

УДК 541.64:536.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ГЕЛЕЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 1996 г. М. Л. Кербер*, И. Н. Пономарев*, О. А. Лапшова*, Е. С. Гриненко*,
О. Ю. Сабсай**, М. Б. Дубинский**, И. В. Бурцева***

* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

** Акционерное общество открытого типа НПО "Пластик"
121059 Москва, Бережковская наб., 20

*** Центральный научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи
113184 Москва, ул. Бахрушина, 11

Поступила в редакцию 24.10.95 г.

Проведено сравнительное исследование физико-химических свойств дисперсно-наполненных гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена со свойствами ненаполненных гелей полимера. Показано, что свойства наполненных гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ и композиционных материалов, полученных на их основе, определяются концентрацией наполнителя и полимера в геле, а также типом растворителя. Методом гель-формования получен композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с содержанием наполнителя 90 об. %.

ВВЕДЕНИЕ

Гель-закристаллизованный сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает целым рядом уникальных особенностей, отличающихся от свойств закристаллизованного в блоке полимера, благодаря которым гелеобразные системы на основе СВМПЭ представляют значительный научный и практический интерес [1–4].

При введении в гель СВМПЭ наполнителей различной природы возможно образование наполненных материалов, которые сочетают в себе функциональные свойства наполнителей и уникальные физико-механические характеристики исходного полимера [5, 6].

Получение композиционных материалов на основе СВМПЭ в настоящее время осуществляют традиционным методом "сухого" смешения компонентов и путем полимеризационного наполнения. Однако переработка наполненных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ чрезвычайно затруднена высокой вязкостью расплава полимера [7].

Метод гель-формования значительно облегчает процесс переработки и открывает возможность получения наполненных материалов (изделий и полуфабрикатов) на основе СВМПЭ в виде листов, пленок, волокон, содержание наполнителя в которых благодаря высокой молекулярной массе полимера может достигать 90–95% по объему [5–7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-3-5244) и ТОО "Полион".

Настоящая работа посвящена изучению принципов создания высоконаполненных материалов на основе СВМПЭ методом гель-формования.

При этом основным объектом исследований являлись гелеобразные системы на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с дисперсным наполнителем или без него, полученные при охлаждении растворов полимера в высококипящих растворителях, а также ксерогели, образующиеся из исходных гелей СВМПЭ после удаления растворителей.

Вопрос о структуре исследуемых систем достаточно дискуссионен; мы относим их к гелям в силу наличия предела текучести (при низких температурах) и способности переходить в жидкость при нагревании до температуры ниже температуры плавления СВМПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СВМПЭ марки Hostalen GUR 412 с $M_w = 4 \times 10^6$.

Растворителями для СВМПЭ служили тетраглицин и остаточные фракции парафиновых масел.

Как модельный наполнитель при исследовании физико-химических свойств дисперсно-наполненных гелей на основе СВМПЭ с целью получения композиционного материала, поглощающего электромагнитное излучение, в работе использовали карбонильное железо марки Р-20. Средний размер частиц 5 мкм.

Концентрацию полимера в гелях с изменяли в пределах 2–15 мас. %. Количество вводимого в

гель наполнителя определяли по отношению к сухому СВМПЭ и варьировали в пределах от 2.5 до 90 об. % по отношению к полимеру (ϕ , об. %).

Эксперименты проводили с композициями, полученными по следующей методике. Предварительно взвешенные в заданном объемном соотношении порошки СВМПЭ и наполнителя помещали в обогреваемый цилиндрический реактор, снабженный мешалкой, и добавляли необходимое количество растворителя. Композицию нагревали до 120°C и при перемешивании выдерживали при этой температуре 30 мин. Затем температуру поднимали до 180°C и выдерживали композицию 1 ч без перемешивания, после чего полученный раствор полимера охлаждали до комнатной температуры.

Исследование реологических свойств наполненных растворов СВМПЭ в области высоких скоростей сдвига проводили с использованием капиллярного вискозиметра постоянных расходов "Gottfert Rheograph-1000"; для исследований в области низких скоростей сдвига использовали микровискозиметр постоянных давлений. Измерения проводили при 150°C в диапазоне напряжений сдвига $\tau = 0.001\text{--}0.4$ МПа. Применяли капилляр с соотношением длины к диаметру $l : d = 20 : 1$.

Термические характеристики наполненных гелей и ксерогелей (температуру плавления, теплоту плавления, степень кристалличности) определяли методом ДСК на термоанализаторе модели TA-912 фирмы "Du Pont" (США). Скорость сканирования по температуре составляла 10 град/мин.

Исследование процесса неизотермической кристаллизации гелей проводили методом ДСК. Образцы гелей нагревали до 160°C, выдерживали при этой температуре 5 мин и затем охлаждали со скоростью 10 град/мин до 20°C.

Анализ кинетики кристаллизации проводили на основании методик, предложенных в работах [8, 9].

