

УДК 541(128+64):542.952

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КАК МЕТОД ВВЕДЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИОЛЕФИНЫ

© 1994 г. Л. А. Новокшонова, И. Н. Мешкова

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

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.11.93 г.

Обобщен экспериментальный материал, полученный в результате исследования особенностей структуры и свойств полимеризационно наполненных полиолефиновых композиций. Приведены основные характеристики и эксплуатационные свойства ряда полимеризационно наполненных композиционных материалов на основе полиолефинов. Сделано заключение, что наиболее эффективными направлениями применения метода полимеризационного наполнения является введение наполнителя в высоко- и сверхвысокомолекулярные полимерные матрицы и получение полимерных композиционных материалов с высокой степенью наполнения.

Традиционным методом получения наполненных термопластов, в том числе полиолефинов, является механическое смешение компонентов – полимера и наполнителя в расплаве полимера. В 1975 г. был предложен принципиально новый способ введения наполнителей в полимеры – метод полимеризационного наполнения (ПН) [1 - 3].

Работы в этом направлении были инициированы академиком Николаем Сергеевичем Ениколовским.

Суть метода заключается в том, что наполненные полимерные композиции получают путем полимеризации мономера или смеси мономеров на поверхности каталитически активированных наполнителей, т.е. непосредственно в процессе синтеза полимера.

Процесс состоит из трех основных стадий: 1) подготовки наполнителя; 2) активации поверхности наполнителя; 3) полимеризации мономера на поверхности наполнителя, в результате которой частицы наполнителя покрываются слоем полимера регулируемой толщины.

Полимеризацию мономера на поверхности наполнителей инициируют иммобилизованными металлокомплексными катализаторами или металлоорганическими соединениями. Процесс реализуют в суспензионном режиме (в среде органического растворителя или жидкого мономера) или газофазно. Метод ПН открывает широкие возможности для синтеза на поверхности наполнителей различных полимерных продуктов – гомополимеров, сополимеров, блок-сополимеров, двух различных полимеров. В качестве наполнителей используют материалы различной при-

роды, с разной формой частиц и различным дисперсным составом.

Создание научных основ метода ПН является многогранной задачей, включающей исследования в двух главных взаимосвязанных направлениях. Первое из них – выбор и разработка эффективных методов активации поверхности наполнителей металлокомплексными катализаторами с целью создания на поверхности центров, активных в полимеризации олефинов; выяснение взаимосвязи между природой наполнителя, типом и составом поверхностных соединений, с одной стороны, и каталитическими свойствами формируемых закрепленных систем, особенностями кинетики полимеризации олефинов на активированных поверхностях, с другой.

Второе направление связано с исследованием структуры, характера взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем и, как результат этого взаимодействия, особенностей физико-механических свойств полимеризационно наполненных полиолефинов; это направление включает также сопоставление свойств композиций, получаемых непосредственно в процессе их синтеза и традиционным механическим смешением, при варьировании свойств полимерной матрицы, регулировании в широких пределах степени наполнения и в зависимости от условий синтеза.

В данной работе мы остановимся на полученных к настоящему времени результатах, касающихся последнего направления, и на анализе тех возможностей, которые метод ПН предоставляет для создания новых композиционных материалов на основе наполненных полиолефинов.

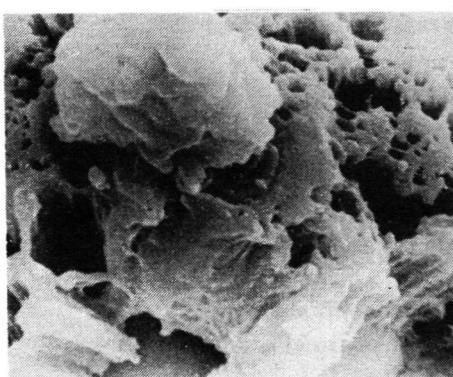


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография частицы порошка металлического алюминия с ПП-покрытием. Содержание полимера 65 мас. %. Размер частицы алюминия 15 мкм. $\times 4000$.

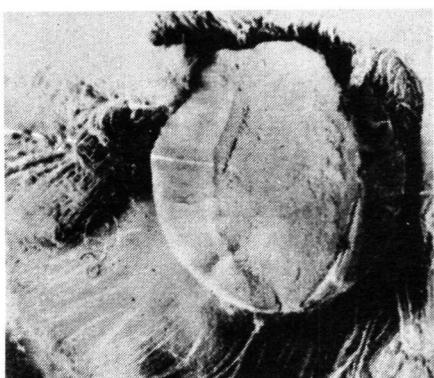


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография слома металлического волокна с ПЭ-покрытием. Толщина волокна 170 мкм, толщина покрытия 100 мкм. $\times 300$.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Тот факт, что при полимеризационном наполнении матричный полимер образуется в виде покрытия на частицах наполнителя, в значительной степени определяет отличительные особенности и возможности метода введения наполнителей в полимер в процессе его синтеза.

Регулирование условий синтеза наполненных полимеров (температуры, давления мономера, характера распределения и типа активных центров на поверхности наполнителя) позволяет управлять кинетикой процесса полимеризации на поверхности и формировать на частицах наполнителя полимерные покрытия различной толщины, т.е. получать композиции практически любой степени наполнения.

