

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ-ЭЛАСТИЧНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

© 2001 г. О. А. Серенко, В. С. Авинкин, М. Ю. Вдовин, А. Н. Крючков

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Принята в печать 28.06.2000 г.

Исследованы композиции ПЭНП-эластичный наполнитель, модифицированные сополимером этилена с винилацетатом или ПП. Показано, что модифицирующее влияние сополимера этилена с винилацетатом на свойства резинопластов, приводящее к росту деформационных характеристик материала, вызвано увеличением адгезионной прочности на границе матрица-резиновый порошок. Свойства полимерной матрицы, измененные компатибилизатором, не оказывают существенного влияния на формирование свойств композиции.

Разработка композиционных материалов на основе полиолефинов и резинового порошка, полученного измельчением изношенных амортизованных шин (резинопластов), – одно из перспективных направлений практического применения указанных порошков. Важным фактором, влияющим на механические свойства композиционных материалов, является взаимодействие на границе раздела фаз матрица–наполнитель, которое характеризуется величиной адгезионной прочности. В процессе получения резиновой крошки происходит окисление ее поверхности [1, 2]. Наличие кислородсодержащих окисных групп на поверхности частиц порошка ухудшает адгезионное взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем. Также необходимо учитывать, что основной компонент амортизованных шин – изопреновый каучук, который плохо совместим с полиолефиновой матрицей материала [3].

Значительного увеличения прочности между полимером и наполнителем можно добиться, пришивая на поверхности наполнителя функциональные группы, которые смогли бы обеспечить химическое или физическое взаимодействие с полимерной матрицей, либо вводя активные группы непосредственно в полимер [3]. Адгезионное взаимодействие между компонентами композиционного материала можно повысить введением в смесь различных компатибилизаторов [3, 4].

В качестве компатибилизатора для резинопластов разумно использовать сополимер, содержащий олефиновые и полярные группы, например сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА). Влияние СЭВА на свойства резинопластов не может ограничиться только функцией компатибилизатора, поскольку при исследовании систем полиолефин–СЭВА было установлено, что в диапазоне составов до 30 мас. % сополимера последний оказывает модифицирующее воздействие на полимер матрицы, существенно изменения ее деформационные свойства [5].

Цель настоящей работы – исследование влияния СЭВА на деформационно-прочностные свойства материала на основе ПЭНП и порошка измельченной вулканизированной резины, определение вклада деформационных свойств модифицированной сополимером полиолефиновой матрицы в формирование механических характеристик резинопласта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиций использовали ПЭНП марки 16830-070. В качестве наполнителя применяли резиновый порошок, полученный валковым способом измельчения изношенных шин. Модификация ПЭНП проводили сополимером этилена с винилацетатом (сэвилен марки 11306-075) или ПП ГОСТ 26996-86. Концент-

Деформационно-прочностные свойства модифицированного ПЭНП и резинопластов на его основе

Содержание модификатора*, %		Содержание наполнителя, %	E , МПа	σ_b , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
сэвилен	ПП					
—	—	—	80 ± 5	10.5 ± 0.5	13 ± 2	500 ± 60
5	—	—	75 ± 5	9.0 ± 0.5	11 ± 1	360 ± 20
10	—	—	68 ± 3	7.6 ± 0.5	10 ± 1	430 ± 30
20	—	—	62 ± 3	7.3 ± 0.5	8 ± 1	500 ± 40
—	—	50	28 ± 2	—	4.1 ± 0.5	54 ± 7
5	—	50	30 ± 2	—	6.5 ± 0.5	165 ± 5
10	—	50	30 ± 2	—	7.2 ± 0.5	130 ± 5
20	—	50	30 ± 2	—	6.3 ± 0.5	115 ± 5
—	5	—	81 ± 5	8.9 ± 0.5	11 ± 1	380 ± 20
—	—	40	43 ± 5	—	5.6 ± 0.5	65 ± 5
—	5	40	42 ± 5	—	5.3 ± 0.5	57 ± 8

*Концентрация модификатора в полимерной матрице материала.