"Кинетическую кристаллизуемость" G (град/мин), характеризующую скорость кристаллизации в неизотермическом режиме, определяли по соотношению [8]

$$G = (\pi / \ln 2)^{0.5} (\alpha D) / (t_{\max}(1 + \alpha)) \times \\ \times (-\ln(1 - \Delta H / \Delta H_0)),$$

в котором α – отношение степеней кристалличности до и после t_{\max} ; t_{\max} – время охлаждения до T_{kp} , соответствующей максимуму экзотермического пика кристаллизации, мин; D – полуширина пика кристаллизации, определяемая по термограммам ДСК, град; ΔH – удельная энталпия кристаллизации, рассчитанная на 1 г СВМПЭ, Дж/г; ΔH_0 – удельная теплота плавления идеаль-

ного кристалла, которую принимали для ПЭ равной 293 Дж/г [10].

Кривые термомеханического анализа (ТМА) снимали на термомеханическом анализаторе модели 943 с кварцевым проникающим зондом фирмы "Du Pont" (США). Измерения проводили в температурном диапазоне -150 ... +200°C со скоростью нагревания 10 град/мин.

Деформационно-прочностные характеристики наполненных гелей СВМПЭ и материалов на их основе измеряли на универсальной разрывной машине "Instron", снабженной термокамерой, и позволяющей проводить измерения в диапазоне 20–200°C, при скоростях деформирования от 10 до 1000 мм/мин. Использовали образцы наполненных гелей в виде цилиндрических стержней диаметром 1–2 мм.

Для получения материалов на основе СВМПЭ через гель-состояние наполненные гели экстрагировали более летучим растворителем (серный эфир) с последующим осушением в вакууме при 60°C в течение 24 ч.

Плотность р наполненных гелей и композиционных материалов на основе СВМПЭ определяли методом гидростатического взвешивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований в качестве растворителей были выбраны СВМПЭ тетралин и парафиновое масло, как представляющие наибольший интерес при его переработке методом гель-формования [1, 11, 12].

Принцип гель-формования из растворов сверхвысокомолекулярного ПЭ основан на том, что в результате переохлаждения наступает разделение системы на фазы и образуется гель СВМПЭ.

На рис. 1 представлены диаграммы состояния для систем СВМПЭ-парафиновое масло и СВМПЭ-тетралин, которые отвечают кристаллическому типу разделения системы на фазы [10]. На диаграммах линия ликвидуса отражает понижение температуры плавления кристаллов ПЭ по мере увеличения содержания растворителя. Интенсивность понижения температуры плавления зависит от термодинамического качества растворителя [10]. Из данной пары растворителей большей активностью по отношению к СВМПЭ обладает тетралин.

При структурообразовании в рассматривающих системах существенную роль играет гетерогенность растворов полимера, изменяющаяся в зависимости от вида используемого растворителя. Так, в работе [13] отмечали, что система высокомолекулярный ПЭ-минеральное масло представляет собой эмульсию капель расплава полимера в растворителе и является гетерогенной со-

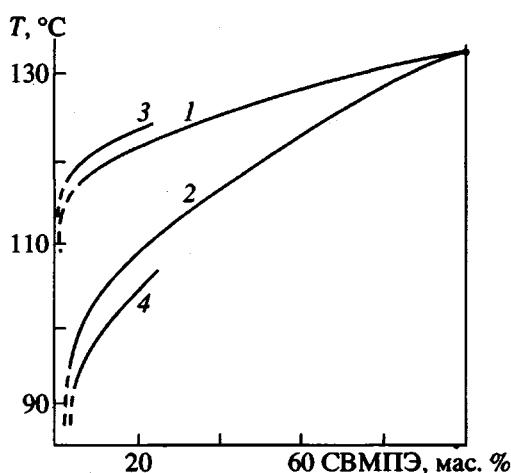


Рис. 1. Диаграммы состояния ненаполненных (1, 2) и наполненных систем (3, 4) при $\phi = 90$ об. %. 1, 3 – СВМПЭ–парафиновое масло; 2, 4 – СВМПЭ–тетралин.

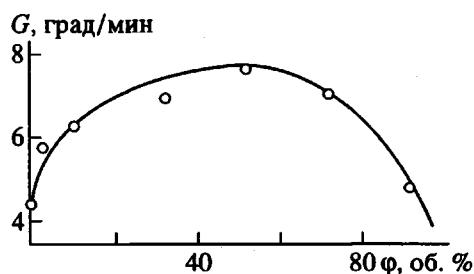


Рис. 2. Зависимость скорости кристаллизации G 5%-ного геля СВМПЭ в парафиновом масле от содержания наполнителя ϕ .

значительным объемом свободного растворителя.

Гелевые структуры, образующиеся при охлаждении растворов СВМПЭ, представляют собой системы, состоящие из макромолекулярной пространственной сетки набухшего полимера, спитой вследствие локальной кристаллизации полимера, и низкомолекулярной жидкости [1]. Однако вопрос о структуре рассматриваемых систем достаточно дискуссионен [1–4, 11, 12].