Исследования образцов полимеризационно наполненных ПЭ и ПП, выполненные методами электронной сканирующей микроскопии [4] и РФЭС [5], показали, что полимерное покрытие, формирующееся при оптимальных режимах синтеза, равномерно распределено на поверхности частиц наполнителей даже при минимальном количестве полимера на поверхности. На рис. 1 - 3 в качестве примера приведены фотографии частиц дисперсного алюминия с ПП-покрытием при содержании полимера 65 мас. %, поперечного слома металлического волокна с ПЭ-покрытием, стеклянного волокна с ПЭ-покрытием при толщине покрытия 3 мкм. По данным РФЭС [5] в случае ПЭ-каолиновых композиций (средний размер частиц основной фракции каолина 8 мкм) степень покрытия поверхности каолина полимером достигает 0.8 при содержании полимера в композиции 3 мас. % и постепенно возрастает до 0.97 при содержании полимера 70 мас. %.

О равномерности формирующегося покрытия свидетельствует также тот факт, что порошки алюминия хорошо капсулируются уже при содержании на их поверхности 5 мас. % ПЭ. Заключение о хорошем капсулировании порошков алюминия полимерным покрытием было сделано по степени инертности модифицированных частиц алюминия в реактивных средах.

Известно, что механические показатели наполненных полимеров весьма чувствительны к характеру распределения наполнителя в полимерной матрице, наличию в композитах агломераторов частиц наполнителя. При получении наполненных полимеров механическим смешением для преодоления агрегации и лучшего диспергирования наполнителя в матрице применяют обработку наполнителей различными поверхностно-активными веществами с "полимерофильными" свойствами.

При полимеризационном наполнении распределение матричного полимера в виде покрытия на частицах наполнителя, равномерность распределения полимера на поверхности обеспечивают в итоге и равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице даже в высоконаполненных композиционных материалах. Это является одним из самых важных факторов, определяющих структуру и свойства полимеризационно наполненных полиолефинов.

Регулирование условий синтеза композитов, и прежде всего стадии закрепления катализатора, позволяет активно влиять на агломерационные процессы, протекающие при синтезе композиций. Исследование взаимодействия частиц наполнителя в процессе получения наполненного ПЭ сусpenзионной полимеризацией этилена на каолине показало [5], что, управляя процессом формирования нанесенного каталитического комплекса, можно преодолевать агломерацию частиц наполнителя на стадии его активации.

Агрегация наполнителя при последующей полимеризации дает пористые агломераты с развитой внутренней поверхностью, на которой и далее происходит полимеризация. Эти пористые агломераты состоят фактически из первичных частиц наполнителя с полимерным покрытием. Подобная структура частиц наполненного полимера ограничивает число контактов наполнитель–наполнитель и является одним из факторов, обеспечивающих равномерное распределение наполнителя в матрице в полимеризационно наполненном материале после переработки.

При введении наполнителей в полиолефины образующиеся в процессе синтеза макромолекулы через полимеризационно активные центры химически связаны с поверхностью. Катализитически активная связь переходный металл–углерод, через которую осуществляется связь макромолекул с поверхностью, достаточно легко разрушается (гидролизуется) на последующих после синтеза стадиях обработки композиций. Однако при полимеризационном наполнении в результате образования макромолекул полимерной матрицы непосредственно на поверхности частиц наполнителя достигается улучшенное (по сравнению с механическими смесями) взаимодействие на границе раздела фаз полимер–наполнитель за счет механической составляющей адгезии. На рис. 4 и 5 сопоставлены поверхности разрушения прессованных образцов из наполненного ПП, полученных путем смешения (без добавления аппарата) и полимеризационным способом. В первом случае частицы алюминия отделяются от матрицы без следов полимера на них, в то время как в полимеризационно наполненных образцах частицы наполнителя, находящиеся у поверхности разрушения, окружены полимерной оболочкой, т.е. разрушение, по крайней мере частично, происходит когезионно [4]. При этом на взаимодействие на границе раздела фаз влияет природа наполнителя.

В работе [6] было показано, что механические свойства композитов улучшаются при обеспечении проникновения полимерной матрицы в поры наполнителя. В то же время известно [7, 8], что адсорбция полимеров на пористых поверхностях падает с ростом ММ полимера, поры и трещины частиц наполнителя остаются недоступными для высокомолекулярного полимера в условиях получения наполненных систем механическим смешением. При полимеризации на наполнителе полимер образуется не только на внешней поверхности, но также внутри пор, микротрешин [9], в результате чего значительно увеличивается площадь контакта наполнителя с полимерной матрицей и усиливается их механическое взаимодействие. Это подтвердил анализ поверхности разрушения образцов композиций на основе ПЭ, ПП и таких пористых наполнителей, как вспученный перлит и туф с помощью метода электрон-

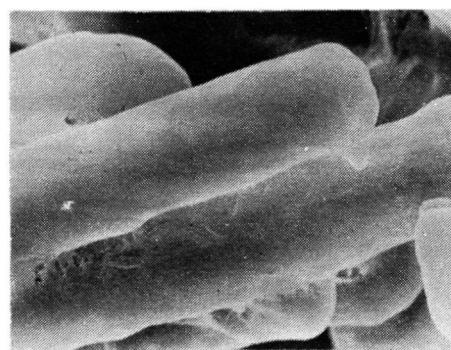


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение стекловолокна ($d = 7 \text{ мкм}$) с ПЭ-покрытием, полученным в ходе синтеза полимера. Толщина покрытия 3 мкм. $\times 2000$.