рация ПП в объеме ПЭНП составляла 5 мас.%; сэвилена – 2.5–10 мас.%. Смеси ПЭНП–СЭВА, ПЭНП–ПП и резинопласти на их основе с содержанием резиновой крошки 40 и 50 мас. % получали на одношнековом лабораторном экструдере с диаметром шнека 32 мм и отношении длины шнека к диаметру $(L/d) = 12$, имеющим три зоны обогрева. Температура в зонах обогрева составляла 160, 170 и 40°C. Камера смешения состояла из концентрических цилиндров длиной 120 мм, зазор 1 мм; внутренний цилиндр является продолжением ротора.

Образцы для испытаний деформационно-прочностных свойств готовили прессованием при 170°C в течение 10 мин при давлении 10 МПа с последующим охлаждением под этим давлением до 25°C в течение 10 мин. Из полученных пластин толщиной 2 мм вырубали двусторонние лопатки с размерами рабочей части 5 × 35 мм. Испытания проводили на динамометрической установке 2038Р-005. Скорость деформирования 20 мм/мин.

Микроскопическое изучение процесса растяжения образцов материалов толщиной 0.4 мм и содержанием 1 мас. % резинового порошка выполняли при помощи ручного механического устройства, позволяющего растягивать образец до

определенной степени деформации непосредственно под объективом микроскопа. Исследования проводили в отраженном свете на лабораторном микроскопе МБС-9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены величины модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве ПЭНП и смесей ПЭНП–СЭВА. Видно, что введение сополимера в ПЭНП приводит к изменению модуля упругости композиции. Деформационные свойства уменьшаются при введении 5 мас. % полимерной добавки. В случае содержания сополимера 20 мас. % деформационные свойства ПЭНП и композиции ПЭНП–СЭВА практически одинаковы.

При исследовании фазовой структуры системы ПЭНП–СЭВА [5] было высказано предположение, что при охлаждении композиции ПЭНП–5 мас. % СЭВА последний аморфизован и распределен в аморфной фазе ПЭНП. При исследовании вязкостных свойств смеси ПЭНП–СЭВА было установлено, что при содержании сополимера 5 мас. % компоненты этой смеси термодинамически совместимы. При дальнейшем увеличении содержания сополимера этилена с винилацетатом в

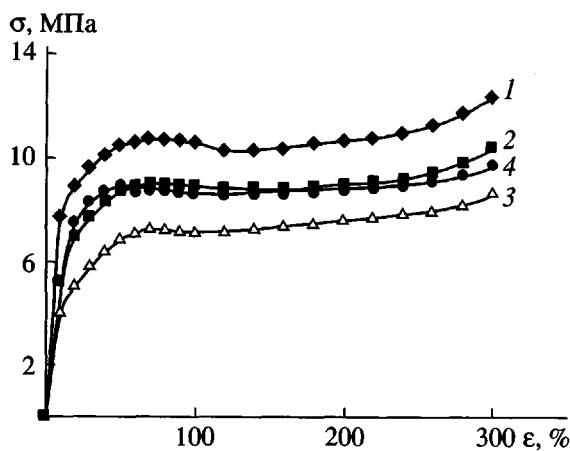


Рис. 1. Фрагмент диаграммы растяжения ПЭНП (1), смеси ПЭНП + 5 мас. % сэвилена (2), ПЭНП + + 20 мас. % сэвилена (3) и ПЭНП + 5 мас. % ПП (4).

ПЭНП до 20 мас. % система не подвергается полному фазовому разделению с образованием кристаллических фаз ПЭНП и сополимера при понижении температуры [5]. Скорее всего, можно говорить об областях с преобладанием одного из компонентов. Кроме того, возможно взаимное проникновение ингредиентов в аморфные области и, следовательно, образование более рыхлой упаковки макромолекул по сравнению с отдельными компонентами смеси [5].

Предположения, выдвинутые в работе [5], подтверждают проведенные нами исследования деформационно-прочностных свойств композиции ПЭНП-СЭВА. На рис. 1 представлены диаграммы растяжения ПЭНП и смеси ПЭНП-СЭВА. Видно, что введение полимерной добавки приводит к изменению вида диаграммы растяжения смеси. Образование шейки при деформировании образца, модифицированного ПЭНП, слабо выражено. Наблюдается понижение напряжения вынужденной высокоэластичности, расширение диапазона развития пластических деформаций по сравнению с исходным ПЭНП. Вид диаграммы растяжения образца, содержащего 5 мас. % СЭВА, аналогичен диаграмме, относящейся к образцу, содержащему 20 мас. % добавки.