Следует отметить, что для исследуемых систем характерны синерезисные явления, связанные с возможным изменением степени равновесного набухания, а также с продолжающимся во времени процессом кристаллизации. Поэтому с целью уменьшения влияния описанных явлений на свойства систем, экспериментальные исследования проводили таким образом, чтобы интервал времени между приготовлением гелей и испытанием их свойств был не более 24 ч.

Прежде чем перейти к рассмотрению особенностей процессов структурообразования в наполненных растворах СВМПЭ, необходимо отметить,

что они в целом включают в себя коагуляционное структурообразование частиц наполнителя и структурообразование полимера, причем полимер влияет на контактное взаимодействие частиц наполнителя и тем самым на свойства образованной ими структуры, а частицы наполнителя – на структурообразование полимера [14, 15].

При структурообразовании в высоконаполненных растворах кристаллизующихся полимеров возникает комплексная минерально-полимерная структура, в которой контакты между частицами наполнителя образованы полимерными прослойками [16]. Такие структуры нетиксотропны, так как их деформация связана с необратимым разрушением контактов, образовавшихся при выделении кристаллической фазы полимера.

При малых степенях наполнения в растворах практически отсутствуют процессы структурообразования, связанные с взаимодействием частиц наполнителя друг с другом. Однако введение в растворы полимера наполнителя даже в малых количествах в ряде случаев [15] приводит к увеличению общей степени структурирования системы в результате взаимодействия полимера с частицами наполнителя. При этом частицы наполнителя могут играть роль дополнительных физических узлов уже существующей в растворах СВМПЭ структурной сетки макромолекул.

Анализируя изложенные выше закономерности структурообразования, можно предположить, что данный процесс в исследуемых наполненных растворах СВМПЭ в значительной степени будет определяться структурообразованием самого полимера в присутствии наполнителя.

Известно, что на процесс кристаллизации большое влияние оказывает взаимодействие на границе раздела фаз полимер–наполнитель и содержание твердой фазы (наполнителя) [17]. Наличие разрыхленных слоев с пониженной плотностью упаковки макромолекул и возрастание свободного объема приводят к увеличению подвижности макромолекул и скорости кристаллизации. Уменьшение молекулярной подвижности вследствие кинетических и стерических ограничений понижает скорость кристаллизации, ингибирует или полностью подавляет этот процесс [17].

Данные рис. 2 иллюстрируют изменение скорости кристаллизации при введении наполнителя в гелеобразную систему.

Однако введение такого наполнителя как карбонильное железо, обладающего высоким по сравнению с ПЭ значением коэффициента теплопроводности, приводит также к значительному изменению теплопроводности всей системы.

Вследствие этого могут измениться условия кристаллизации, а следовательно, тип и характер

Таблица 1. Температура, теплота плавления, степень кристалличности гелей СВМПЭ в парафиновом масле и в тетралине в зависимости от концентрации полимера и наполненных гелей СВМПЭ с различным содержанием наполнителя

<i>c</i> , мас. %	<i>T_{пл}</i> , °C	<i>ΔT</i>	<i>ΔH</i> , Дж/г	<i>α</i> , %	<i>φ</i> , об. %	<i>T_{пл}</i> , °C	<i>ΔT</i>	<i>ΔH</i> , Дж/г	<i>α</i> , %
ненаполненные гели					наполненные гели				
Парафиновое масло									
2.5	116.2	108.8–123.8	185.2	63.2	90 2.5 10 30 50 70 90	118.1 119.3 119.4 119.6 119.8 119.2 119.1	107.4–126.1 110.8–128.1 109.1–127.4 111.8–127.1 110.1–127.3 109.3–126.7 111.2–129.4	200.7 147.6 161.7 175.2 186.6 181.9 161.1	68.5 50.4 55.2 59.8 63.7 62.1 55.0
5.0	117.7	111.0–124.9	142.2	48.5					
8.0	118.5	110.2–126.0	132.1	45.1	90	120.1	112.2–130.0	155.8	53.2
10.0	119.3	110.5–126.3	133.3	45.5	90	120.9	111.6–132.0	152.4	52.0
15.0	120.5	111.3–127.1	121.6	41.5	90	121.9	112.1–132.5	148.8	50.8
Тетралин									
2.5	95.5	89.5–104.1	187.8	78.7	90	92.5	88.2–103.0	168.5	57.5
5.0	100.8	89.0–104.3	171.4	58.5	90	96.1	87.5–104.2	152.4	52.0
8.0	102.1	89.8–109.5	165.0	56.3	90	97.8	88.6–108.8	145.3	49.6
10.0	103.5	90.2–110.4	162.9	55.6	90	99.8	89.0–109.5	142.1	48.5
15.0	107.2	89.2–118.5	161.4	55.1	90	102.5	89.1–118.4	139.2	47.5

возникающих надмолекулярных структур и общая степень кристалличности полимера.

Термические характеристики дисперсно-наполненных гелей СВМПЭ в парафиновом масле и в тетралине представлены в табл. 1. При введении карбонильного железа в гели СВМПЭ в парафиновом масле (рис. 1, табл. 1) повышаются температура плавления и степень кристалличности гелей, что, очевидно, связано с образованием в присутствии наполнителя более совершенных морфологических структур.