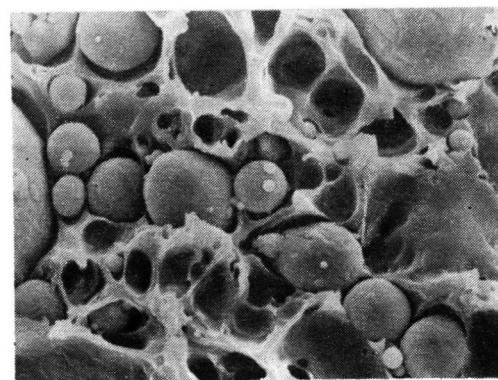


Рис. 4. Фотография скола прессованного образца композиции на основе ПП и алюминия, полученной механическим смешением. Содержание алюминия 35 об. %. $\times 2000$.

ной микроскопии. Хорошо видны тяжи полимера, выходящие из пор наполнителя. Это достигается для полимеризационно наполненных композиций на основе полимеров как со средней ММ, так и сверхвысокомолекулярных ($M \geq 10^6$).

При исследовании морфологической структуры полимерных слоев, формирующихся полимеризацией на наполнителе, были обнаружены интересные ориентационные явления в результате кооперативного роста макромолекул на поверхности [10]. Ориентация направлена перпендикулярно к поверхности. По данным рентгеноструктурного анализа, в некоторых случаях, например при полимеризации пропилена на органических и неорганических поверхностях ориентация выражена довольно ярко. Ориентация макромолекул на поверхности наполнителя несомненно влияет на свойства переходного слоя на границе раздела фаз полимер–наполнитель и, очевидно, на физико-механические свойства наполненного материала.

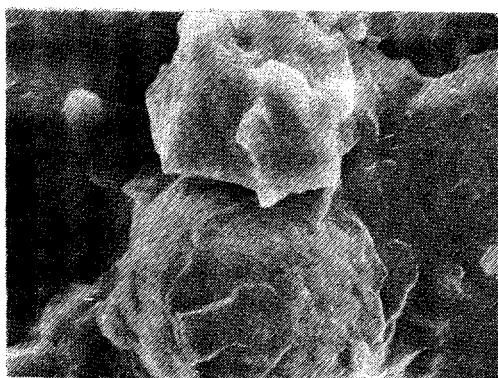


Рис. 5. Фотография скола прессованного образца композиции на основе ПП и алюминия, полученной методом ПН. Содержание алюминия 35 об. %. $\times 2000$.

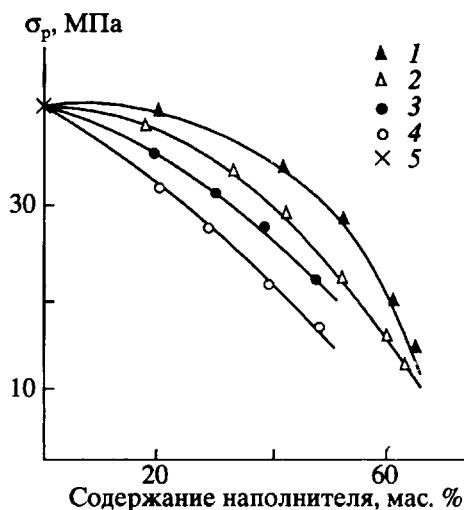


Рис. 6. Влияние природы, содержания и способа активации наполнителя на величину разрушающего напряжения при растяжении композиций на основе СВМПЭ. 1, 2 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 3, 4 – каолин; 5 – СВМПЭ. 1, 3 – способ активации 1; 2, 4 – способ активации 2.

Как показали выполненные к настоящему времени исследования, на деформационно-прочностные свойства полимеризационно наполненных полиолефинов немаловажное влияние оказывает способ реализации полимеризационного процесса, и в первую очередь способ осуществления стадии закрепления катализатора на наполнителе [11, 12]. На рис. 6 и 7 приведены данные, показывающие влияние способа получения композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и наполнителей двух типов – каолина и тригидрата алюминия на зависимость деформационно-прочностных характеристик при растяжении от степени наполнения. Использованы два способа синтеза композиций в

среде органического растворителя: 1 – катализатор закрепляли таким образом, что он находился только на поверхности наполнителя, полимер образовывался в основном в виде покрытия на частицах наполнителя, вне поверхности наполнителя полимер в композициях отсутствовал; 2 – при активации наполнителя катализатор был как в закрепленном виде на поверхности наполнителя, так и в свободном состоянии в объеме растворителя; в результате этого в композициях наряду с полимером покрытия имелся не связанный с наполнителем полимер. Присутствие свободного полимера в композиции нарушает равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице и сказывается, как видно из рис. 6 и 7, на свойствах композиций, особенно при высоких степенях наполнения.

При увеличении содержания дисперсных наполнителей в композициях возрастает модуль упругости E_{eff} и снижаются разрушающее напряжение σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p . Значения и характер изменения E_{eff} от содержания наполнителя не зависят от способа, использованного для получения композиций. Однако при одинаковой степени наполнения предельная деформация и прочность при разрушении композиций, полученных с использованием наполнителя, содержащего на поверхности закрепленный катализатор, выше по сравнению с аналогичными характеристиками для композиций, синтезированных на катализаторах “смешанного” типа (способ 2).