Согласно механизму образования шейки в кристаллических полимерах [6], расширение диапазона развития пластических деформаций и понижение величины напряжения вынужденной высокоэластичности свидетельствуют об ускорении релаксационных процессов в объеме образца и облегчении

перестройки надмолекулярных структур полимерной матрицы при наложении растягивающих нагрузок. Можно заключить, что модифицирующее влияние СЭВА на ПЭНП заключается в разрыхлении аморфной фазы последнего.

В таблице приведены также величины модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве резинопластов, полученных на основе ПЭНП и смесей ПЭНП-СЭВА. Введение полимерной добавки в резинопласт способствует улучшению разрывных характеристик материала: относительное удлинение при разрыве композиции, содержащей 5 мас. % СЭВА, увеличивается в 3 раза, при этом модуль упругости практически не изменяется. Дальнейшее повышение содержания СЭВА приводит к уменьшению величины относительного удлинения при разрыве, но остается большим по сравнению с резинопластом на основе немодифицированного ПЭНП. Вероятно, модифицирующее действие указанной добавки определяется, во-первых, увеличением адгезионного взаимодействия на границе матрица-наполнитель; во-вторых, изменением свойств самой полимерной матрицы. Проанализируем вклад каждого фактора в формирование свойств резинопласта, модифицированного сополимером этилена с винилацетатом.

Рассмотрим свойства резинопласта на основе смешанной полимерной матрицы, аморфная фаза которой также будет иметь более рыхлую структуру по сравнению с ПЭНП (меньшее значение предела вынужденной высокоэластичности), при этом адгезионное взаимодействие на границе матрица-резиновый порошок будет оставаться практически таким же, как и в композиции ПЭНП-резиновый порошок. Смесь ПЭНП-5 мас. % ПП, удовлетворяет выдвинутым требованиям. Согласно работе [7], при охлаждении смеси ПЭНП-ПП последний, находясь в ПЭНП в количестве до 5 мас. % включительно, не кристаллизуется и находится в аморфном состоянии. На рис.1 приведена диаграмма растяжения образца данной смеси. Она аналогична по виду диаграмме растяжения образца смеси ПЭНП-5 мас. % СЭВА. Вводимая полиолефиновая добавка не может существенно изменить адгезионное взаимодействие на границе матрица-резиновый порошок, и при рассмотрении деформационно-прочностных свойств резинопластов на основе смеси ПЭНП-5 мас. % ПП можно исключить фактор адгезионного взаимодействия.

В таблице приведены величины модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве резинопласта, модифицированного ПП, и смеси ПЭНП-ПП. Сравнивая эти значения