Полученный результат может являться следствием одновременного действия двух изложенных выше факторов – изменения условий кристаллизации из-за увеличения теплопроводности системы и влияния наполнителя на процесс кристаллизации. В настоящий момент мы не имеем возможности разграничить влияние описанных явлений на процесс структурообразования и свойства исследуемых систем; это требует проведения дополнительного исследования.

Априори известно [15], что в менее термодинамически активном растворителе создаются более благоприятные условия для межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, для образования молекулярных агрегатов, имеющих плотную упаковку. В более активном растворителе по отношению к СВМПЭ (в нашем случае – тетралин), сильное взаимодействие развернутых

макромолекул с поверхностью наполнителя, ограничивая подвижность цепей полимера, приводит к иным условиям структурообразования в наполненном растворе. Следствием этого является формирование в граничных слоях менее совершенных надмолекулярных структур, обладающих более рыхлой упаковкой на поверхности наполнителя и соответственно характеризующихся более низкими значениями температур плавления и степеней кристалличности наполненных гелей (рис. 1, табл. 1).

Изменение условий структурообразования в наполненном растворе вызывает резкое снижение прочностных характеристик наполненных гелей СВМПЭ. Так, замена парафинового масла на тетралин сопровождается уменьшением прочности σ_p , модуля упругости E и относительного удлинения при разрыве ϵ наполненных гелей, а также переходом от пластического к хрупкому разрушению систем.

Введение частиц карбонильного железа в гели СВМПЭ вследствие взаимодействия полимера с поверхностью частиц наполнителя, приводит к ограничению подвижности полимерных цепей, и следовательно, к изменению спектра времен релаксации. Влияние наполнителя на релаксационные характеристики гелей СВМПЭ в парафиновом масле иллюстрирует табл. 2. В гелях СВМПЭ наблюдаются три температурные области релак-

Таблица 2. Релаксационные процессы в 5%-ных гелях СВМПЭ в парафиновом масле с различным содержанием наполнителя (по данным ТМА)

Φ , об. %	Температурный интервал $T_a - T_g$ (°C) релаксационных переходов			
	1	2	3	4
0*	-111.0	-55.9 ... -42.0	32.8-45.1	-
	-106.3			
0**	-105.5	-56.7 ... -24.4	28.7-45.5	-
	-99.4			
2.5	-100.4	-44.4 ... -21.6	25.4-42.2	-
	-92.7			
10	-94.4	-47.3 ... -16.2	32.8-45.1	-
	-89.4			
30	-97.3	-49.2 ... -26.2	31.4-55.8	-
	-92.0			
50	-104.8	-49.8 ... -23.4	34.9-56.2	-19.4-3.9
	-92.3			
70	-100.0	-48.1 ... -27.7	32.2-58.0	-17.7-6.9
	-92.4			
90	-112.1	-50.4 ... -28.8	35.0-68.1	-12.4-0
	-104.7			

* Исходный СВМПЭ.

** Ненаполненный 5%-ный гель СВМПЭ.

сации: при -110 ... -90, при -45 ... -25 и при +30 -65°C. Все три области характерны как для СВМПЭ (табл. 2), так и для ПЭ обычной ММ [18]. Первый низкотемпературный релаксационный переход (β -переход) связан с поворотным движением одного или двух мономерных звеньев с подстройкой участка цепи, прилегающего к оси вращения. Область релаксации в температурном интервале -50 ... -25°C связывают [18, 19] с температурой стеклования T_g в неупорядоченных областях ПЭ. Высокотемпературный переход в интервале 30-65°C обусловлен различным конформационным состоянием участков макромолекул между кристаллами [20]. Специфика данного релаксационного перехода связана с размораживанием сегментального движения в молекулярных элементах (проходные цепи, складки), движение в которых в значительной мере ограничено кристаллами. Представленные в табл. 2 данные иллюстрируют также изменение температуры стеклования гелей при введении наполнителя. С ростом степени наполнения температурный интервал релаксационного перехода 2, связанного с "размораживанием" сегментальной подвижности в полимерной матрице, смещается в область более высоких температур, что обусловлено, как уже было отмечено выше, ограничени-

ем подвижности макромолекулярных цепей вследствие взаимодействия их с поверхностью частиц наполнителя.

Наибольшее влияние наполнитель оказывает на подвижность макромолекул или их кинетических единиц в слоях полимера, граничащих с твердой поверхностью (табл. 2). При этом вклад граничных слоев в релаксационные свойства системы возрастает с увеличением содержания наполнителя.

На термограммах ТМА высоконаполненных гелей СВМПЭ наблюдается еще один релаксационный переход, который реализуется в интервале -18 ... 0°C (табл. 2). Изменение скорости сканирования по температуре не приводит к вырождению рассматриваемого перехода. Появление этого релаксационного перехода, очевидно, связано с реализацией сегментальной подвижности в граничных слоях полимера.

