сшитого ПЭНП было установлено, что соизмельчение не повлияло на содержание гель-фракции в последнем. Этот результат позволяет сделать вывод о сохранении трехмерной сетки в сшитом ПЭНП при соизмельчении.

Из-за невозможности прямых измерений для оценки дисперсного состава каждого из компонентов порошковой смеси использовали следующий прием: сравнивали гистограмму распределения частиц по размерам смеси, полученной соизмельчением, с гистограммой, полученной сложением в соответствующей пропорции распределений порошков необлученного и сшитого ПЭНП, измельченных по отдельности.

Сравнение показало, что указанные гистограммы отличаются незначительно. В частности, для смеси ПЭНП : сшитый ПЭНП (400 кГр) = 90 : 10 средний размер частиц составлял 66 мкм для смеси, полученной соизмельчением, и 58 мкм для «арифметической» смеси. Соответствующие величины для смеси ПЭНП : сшитый ПЭНП (400 кГр) = 50 : 50 составили 39 и 34 мкм.

Для проверки качества смешения пленки, отпрессованные из полученных соизмельчением порошковых смесей, при помощи оптической микроскопии сравнивали с пленками из смесей, полученных в смесителе «Brabender». Было установлено, что смеси, приготовленные соизмельчением, по качеству не уступают смесям, полученным в «Brabender»: частицы сшитого ПЭНП в пленках обеих смесей распределены равномерно и не образуют агломератов. При этом несомненным достоинством соизмельчения как способа получения смесей была его одностадийность, в связи с чем соизмельчение в настоящей работе было выбрано в качестве основного способа получения смесей ПЭНП — сшитый ПЭНП.

На рис. 2 представлены термограммы плавления ДСК пленочных образцов смесей ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) (рис. 2, а и б) и ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) (рис. 2, в). Все три термограммы, как и следовало ожидать, имеют два пика, свидетельствующие о гетерофазности смеси. Изменение состава смеси меняет соотношение интенсивностей пиков, но не влияет на температуры плавления каждой из фаз (рис. 2, а и б). В то же время замена умеренно сшитого ПЭНП (400 кГр) на сильно сшитый (1 МГр) снижает T_m фазы сшитого ПЭНП в смеси с 101,5 до 96,5° (рис. 2, в). Температура плавления сшитого ПЭНП в смеси и температура плавления исходного порошка сшитого ПЭНП совпадают с точностью до 0,5°.

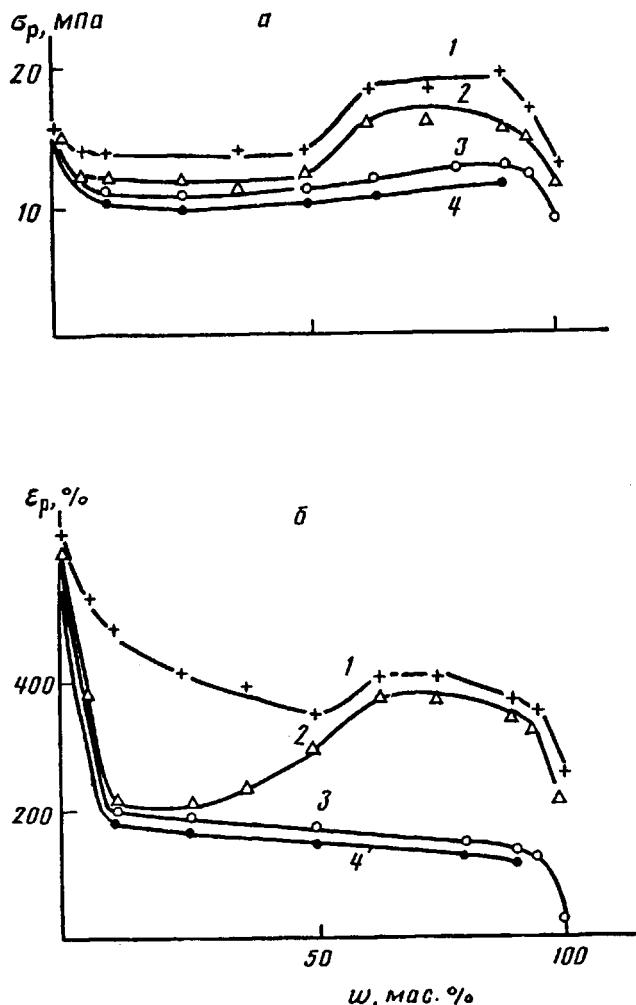


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности (а) и предельного удлинения (б) при 20° образцов смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) (1 — закалка, 2 — медленное охлаждение) и смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) (3 — медленное охлаждение, 4 — закалка) от содержания w в сшитом ПЭНП

Таким образом, термический анализ структуры смесей подтвердил их гетерофазность, отчетливо проявляющуюся вне зависимости от того, что обе фазы имеют общую химическую природу. При этом не было обнаружено заметного влияния одной фазы на кристаллизацию другой, чего, видимо, и следовало ожидать. По классификации, приведенной в работе [9], изучаемые смеси относятся к разряду композитов с малой удельной поверхностью наполнителя. Следовательно, объемная доля межфазного слоя невелика и соответственно мал объем, в котором больше всего проявляется взаимное влияние фаз на процесс кристаллизации.