Так, композиции на основе СВМПЭ, содержащие 60 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$, характеризуются значениями $\sigma_p = 22$ МПа (способ 1) и 17.5 МПа (способ 2); полиэтилен-каолиновые композиции (50 мас. % наполнителя) имеют соответственно 24 и 20 МПа. Способность к пластической деформации композиций, полученных по способу 1, сохраняется до более высоких степеней наполнения. Значения критических степеней наполнения, в области которых происходит хрупкое разрушение композиционного материала, составляют в зависимости от способа получения композиции (способа активации наполнителя) 60 - 68 мас. % для композиций СВМПЭ– $\text{Al}(\text{OH})_3$ и 55 мас. % для СВМПЭ–каолин.

Наблюдаемый характер влияния содержания наполнителя и способа активации поверхности наполнителя на свойства полимеризационно наполненного СВМПЭ имеет место и для композиций на основе ПЭ со средней ММ [11, 12]. Отличием последних от композиций СВМПЭ являются более высокие значения E_{eff} , значительно меньшие σ_p критические степени наполнения – 40 - 45 мас. % для композиций на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ и 20 - 25 мас. % для каолиновых композиций.

Приведенные на рис. 6 и 7 зависимости отражают также и различное влияние наполнителей, отличающихся по форме частиц и по способности к межфазному взаимодействию с полимерной ма-

трицей, на свойства полимеризационно наполненного ПЭ.

Помимо ПЭ-композиций влияние формы частиц наполнителя на свойства полимеризационно наполненных полиолефинов было продемонстрировано и при сопоставлении свойств композиций ПП с дисперсным алюминием, имеющим сферическую форму частиц (диаметр эквивалентной сферы 10 мкм), и с бором, имеющим чешуйчатую форму частиц (средний размер частиц 8 мкм) [4]. При одинаковых степенях наполнения (60 мас. % алюминия и 63 мас. % бора) первые обладают большей пластичностью (относительное удлинение при разрыве для алюминийсодержащего ПП достигает величины 370%, а для боросодержащего – только 60%) и меньшей разрывной прочностью (разрушающее напряжение при растяжении составляет соответственно 11 и 14 МПа). Сферические частицы алюминия также в меньшей степени повышают модуль упругости ПП, чем чешуйчатые частицы бора.

Существенным моментом для сохранения пластических свойств композиционных материалов является использование наполнителей с оптимальным фракционным составом. В результате исследований полимеризационно наполненных композиций ПЭ со средней ММ [13] и СВМПЭ [14] с Al(OH)_3 различной степени дисперсности установлено, что в области критических степеней наполнения зависимость ε_p от среднего диаметра частиц \bar{d} носит экстремальный характер (рис. 8). Важно отметить, что при варьировании фракционного состава наполнителя остаются постоянными модуль упругости и предел текучести композиций, морфология (размер сферолитов и степень кристалличности) полимерной матрицы не меняется.

Испытание образцов полимеризационно наполненного ПЭ на растяжение, проведенное в камере электронного микроскопа авторами работы [15], показало, что падение ε_p в области малых и больших d обусловлено изменением толщины полимерной прослойки между частицами наполнителя с изменением d и сменой механизма процессов микродеформирования, протекающих при растяжении образцов наполненного ПЭ.

Как уже отмечалось, полимеризационное наполнение полимеров в отличие от традиционного метода получения композиций механическим смешением позволяет в широких пределах варьировать ММ и структуру полимерной матрицы.

Для ненаполненных полимеров, в частности ПЭВП, известно, что ММ полиэтилена определяет его надмолекулярную структуру (содержание кристаллической и аморфной фазы, характер и дефектность надмолекулярных образований) и соответственно его деформационно-прочностные свойства [16, 17]. Проведенное в работе [18] сопоставление физико-механических свойств по-

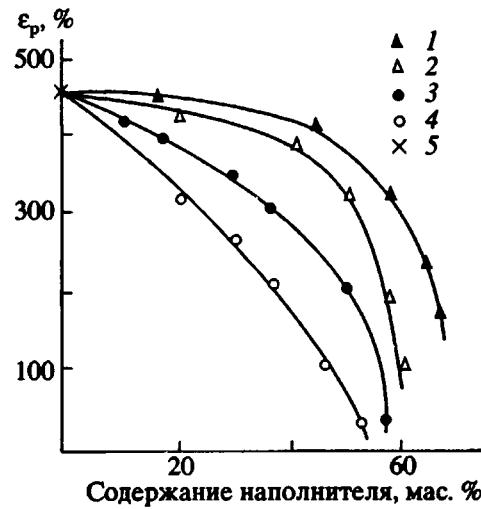


Рис. 7. Влияние природы, содержания и способа активации наполнителя на величину относительного удлинения при разрыве композиций на основе СВМПЭ. 1, 2 – Al(OH)_3 ; 3, 4 – каолин; 5 – СВМПЭ. 1, 3 – способ активации 1; 2, 4 – способ активации 2.