Реологические свойства исследуемых наполненных систем также в значительной степени определяются структурообразованием в наполненных растворах СВМПЭ.

Согласно мнению авторов работ [11, 12], даже разбавленные ненаполненные растворы СВМПЭ имеют густую сетку межмолекулярных зацеплений и являются в основном структурированными. Выше отмечено, что введение наполнителя способствует дополнительному структурированию в растворах СВМПЭ.

В условиях сдвигового течения структурирующихся систем при одних и тех же параметрах (температура, давление, напряжение) возможны качественно различные стационарные режимы потока: однородный и пространственно неоднородный. Какой из них реализуется на самом деле, зависит от условий структурообразования [21].

Структурная неоднородность проявляется в первую очередь в виде расслоения потока в поперечном направлении и неустановившемся характере течения. Это явление для растворов СВМПЭ начинает проявляться со скорости сдвига $\gamma = 95-105 \text{ с}^{-1}$ и наблюдается при течении как наполненных, так и ненаполненных растворов. На рис. 3 приведены экспериментальные кривые изменения давления на плунжере при продавливании раствора СВМПЭ через капиллярный вискозиметр (при постоянной скорости движения плунжера). Как видно, для растворов СВМПЭ структура образующейся струи в значительной степени определяется начальными условиями структурообразования.

На рис. 4 представлены напорно-расходные характеристики наполненных и ненаполненных 5% и 10%-ных растворов СВМПЭ в парафиновом масле. На кривых в диапазоне напряжений сдвига τ 0.001-0.4 МПа наблюдаются два ярко выраженных участка. Первый участок – ньютоновское те-

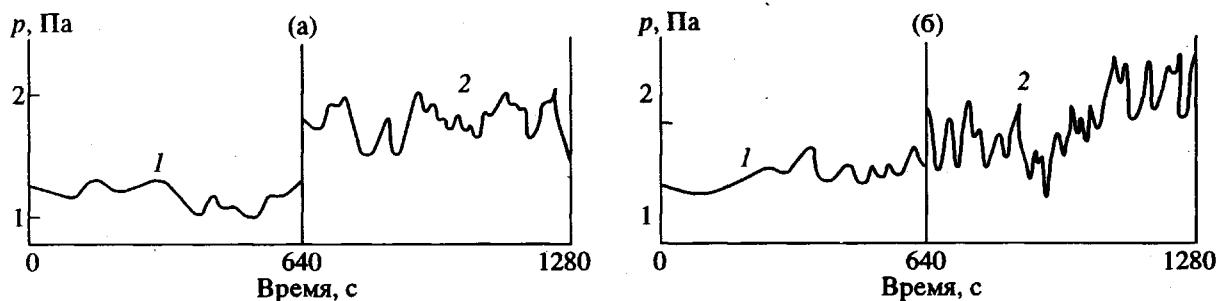


Рис. 3. Развитие режима течения во времени 5%-ного ненаполненного раствора СВМПЭ в парафиновом масле (а) и наполненного раствора СВМПЭ при $\phi = 50$ об. % (б). Скорость плунжера $v \times 10^5 = 2$ (1) и 5 м/с (2). $T = 150^\circ\text{C}$.