На рис. 3 показана зависимость σ_p (а) и ϵ_p (б) от состава смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП. Если не принимать во внимание незначительное уменьшение σ_p при введении в необлученный ПЭНП 10% сшитого ПЭНП, то можно считать, что прочностные показатели смеси с увеличением содержания сшитого ПЭНП не ухудшаются (рис. 3, а).

Весьма неожиданным оказывается рост σ_p при большом содержании

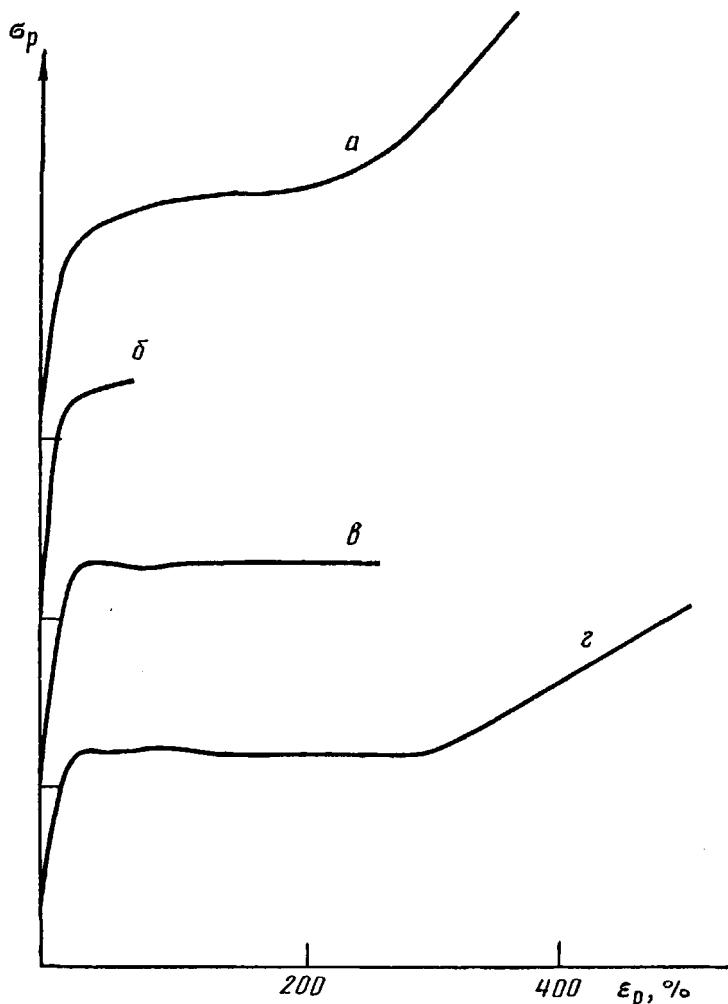


Рис. 4. Деформационные кривые полученных закалкой образцов смесей ПЭНП — сшитый ПЭНП: 400 кГр (α) и 1 МГр (β) с содержанием сшитого компонента 90%, а также образцов смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) = 90 : 10, полученных медленным охлаждением (γ) и закалкой (α)

сшитого ПЭНП. У образцов смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр), полученных закалкой, значение σ_p при 70—90% сшитого ПЭНП превышает значение прочности исходного ПЭНП. Этот факт, как нам кажется, заслуживает внимания, поскольку частицы сшитого ПЭНП из-за наличия в них трехмерной сетки не могут образовывать сплошную матрицу (как необлученный ПЭНП), и матрица, которую они образуют при высоком содержании, по-видимому, является кусочно-непрерывной.

Зависимость разрывного удлинения от состава смесей представлена на рис. 3, б. Сначала рассмотрим образцы смесей, полученные закалкой. Кривая 1 (смесь ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр)) и кривая 4 (смесь ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр)) различаются не только по абсолютным значениям ε_p , но и по форме. Зависимость свойств смеси от типа одного из компонентов (сшитого ПЭНП) становится явной. Так, использование сильно сшитого ПЭНП (смесь ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр)) приводит к резкому снижению ε_p уже при небольшом его содержании. В то же время

содержащая умеренно сшитый ПЭНП смесь ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) не испытывает катастрофической потери эластичности при малом содержании сшитого компонента. Значение ϵ_p этой смеси не опускается ниже 300—350%. К тому же при содержании сшитого ПЭНП выше 50% наблюдается рост ϵ_p до значения 420%.