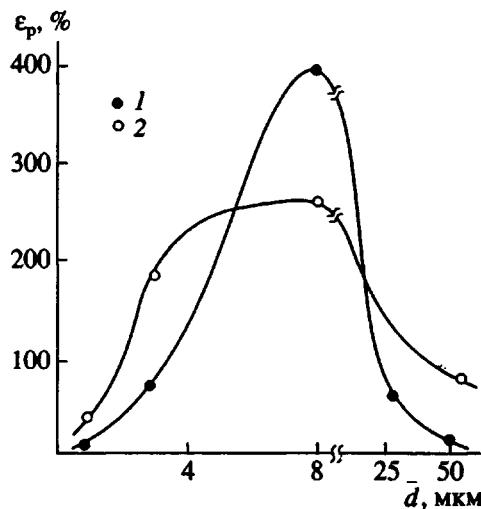


Рис. 8. Влияние размера частиц гидроксида алюминия на величину относительного удлинения при разрыве композиций на основе ПЭ. 1 – $M = 1.3 \times 10^5$, содержание Al(OH)_3 – 30 мас. % [13]; 2 – СВМПЭ, содержание Al(OH)_3 – 62 мас. % [14].

лимеризационно наполненных композиций на основе ПЭ различной ММ показало, что, как и у ненаполненного ПЭ, понижение ММ полимерной матрицы сопровождается увеличением доли кристаллической фазы в полимере, повышением дефектности. В результате возрастает жесткость композиционного материала, снижается прочность, материал теряет пластические свойства и разрушается хрупко. Эффект от введения напол-

нителя, увеличивающего жесткость композиционного материала, заключается в том, что порог хрупкости материала сдвигается в область более высоких ММ полимерной матрицы. Так, например, в случае полимеризационно наполненного ПЭ, содержащего 30 мас. % каолина, материал приобретает способность к большим деформациям только тогда, когда ММ полимерной матрицы выше $(4 - 5) \times 10^5$.

Одним из главных факторов, определяющих механические свойства наполненных материалов, является также структура макроцепи полимерной матрицы. Известно, что изотактический ПП, получаемый на титановых катализаторах, имеет низкую стойкость к ударным нагрузкам и низкую морозостойкость. Применение метода ПН для получения композиционных материалов на основе ПП с использованием иммобилизованных ванадиевых катализаторов позволило получить наполненный ПП, обладающий высокими ударными характеристиками и повышенной морозостойкостью [19]. Характеристики разработанных полимеризационно наполненных ПП-композиций определяются особыми свойствами синтезируемого на наполнителе полимера, который обладает повышенной гибкостью макромолекул благодаря особенностям структуры полимерной цепи – наличию в ПП наряду с обыч-

ным 1,2-присоединением мономерных звеньев небольшой доли изомеризационного 1,3-присоединения, приводящего к разрегулированию цепи ПП короткими последовательностями групп CH_2 [20].

Обобщая наиболее важные и интересные экспериментальные факты и закономерности, установленные в работах по полимеризационному наполнению полиолефинов, можно сформулировать следующие главные преимущества и возможности технологии ПН для создания новых полимерных композиционных материалов.

Прежде всего технология ПН обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице даже в высоконаполненных композициях и позволяет получать высоко- и сверхвысоконаполненные композиционные материалы с тонким полимерным покрытием на частицах наполнителя и решать множество проблем капсулирования наполнителей различной природы. Метод ПН позволяет вводить большие количества наполнителей в высоко- и сверхвысокомолекулярные полимеры такие, как СВМПЭ, что невозможно достигнуть механическим смешением компонентов в расплаве; значительно расширяет возможности регулирования свойств наполненных полимеров путем варьирования природы и свойств межфазного слоя на границе раздела фаз полимер–наполнитель.

Таблица 1. Характеристики материалов на основе СВМПЭ и каолина (30 мас. %), полученных полимеризационным наполнением и механическим смешением [22]

Деформационно-прочностные характеристики композитов	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент изнашивания композиций $K \times 10^6$, $\text{мм}^3/\text{Н м}$
Полимеризационное наполнение	21	26	400	10 (при $SR^* = 0.47$)
Механическое смешение	18	17	30	61 (при $SR^* = 0.53$)

* Шероховатость поверхности контртела.

Таблица 2. Сравнительные характеристики материалов на основе СВМПЭ и каолина (Компонор 3-6-3), полученных полимеризационным наполнением, ненаполненного СВМПЭ и фторопласта (F-4)

Материал	Содержание каолина, мас. %	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	Коэффициент трения	Коэффициент изнашивания по стали, $\text{мм}^3/\text{нм}$ [22]	Коэффициент термического расширения, град ⁻¹
Компонор 3-6-3	30	20	32	400	1900	Не разрушается	0.2 - 0.25	20×10^{-6}	0.78×10^{-4}
	50	18	23	200	2700	Не разрушается	—	5×10^{-6}	—
СВМПЭ	0	24	40	500	900	Не разрушается	0.23 - 0.24	60×10^{-6}	2.0×10^{-4}
F-4	0	10	20 - 30	350 - 400	450 - 600	—	0.05 - 0.1	260×10^{-6}	$(0.8 - 2) \times 10^{-4}$

С использованием технологии ПН разработан целый ряд новых композиционных материалов с уникальными, часто неожиданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами (в том числе износостойкие, электропроводящие, магнитоактивные, огнестойкие, теплоизоляционные, теплопроводящие диэлектрики, радиационнозащитные и другие материалы), и тем самым значительно расширена область применения материалов на основе полиолефинов.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ

Износостойкий ударопрочный пластик на основе СВМПЭ и минеральных наполнителей (Компонор) [3, 21]

Компонор – новый инженерный пластик, созданный на основе СВМПЭ высокой плотности и минерального наполнителя каолина по технологии ПН. Введение минерального наполнителя улучшает ряд характеристик СВМПЭ и позволяет получать материал с уникальным комплексом свойств (табл. 1, 2).