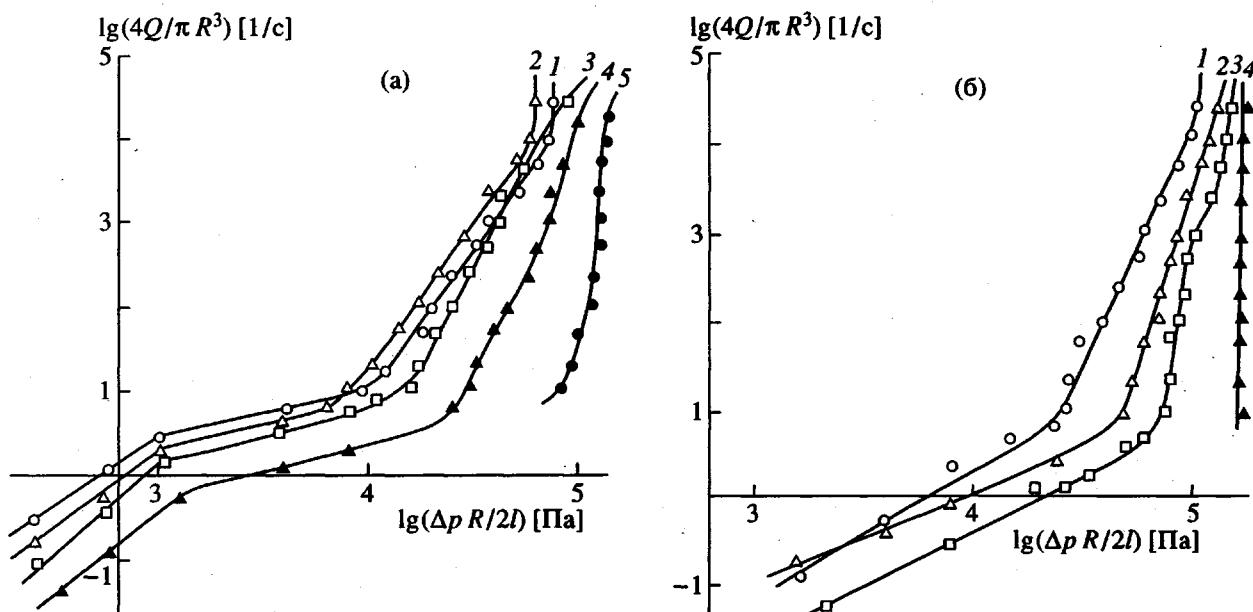


Рис. 4. Напорно-расходные характеристики 5% (а) и 10%-ного (б) растворов СВМПЭ в парафиновом масле. Содержание наполнителя 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 об. % (5). $T = 150^\circ\text{C}$, капилляр $l : d = 20 : 1$.

чение с постоянной вязкостью, для которого справедливо равенство $\lg \gamma = \lg \tau - \lg \eta$ и угловой коэффициент прямых $n = d \lg \gamma / d \lg \tau$ близок к единице (табл. 3). Рассматриваемый участок находится в области достаточно низких значений τ , поэтому в предположении незначительности входовых потерь по сравнению с общим приложенным давлением, были рассчитаны значения эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ растворов СВМПЭ (рис. 5). В рассматриваемой области напряжений сдвига напорно-расходная характеристика для растворов СВМПЭ с соотношением полимер : наполнитель = 10 : 90 не была построена, так как течение при $\tau = 0.25$ МПа прекращалось вследствие явления "запирания" канала. Подобное явление характерно для высоконаполненных композиций, когда образуется каркас из частиц наполнителя, через который продавливается полимер [22].

Второй участок на кривых (рис. 4) характеризуется резким увеличением объемных расходов в очень узком интервале изменения напряжений. Этот эффект феноменологически подобен явлению "срывы" потока, подробно изученному для гибкоцепных полимеров [22]. Очевидно, данный участок характеризуется значительными структурными перестройками в материале (так называемая структурная ветвь), связанными с разрушением структуры, существующей в наполненных растворах СВМПЭ.

В области низких напряжений сдвига (менее 0.001 МПа) на представленных на рис. 4 кривых наблюдается еще один участок, причем вязкость исследуемых систем резко возрастает (рис. 5).

Как было отмечено выше, для наполненных систем СВМПЭ в парафиновом масле характерно явление синерезиса. Поэтому при значительных временах действия нагрузки (низких напряжени-

Таблица 3. Угловые коэффициенты прямых n , представленных на рис. 5

c , мас. %	ϕ , об. %	n
5	0	0.82
10	0	0.96
5	30	0.89
10	30	1.07
5	50	0.83
10	50	1.03
5	70	0.87
10	70	-

ях сдвига) — сначала через капилляр выходит растворитель, а затем раствор, концентрация полимера в котором уже значительно выше исходной. Дальнейшее понижение напряжения сдвига приводит к тому, что течение растворов СВМПЭ со временем прекращается. Наблюдаемое явление, на наш взгляд, объясняется происходящим в исследуемых системах процессом застудневания, характеризующимся резким возрастанием вязкости систем.

Большой интерес представляет изучение зависимости вязкости системы от содержания наполнителя. На рис. 6 показана зависимость эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ раствора СВМПЭ в парафиновом масле (5 мас. %) от содержания ϕ порошка карбонильного железа.

Введение в растворы СВМПЭ карбонильного железа существенно понижает молекулярную подвижность, а, следовательно, вызывает увеличение вязкости.

Влияние вязкости растворов СВМПЭ. При высоких степенях наполнения (выше 50 об. %) реологические свойства исследуемых систем в значительной степени определяются структурообразованием в растворах частиц наполнителя. Образование в растворе СВМПЭ пространственной структуры из частиц наполнителя сопровождается резким ростом вязкости наполненной системы (рис. 6).

Представляет интерес сравнение экспериментально полученной зависимости вязкости наполненного раствора СВМПЭ с известными теоретическими соотношениями, описывающими зависимость вязкости расплавов полимеров от содержания наполнителя.

Влияние дисперсных наполнителей на вязкость расплавов полимеров в ньютоновском режиме течения хорошо описывается формулами Эйнштейна и Чонга [23]. Для сравнения на рис. 6 приведены зависимости эффективной вязкости ($\eta_{\text{эфф}}$) 5%-ного раствора СВМПЭ от объемного содержания наполнителя, рассчитанные по формулам Чонга и Эйнштейна. Видно, что вязкость раствора СВМПЭ с ростом степени наполнения изменяется более интенсивно, чем зависимости, рассчитанные по теоретическим соотношениям. Необходимо также уточнить, что представленные теоретические зависимости хорошо работают для наполненных расплавов полимеров обычной ММ, а мы имеем дело с наполненными растворами высокомолекулярного полимера.