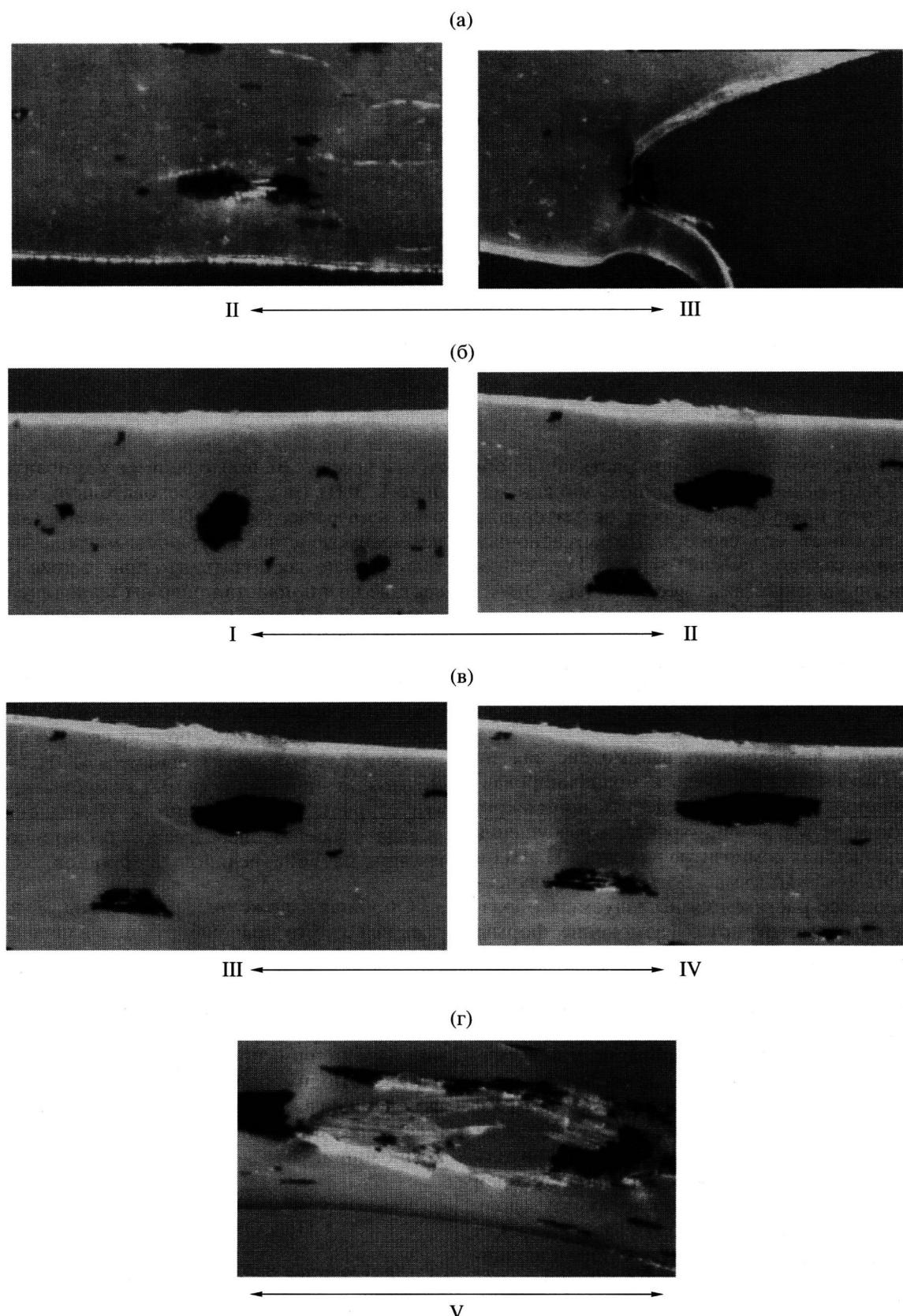


Рис. 2. Оптические микрофотографии деформирования образцов резинопластов, содержащих 1 мас. % резинового порошка и полученных на основе ПЭНП (а), смеси ПЭНП–5 мас. % СЭВА (б–г) и ПЭНП–5 мас. % ПП (д). Относительное удлинение образца 0 (I), 60 (II), 80 (III), 120 (IV) и 140% (V). Стрелками указано направление растяжения.

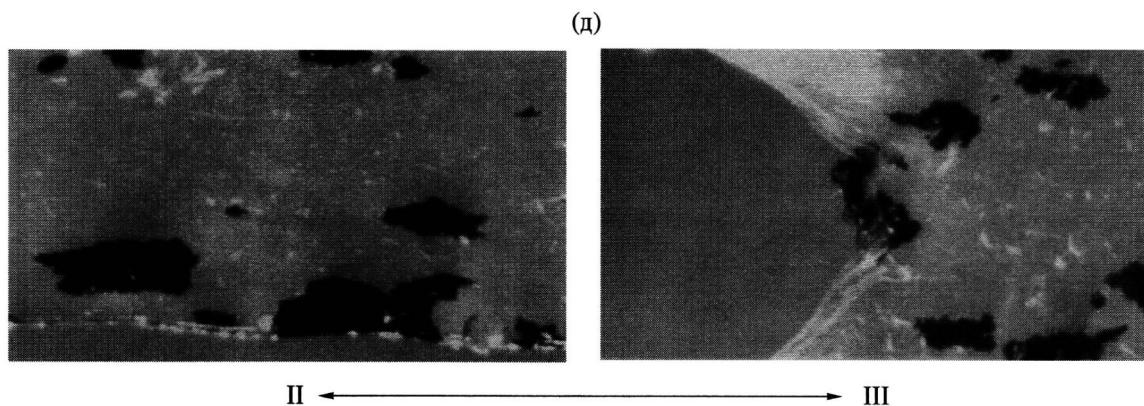


Рис. 2. Окончание.