Композиции Компонора с содержанием каолина 30 - 50 мас. % обладают высокой износостойкостью (в 2 - 10 раз выше по сравнению со СВМПЭ), высокой ударной прочностью и жесткостью (в 2 - 3 раза выше по сравнению с СВМПЭ); жесткость Компонора приближается к жесткости, характерной для полиамидов, ацетатных смол и других пластиков.

Компонор также обладает высокой радиационной и химической стойкостью по отношению к кислотам, щелочам и многим органическим растворителям. Повышенная влажность не влияет на его свойства. Компонор может использоваться в широком диапазоне температур – от очень низких до 100°C, отличается повышенными антиадгезионными и антикоррозионными свойствами, пониженными хладотекучестью, ползучестью и коэффициентом трения.

В результате исследования влияния теплового старения на свойства Компонора установлено, что он проявляет значительно более высокую термостабильность и способность сохранять прочностные и деформационные свойства при повышенной температуре, чем ненаполненный ПЭ: после старения в течение 1500 ч при 90°C первый сохраняет разрывную прочность на прежнем уровне, сохраняет пластичность (относительное удлинение при разрыве падает от 400 до 200%), в то время как прочность при растяжении ненаполненного СВМПЭ уменьшается вдвое и он становится хрупким (ϵ_p падает от 560 до 3%). Авторы работы [23] связывают наблюдаемую закономерность как со стабилизирующим дей-

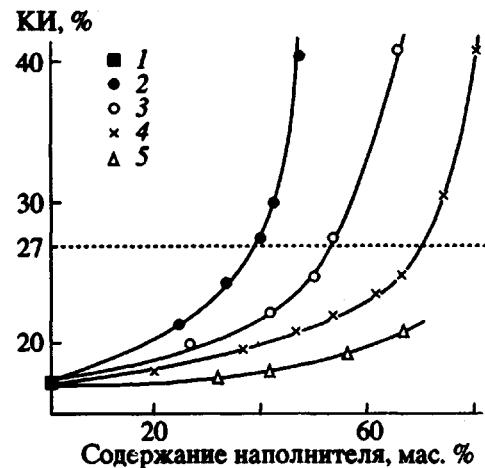


Рис. 9. Зависимость кислородного индекса (КИ) ПЭ-композиций от степени наполнения для наполнителей – антиприренов различной природы. 1 – ненаполненный ПЭ. Наполнители: 2 – галогенсодержащее соединение и Sb_2O_3 ; 3 – комплексный антиприрен с $Al(OH)_3$; 4 – $Al(OH)_3$; 5 – каолин (КИ для самозатухающих композиций 27%).

ствием каолина, так и с большей упорядоченностью структуры полимеризационно наполненного СВМПЭ по сравнению с ненаполненным СВМПЭ.

Материал перерабатывают термопрессованием, плунжерной экструзией, для изготовления изделий сложной конфигурации – методом формирования при температуре ниже температуры плавления СВМПЭ. Материалы хорошо обрабатываются механически.

Самозатухающие композиции СВМПЭ с гидратированными наполнителями [24]

Самозатухающие композиции СВМПЭ с гидратированными наполнителями – новый вид огнестойкого композиционного материала, созданный на основе тригидрата алюминия и комплексных наполнителей с тригидратом алюминия по технологии ПН.

Из-за высокой теплотворной способности ПЭ способность к самозатуханию в процессе горения

Таблица 3. Характеристики самозатухающего материала на основе СВМПЭ и гидроксида алюминия

Содержание наполнителя, мас. %	Кислородный индекс, %	Огнестойкость по UL-94	Дымообразование D_{max}	
			горение	пиролиз
72	>32	V-0 (при толщине 1.8 - 1.6 мм)	47 - 50	163 - 166

у композиций ПЭ появляется при очень высоком содержании гидратированных наполнителей (рис. 9), когда значительно снижаются деформационно-прочностные показатели композиционного материала. Метод ПН, не имеющий альтернативы при получении высоконаполненных композиций полимеров со сверхвысокой ММ, позволяет решить актуальную проблему создания ПЭ-композиций, сочетающих огнестойкие свойства с высокими механическими показателями. Композиции СВМПЭ с содержанием тригидрата алюминия более 65 мас. % проявляют способность к самозатуханию в процессе горения и характеризуются малой дымообразующей способностью (табл. 3).

Огнестойкий материал имеет высокую жесткость: модуль упругости при растяжении в 2 - 2.3 раза выше по сравнению с ненаполненным СВМПЭ; материал обладает способностью к пластической деформации, имеет высокую ударную прочность (табл. 4).

Помимо огнестойких свойств материал, полученный на основе самозатухающих композиций СВМПЭ, отличается высокой химической стойкостью по отношению к кислотам и щелочам, высокой радиационной стойкостью; он не токсичен, может эксплуатироваться в широком диапазоне температур (от очень низких до 100°C).

Самозатухающие композиции СВМПЭ перерабатывают термопрессованием, плунжерной экструзией, для изготовления изделий сложной конфигурации – методом формования при температурах ниже температуры плавления СВМПЭ.