Наибольший научный и практический интерес представляет более подробное исследование физико-механических свойств высоконаполненных гелей СВМПЭ, целью которого является создание с использованием гель-технологии наполнен-

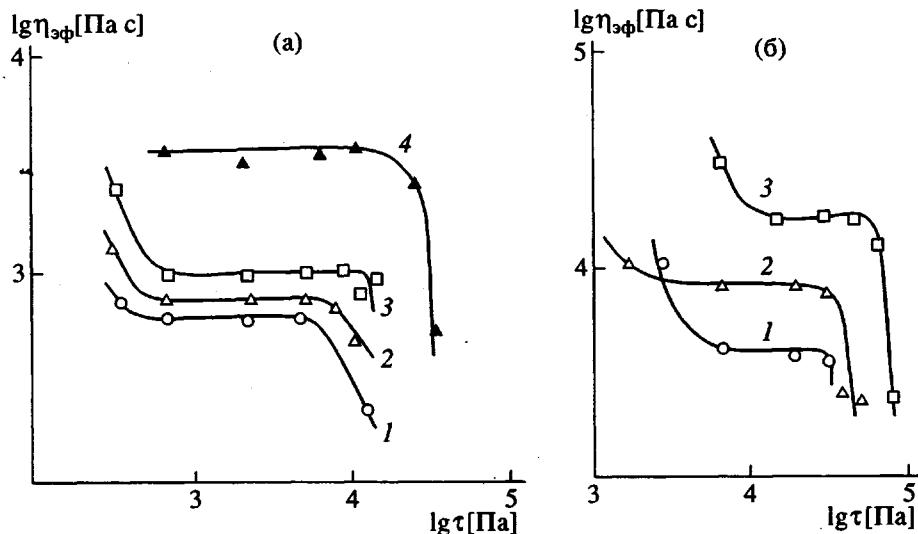


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига 5% (а) и 10%-ного (б) растворов СВМПЭ в парафиновом масле с содержанием наполнителя 0 (1), 30 (2), 50 (3) и 70 об. % (4). $T = 150^\circ\text{C}$, капилляр $l : d = 20 : 1$.

Таблица 4. Физико-химические свойства высоконаполненных волокнистых материалов на основе СВМПЭ

Материал	$\lambda, \%$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$E, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$
Исходный гель СВМПЭ ($\phi = 90\%$)	—	119.1	55.0	0.75	3.5	200	4.3
Наполненный ксерогель ($\phi = 90\%$)	—	131.5	59.6	1.2	9.0	45.0	7.1
Ксерогельное волокно	500	132.5	61.0	16.0	75.0	42.0	—
	1200	135.0	67.0	24.0	170.0	25.0	—
	1800	138.6	78.1	42.5	380.0	21.0	7.5

ных материалов на основе СВМПЭ с высоким содержанием наполнителя (до 90 об. %), что позволяет максимально реализовать специфические свойства вводимых наполнителей и уникальные физико-механические характеристики полимера.

Результаты проведенного исследования показывают, что для получения высоконаполненных материалов на основе СВМПЭ наиболее эффективно использование менее активных растворителей по отношению к полимеру. В нашем случае таким растворителем является парафиновое масло.

С учетом отмеченного для дальнейших исследований был выбран 5%-ный гель СВМПЭ в парафиновом масле с содержанием наполнителя 90 об. % по отношению к полимеру.

Исследование деформационно-прочностных свойств геля показало, что система обладает хорошей деформируемостью и способностью к вытягиванию при повышенных температурах, что обуславливает эффективность деформационного упрочнения материала.

С этой целью в лабораторных условиях был смоделирован процесс получения из исследуемого геля высоконаполненных волокон на основе СВМПЭ. Получение таких волокон возможно только при ориентационном деформировании исходного наполненного геля с растворителем, а не ксерогеля, как это осуществляется в процессе гель-формования ненаполненных волокон из СВМПЭ [1, 3, 11].

Свойства исследуемого наполненного геля СВМПЭ в парафиновом масле значительно отличаются от свойств наполненной системы после удаления из нее растворителя (ксерогеля) (табл. 4).

Взаимодействуя с полимером, растворитель понижает $T_{\text{пл}}$ (рис. 1) кристаллов СВМПЭ, что определяет высокую степень набухания системы и возможность глубоких структурных перестроек в процессах рекристаллизации при удалении растворителя. Поэтому деформирование наполненного ксерогеля характеризуется резким возрастанием сопротивления деформации по сравнению с гелеобразной системой, что приводит к преждевременному обрыву наполненных волокон в процессе ориентационной вытяжки.

В табл. 4 представлены также физико-химические свойства ксерогельных волокон, полученных при оптимальных условиях ориентационной вытяжки исходного наполненного геля СВМПЭ в зависимости от достигаемой степени вытяжки λ .

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в процессе одноосной ориентационной вытяжки геля СВМПЭ исходная структура геля трансформируется в высокоориентированную волокнистую (фибрillлярную) структуру, обладающую высокой степенью упорядоченности и повышенными прочностными характеристиками.