Интересной особенностью образцов смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) является то, что их свойства существенно зависят от способа прессования. В этом убеждает сопоставление кривых 1 (закалка) и 2 (медленное охлаждение) на рис. 3, б. Особенно заметна разница при низких концентрациях сшитого ПЭНП. Отметим также, что кривая 2 является как бы гибридной: при малых содержаниях сшитого ПЭНП она повторяет поведение ϵ_p смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр), а при больших — смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр).

Полученные экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные тенденции в деформационно-прочностных свойствах и структуре смесей ПЭНП — сшитый ПЭНП. Несмотря на явную гетерогенность смеси, увеличение содержания сшитого ПЭНП, не считая короткого начального участка, не приводит к снижению σ_p . У смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) наблюдается даже увеличение прочности. Причиной, по-видимому, является хорошая адгезия между фазами смеси, обусловленная единой химической природой обоих компонентов.

Улучшение деформационно-прочностных свойств при высоком содержании сшитого ПЭНП проявляется и в поведении разрывного удлинения. Однако, заметим, что увеличение ϵ_p присуще только смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр). При тех же концентрациях сшитого ПЭНП у смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) ϵ_p находится на уровне 140—160% и с увеличением содержания сшитого ПЭНП неуклонно снижается.

При этом весьма существенно различаются и деформационные кривые смесей (рис. 4). Кривая а, соответствующая полученному закалкой образцу смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) с содержанием сшитого ПЭНП 90%, имеет длинный участок пластической деформации и отчетливо выраженный участок ориентационного упрочнения, тогда как на кривой б (полученный закалкой образец смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) с тем же составом) участок пластики практически отсутствует.

Сопоставление данных электронной и оптической микроскопии, деформационных кривых и разрывных параметров позволяет высказать предположение о формировании в смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) при достаточно большом содержании сшитого ПЭНП сквозной скелетной структуры. Она образуется, по нашему мнению, в результате зацепления и переплетения волокнообразных сегментов, принадлежащих соседним частицам сшитого ПЭНП. Поскольку для возникновения зацеплений частицы сшитого ПЭНП должны находиться достаточно близко друг к другу, такой каркас отсутствует при небольшом содержании сшитого ПЭНП.

В смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр) каркас отсутствует и при высоком содержании последнего, поскольку у частиц сильно сшитого ПЭНП поверхность гладкая (рис. 1, а).

Выше было обращено внимание на сильную зависимость деформационных свойств образцов смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр) от режима прессования. По нашему мнению, причиной могут быть механические напряжения в частицах сшитого ПЭНП, возникающие в процессе прессования. Появление напряжений можно проиллюстрировать следующими фактами.

Было замечено, что закаленные образцы, полученные прессованием, имели шероховатую поверхность. Шероховатость возникала в момент извлечения из пресса в результате релаксации деформированных под давлением

частиц сшитого ПЭНП к своей первоначальной форме. Образцы, медленно охлажденные под давлением, имели гладкую поверхность, но шероховатость появлялась на ней при прогревании образцов. Следовательно, в медленно охлажденных образцах частицы сшитого ПЭНП находились в напряженном состоянии, тогда как в закаленных образцах большие напряжения, вероятно, отсутствовали.

Для количественной оценки термической релаксации частиц сшитого ПЭНП пленки, отпрессованные в режиме медленного охлаждения из относительно крупных частиц (200—400 мкм) порошка сшитого ПЭНП с исходной поглощенной дозой 1 МГр, нагревали до 90—95°. При этом происходила усадка пленок, достигавшая 10%.

Наблюдаемое восстановление формы сшитых частиц при нагревании можно рассматривать как микроскопическое проявление хорошо известного эффекта памяти сшитого ПЭНП, ответственного за термоусадочные свойства этого материала.

Полученные экспериментальные данные дают возможность предложить объяснение поведения ϵ_p . При низких концентрациях сшитого ПЭНП, когда его частицы практически не соприкасаются друг с другом, определяющую роль в процессах одноосной вытяжки играет не структура поверхности частиц (как в случае высоких концентраций сшитого ПЭНП), а их жесткость.

При содержании сшитого ПЭНП в смеси до 25% процесс одноосной вытяжки предположительно протекает следующим образом. При достижении образцом предела текучести начинается холодная вытяжка ПЭНП. Будет ли при этом деформироваться наполнитель (сшитый ПЭНП), зависит от жесткости его частиц. Если жесткость достаточно велика, как это имеет место у частиц сшитого ПЭНП с исходной дозой 1 МГр (образцы смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (1 МГр), полученные закалкой и медленным охлаждением) и у компрессионно деформированных частиц сшитого ПЭНП с дозой 400 кГр (образцы смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр), полученные медленным охлаждением), то в процессе пластической вытяжки образца они почти не будут деформироваться.