Теплоизоляционные материалы на основе композиций СВМПЭ и вспученного перлита [25]

Высоконаполненные композиции СВМПЭ и вспученного перлита с содержанием неорганического наполнителя 85 - 92 мас. %, подвергнутые термическому воздействию под умеренным давлением (около 0.1 МПа), дают материалы с теплоизоляционными свойствами (табл. 5).

Разработанные теплозащитные материалы при содержании вспученного перлита более 87 мас. % имеют кислородный индекс 28%. В отличие от аналогичных материалов, использующих реактопласти, они нетоксичны. Материалы обладают также звукоизоляционными свойствами. Плотность материала на основе полимеризационно наполненного СВМПЭ и вспученного перлита можно регулировать в зависимости от плотности исходного перлита и давления при формировании.

Таблица 4. Характеристики самозатухающих материалов на основе наполненного СВМПЭ

Материал	Содержание наполнителя, мас. %	Кислородный индекс, %	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа	Удельная ударная вязкость (-180°C), кДж/м ²
Композиции СВМПЭ с гидроксидом алюминия	62	25	22.5	250	1780	Не разрушается
	68	28	20	200	2000	4 - 5
	76	>32	17.4	90	2700	-
Композиции СВМПЭ с комплексным антиприреном на основе гидроксида алюминия	46	24	24.5	380	2000	Не разрушается
	53	28	23	280	2800	4 - 5
СВМПЭ	0	17	40	500	900	Не разрушается

Таблица 5. Свойства теплоизоляционных материалов на основе СВМПЭ и вспученного перлита

Содержание перлита, мас. %	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии при 10% деформации, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Деформация, %	Модуль упругости, МПа	Теплопроводность, Вт/мК
87	180	0.57	1.07	48	35	
87	160	0.32	0.40	28	28	0.06
85	140	0.30	0.40	21	24	0.05

Теплопроводящие композиционные материалы с диэлектрическими свойствами на основе полиолефинов и дисперсного алюминия [26]

Технология ПН позволила создать композиционный материал, сочетающий теплопроводящие и диэлектрические свойства.

Содержание дисперсного алюминия в композите составляет 27 - 53 об. % при равномерном распределении его в полимерной матрице. На рис. 10 представлена зависимость удельной электропроводности полимеризационно наполненных композиций ПП и СВМПЭ от содержания в них дисперсного алюминия и для механической смеси ПП и алюминия. Как видно, разработанные полимеризационно наполненные композиционные материалы обладают значительно более высоким удельным электрическим сопротивлением по сравнению с механическими смесями при одинаковых составах.

Порог протекания (область концентраций наполнителя, в которой происходит резкое увеличение проводимости) составляет 44 об. % в отличие от механических смесей, для которых порог протекания - 16 об. %. Электропроводность зависит от напряженности электрического поля и возрастает от 10^{-10} до 10^{-1} $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ при повышении напряженности поля от 0 до 10^3 В/см.

Диэлектрическая постоянная в области звуковых частот (10^2 - 10^5 Гц) зависит от концентрации алюминия; как и проводимость, она резко возрастает в области порога протекания.

Ниже порога протекания диэлектрическая постоянная слабо зависит от частоты и равна 3 - 6. Выше порога протекания эта величина существенно зависит от частоты и составляет 20 - 140 при 10^2 Гц и 15 - 90 при 10^5 Гц.

Теплопроводность увеличивается с повышением содержания алюминия и для разработанного материала изменяется в пределах 1 - 6 Вт/мК. Материал сохраняет пластичность при высоком содержании алюминия в отличие от механических смесей.

Электро- и теплопроводящие композиции на основе изотактического ПП и графита [27]

В противоположность алюминию введение графита в ПП полимеризационным методом позволяет получать композиты с высокой электропроводностью: удельное электрическое сопротивление 10^5 - 10^{-2} $\Omega/\text{см}$ при содержании графита 10 - 70 мас. %. Полученные материалы не разрушаются при повторном температурном изменении от 4 до 298 К и имеют положительный температурный коэффициент сопротивления. Он равен 10^{-4} град $^{-1}$ в интервале 300 - 400 К.

Магнитопласти на основе полимеризационно наполненного изотактического ПП [28]

Микрокапсулирование частиц магнитоактивных наполнителей изотактическим ПП в условиях синтеза ПП приводит к образованию высоконаполненных композиционных материалов, имеющих высокие магнитные параметры.

Полимерное покрытие на поверхности частиц наполнителя дает еще один интересный эффект - оно облегчает ориентацию магнитных частиц в магнитном поле и обеспечивает возможность получать композиты с высокой степенью текстурирования (до 90%) при высоком содержании наполнителя (до 96%) и, как результат, улучшенными магнитными характеристиками.

Морозостойкие композиции полимеризационно наполненного ПП [29]

Еще один пример материалов, полученных по технологии ПН, морозостойкий, ударопрочный композиционный материал на основе ПП и минеральных наполнителей каолина, туфа или кальцита. Композиции ПП со степенью наполнения 30 - 50 мас. % характеризуются температурой хрупкости -35 ... -45°C, удельной ударной вязкостью до 22 - 26 кДж/м², хорошей пластичностью.