На основании проведенного исследования свойств наполненных гелей СВМПЭ разработан подход к созданию методом гель-формования многофункциональных композиционных материалов на основе СВМПЭ. Показана возможность получения композиционных материалов с содержанием наполнителя до 90 об. %.

Получены опытные образцы наполненных волокон, содержащие 90 об. % наполнителя и имеющие прочность выше 40 МПа (модуль упругости

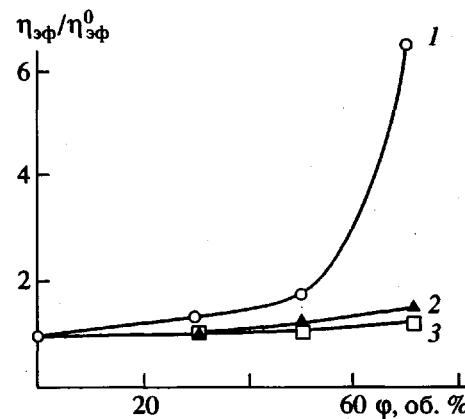


Рис. 6. Зависимости эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ 5%-ного раствора СВМПЭ в парафиновом масле от содержания наполнителя ϕ : 1 – получена экспериментально при $t = 0.003 \text{ МПа}$, $\gamma = 6.3 \text{ с}^{-1}$; 2 – рассчитана по формуле Чонга; 3 – рассчитана по формуле Эйнштейна, где $\eta_{\text{эфф}}^0 = 501 \text{ Па с}$ – эффективная вязкость ненаполненного 5%-ного раствора СВМПЭ в парафиновом масле.

350–400 МПа). Материалы на основе полученных волокон (ткани, сетки) способны эффективно поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот за счет высокой степени наполнения волокон [5, 6].

Авторы выражают искреннюю признательность Л.З. Роговиной и А.Н. Каменскому за плодотворное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митченко Ю.И., Кузуб В.И., Дьячков А.Н., Руднева Л.Д., Циперман Р.Ф., Чеголя А.С. // Обзорная информация. Серия Синтетические волокна. М.: НИИТЭХим, 1988. Вып. 1. С. 33.
2. Smith P., Lemstra P. // J. Macromol. Chem., Short Commun. 1979. V. 180. № 6. P. 29.
3. Pennings A. // J. Macromol. Chem., Suppl. 1979. V. 2. P. 99.
4. Takahashi A., Nakamura T., Kagawa I. // Polym. J. 1972. № 3. P. 207.
5. Оберемок О.А., Кербер М.Л., Пономарев И.Н., Лапшова О.А. // Тез. докл. науч.-техн. конф. "Прогрессивные полимерные материалы: технология их переработки и применение". Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1994. С. 10.
6. Пономарев И.Н., Пономаренко А.Т., Кербер М.Л., Гриненко Е.С., Лапшова О.А. // Тез. докл. науч.-техн. конф. "Новые материалы и технологии машиностроения". М.: Изд-во Московского авиационного технологического ун-та, 1993. С. 56.
7. Оберемок О.А., Кербер М.Л., Пономарев И.Н., Гриненко Е.С., Лапшова О.А. М., 1994. 20 с. – Деп. в ВИНТИИ 27.06.94, № 15–84.
8. Won Ho Jo, Ick Hwan Kwon, Chang Seoul // J. Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 22. P. 1569.
9. Jeziorny A. // Polymer. 1978. V. 19. P. 1142.
10. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
11. Smith P., Lemstra P.J. // Colloid. Polym. Sci. 1980. V. 258. № 7. P. 891.
12. Lemstra P.J., Kirschbaum R. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1372.
13. Митченко Ю.И., Дьячков А.Н., Грибанов С.А., Руднева Л.Д. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 107.
14. Яхнин Е.Д. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1972.
15. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
16. Яхнин Е.Д. Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1970.
17. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Основы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1986.
18. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
19. Егоров Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
20. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясниковая Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
21. Столин А.Н., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 902.
22. Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
23. Барштейн Г.Н., Сабсай О.Ю. // Обзорная информация. Серия Переработка пластмасс. М.: НИИТЭХим, 1988. Вып. 6. С. 43.

Physicochemical Properties of the Filled Gels of Ultra-High-Molecular-Mass Polyethylene

M. L. Kerber*, I. N. Ponomarev*, O. A. Lapshova*, E. S. Grinenko*,
O. Yu. Sabsai**, M. B. Dubinskii**, and I. V. Burtseva***

* Mendeleev University of Chemical Engineering
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

** PLASTIK Research and Production Association
Berezhkovskaya nab. 20, Moscow, 121059 Russia

*** Central Institute of Film Materials and Artificial Leather
ul. Bakhrushina 11, Moscow, 113184 Russia

Abstract—A comparative study of the physicochemical properties of the dispersion-filled gels of ultra-high-molecular-mass polyethylene and unfilled gels was carried out. The properties of the filled gels of ultra-high-molecular-mass PE and the related composite materials were shown to be controlled by the concentrations of the filler and the polymer in gels as well as by the type of solvent. Using gel forming, composite materials based on ultra-high-molecular-mass PE and containing 90 vol % of filler were obtained.