Это приведет к возникновению вблизи их поверхности большого количества микродефектов. Из-за сильно ограниченной подвижности макромолекул ПЭНП вблизи поверхности частиц сшитого ПЭНП (вследствие высокой взаимной адгезии компонентов) эти дефекты начнут быстро расти, и разрыв образца наступит при разрывном удлинении порядка 200% (рис. 3, б, кривые 2—4) еще до достижения образцом стадии ориентационного упрочнения (рис. 4, в).

В том случае, если частицы наполнителя достаточно податливы, они начинают деформироваться вместе с матрицей ПЭНП. Так происходит в образцах смеси ПЭНП — сшитый ПЭНП (400 кГр), полученных закалкой. Частицы сшитого ПЭНП в них отрелаксировали в момент извлечения из горячего пресса. Возможность деформации наполнителя вместе с матрицей предотвращает катастрофический рост дефектов вблизи поверхности наполнителя, и разрыв образца наступает при значительно большем предельном удлинении ~500%. При этом в ходе вытяжки в образце развивается ориентационное упрочнение (рис. 4, г).

В смесях, содержащих сшитый ПЭНП (доза 1 МГр), жесткость частиц оказывается слишком высокой. В данном случае снятие напряжения никак не отражается на деформационных свойствах смеси. Это наглядно подтверждают зависимости 3 и 4 на рис. 3, а и б.

Следует отметить еще одну деталь. Образцы обеих смесей, полученные закалкой и медленным охлаждением, кроме различной степени напряженности частиц сшитого ПЭНП, имели еще одно отличие — их охлаждали от 150 до 20° с разной скоростью. Однако различие в скорости охлаждения

заметного влияния на разрывные параметры не оказывало. Это подтвердила серия экспериментов, когда пленочные образцы смесей после извлечения из горячего пресса не закаливали в смеси лед — вода, а охлаждали в свободном состоянии со скоростью 3 К/мин. Результаты измерения σ_p и ε_p таких образцов при комнатной температуре совпадали с результатами закаленных образцов в пределах 10%.

Проведенное исследование показало, что использование высокодисперсного сшитого ПЭНП с сохранившейся в процессе измельчения трехмерной сеткой позволяет получать смеси с детерминированной структурой дисперсной фазы. Деформационно-прочностные свойства таких смесей весьма существенно зависят от структуры порошковых частиц сшитого ПЭНП, плотности сетки и степени неотрелаксировавших механических напряжений в них. При определенных условиях в смеси, по-видимому, формируется скелетная надструктура, обеспечивающая улучшение прочностных и эластических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Оуэн Х.//Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С.. М., 1981. Т. 1. С. 335.
2. Плохоцки А./Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. Т. 2. С. 339.
3. Гребенкина З. И., Макаров В. М., Захаров Н. Д., Грачева Г. Н./Каучук и резина. 1974. № 11. С. 20.
4. Маткаримов С. Х. Дис. ... д-ра техн. наук. Москва: ИХФ АН СССР, 1990. 350 с.
5. Кнунянц М. И., Чепель Л. М., Крючков А. Н., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопов Н. С./Механика композит. материалов. 1988. № 5. С. 927.
6. Charlesby A., Hancock N./Proc. Roy. Soc. (London). A. 1953. V. 218. № 3. P. 245.
7. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Кармилов А. Ю., Никольский В. Г., Хачатрян А. М. //Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2403.
8. Хачатрян А. М. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Ленинакан: Ленинаканский филиал ЕрПИ, 1986. 181 с.
9. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. 376 с.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.02.92

A. K. Karadzhev, R. B. Gnezdilova, D. A. Gor'kov,
A. S. Kechek'yan, V. G. Nikol'skii, N. M. Styrikovich,
V. V. Filippov, E. E. Finkel'

STRUCTURE-ORGANIZED SYSTEMS ON THE BASE OF HIGH-DISPERSED CROSSLINKED LOW DENSITY POLYETHYLENE

S u m m a r y

The possibility of preparation of the structure-organized material on the base of the blend of high-dispersed crosslinked LDPE with usual LDPE is discussed. The blends were prepared in the «Brabender» mixer and with the aid of the rotor disperser following the technique of joint elastic-strain grinding. Retained three-dimensional network in the LDPE particles affects the structure of dispersed phase of a blend. The strain-strength properties of blends containing crosslinked LDPE with the average MM of the fragment between crosslinks being equal to $2.3 \cdot 10^4$ and $7 \cdot 10^3$ g/mol have been studied. The structure of powder particles of crosslinked LDPE, network density and stresses presence affect essentially the properties of blends. The model of deformation of blends under study is proposed.