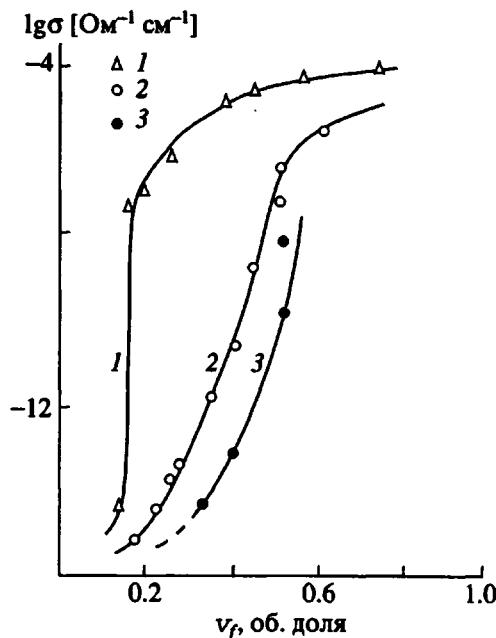


Рис. 10. Зависимости удельной электропроводности от степени наполнения композиций. 1, 2 - композиции на основе ПП и дисперсного алюминия; 3 - композиции на основе СВМПЭ и дисперсного алюминия. Способ получения: 1 - сухое механическое смешение; 2, 3 - метод ПН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные результаты и факты, накопленные при исследовании катализической полимеризации олефинов на твердых поверхностях и изучении структуры и свойств полимеризационно наполненных композиций, позволяют сделать вывод о том, что метод ПН успешно дополняет традиционную технологию механического смешения как способ получения композиционных материалов на основе наполненных полиолефинов. Наиболее эффективными, не имеющими альтернативы направлениями применения технологии ПН является введение наполнителя в высоко- и сверхвысокомолекулярные полимерные матрицы и получение сверхвысоконаполненных полимерных композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костандов Л.А., Ениколов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Акопян Л.А., Брикеништейн Х.-М.А. // А. с. 763379 СССР // Б. И. 1980. № 34. С. 129.
2. Adelman R.L., Howard E.G. Pat. 4151126 USA. 1979.
3. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
4. Новокшонова Л.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986. С. 213, 276.
5. Смирнов В.В., Ткаченко Л.А., Когарко Н.С., Григорьев Л.Н., Дорофеева Т.В., Новокшонова Л.А., Ениколов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 927.
6. Ирген Л.А., Чиркова Е.А., Эльтеков Ю.А. // Механика полимеров. 1973. № 2. С. 253.
7. Чиркова Е.А., Ирген Л.А., Эльтеков Ю.А. // Механика полимеров. 1974. № 3. С. 526.
8. Липатов Ю.С., Сергеева Л.И. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. С. 196.
9. Геворгян М.А., Сивергин Ю.М., Новокшонова Л.А., Никитин Л.Н., Глазунов М.П., Журавлев Л.Т., Киселев М.Р., Зубов П.И. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. IX. Черноголовка, 1982. С. 136.
10. Новокшонова Л.А., Распопов Л.Н., Руссиян К.Н., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР 1975. Т. 224. № 2. С. 384.
11. Петросян А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987.
12. Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Петросян А.И., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 27.
13. Тополкарев В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин Ал.Ал. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 100.
14. Петросян А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987.
15. Дубникова И.Л., Петросян А.И., Тополкарев В.А., Товмасян Ю.М., Мешкова И.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2345.
16. Распопов Л.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1971.
17. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
18. Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Товмасян Ю.М., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 629.
19. Кудинова О.И., Агаджанян И.М., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 145.
20. Новокшонова Л.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1967.
21. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Казаков Ю.М., Шашкова Е.А., Руднева Н.М., Портная Н.Х., Корниенко Г.Н., Сергеев В.И., Петросян А.И., Махинько А.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 649.
22. Бунина Л.О., Телешов В.А., Сергеев В.И., Айнбinder С.Б., Цируле К.И. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 13.
23. Абрамова И.М., Бунина Л.О., Васильева В.А., Зезина Л.А., Казарян Л.Г., Корниенко Г.Н., Сергеев В.И. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 8.
24. Петросян А.И., Лалаян В.М., Мешкова И.Н., Шенкер М.А., Сечкина А.А., Дьячковский Ф.С., Берлин Ал.Ал. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 82.
25. Сизова М.Д., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Лалаян В.М., Кармилова Л.В., Новокшонова Л.А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 88.
26. Borisov Yu.B., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A., Tarasova G.M., Ponomarenko A.T., Ryvkin N.G., Shevchenko V.G., Tchmutin I.A. // Acta Polymerica. 1992. B. 43. S. 131.
27. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1315.
28. Ениколов Н.С., Федотов И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Галашина Н.М., Товмасян Ю.М., Бодров С.Г., Иванова И.Н., Ткаленко Э.Н. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 156.
29. Максимова Т.В., Стальнова И.О., Кудинова О.И., Агаджанян К.М., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А., Фридман М.Л., Ениколов Н.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 151.

Catalytic Polymerization on Solid Surfaces: a Method for Introduction of Fillers into Polyolefins

L. A. Novokshonova and I. N. Meshkova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Experimental data obtained in the studies of the structure and properties of polymerization-filled polyolefin composites are reviewed. Major characteristics and service properties of a number of polyolefin-based composites prepared by polymerization filling are presented. It is concluded that the most effective trends in polymerization filling are the introduction of filler into high-modulus and ultrahigh-modulus polymer matrices and preparation of polymer composites with high filler content.