с величинами, полученными при растяжении образца ПЭНП–резиновый порошок, можно заключить, что присутствие в составе материала ПП не изменяет его свойств. Деформационно-прочностные свойства смеси ПЭНП–ПП практически аналогичны свойствам смеси ПЭНП–СЭВА.

Таким образом, свойства полимерной матрицы, измененные введенной полимерной добавкой, не оказывают значительного влияния на деформационные свойства резинопластика.

Изменение адгезионного взаимодействия на границе матрица–наполнитель в модифицированном резинопластике можно определить при микроскопическом исследовании характера разрушения низконаполненных композитов на основе ПЭНП и смеси ПЭНП–СЭВА (5 мас. %). Снимки, полученные в процессе растяжения исследуемых образцов (рис. 2), демонстрируют изменение формы частицы наполнителя при одноосной деформации материала. В случае композиции на основе немодифицированного ПЭНП (рис. 2а) наряду с деформированием матрицы (до 60% относительного удлинения) наблюдается деформирование и эластичного наполнителя. Разрыв образца происходит при относительном удлинении 80%, причем разрушается матрица композиции. В случае смеси ПЭНП–СЭВА–резиновый порошок наполнитель бездефектно деформируется до больших степеней деформации, принимая вытянутую форму вдоль оси растяжения (рис. 2б). Образование дефекта происходит в результате разрыва частицы наполнителя. Такой характер разрушения композиции по-лиолефин–эластичный наполнитель свойствен системам с хорошим адгезионным взаимодействием на межфазной границе матрица–наполнитель [8]. Характер деформирования и разрушения образца на основе смеси ПЭНП–ПП полностью анало-

гичны процессам, проходящим в композите на основе ПЭНП (рис. 2в). Следовательно, как было отмечено выше, добавка ПП не изменяет адгезионное взаимодействие на границе матрица–наполнитель. Можно заключить, что присутствие СЭВА в составе резинопластика приводит к увеличению адгезионной прочности на границе матрица–резиновый порошок.

Понижение компатабилизирующей способности СЭВА при концентрациях его в ПЭНП больше 5 мас. % (таблица), вероятно, связано с особенностями фазовой структуры смеси ПЭНП–СЭВА. Возможно, включение СЭВА в кристаллическую структуру ПЭНП приведет к уменьшению его вклада в увеличение адгезионной прочности на границе матрица–резиновый порошок.

Обобщая изложенные результаты, можно сделать вывод, что модифицирующее влияние СЭВА на свойства резинопластиков, приводящее к росту деформационных характеристик материала, вызвано увеличением адгезионной прочности на границе матрица–резиновый порошок. Повышение адгезионной прочности связано с ростом полярности полимерной матрицы. Свойства ПЭНП, измененные введенным компатабилизатором, существенно не влияют на формирование свойств композиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздовский В.Ф. // Каучук и резина. 1993. № 1. С. 36.
2. Соловьев Е.М. // Каучук и резина. 1994. № 4. С. 36.
3. Пол Д., Ньюмен С.М. Полимерные смеси. М.: Мир, 1984. Т. 2.

4. Rajalingam P., Baker W.E. // Rubber Chem. Technol. 1992. V. 65. № 5. P. 908.
5. Табачник Л.Б., Вайнштейн А.Б., Карливан В.П. // Пласт. массы. 1977. № 12. С. 24.
6. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
7. Вонгдара Б., Симонов-Емельянов И.Д., Кулез-нев В.Н., Зубов П.И. // Пласт. массы. 1982. № 11. С. 24.
8. Титов Д.Л., Першин С.А., Кнуянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.

Influence of an Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer on the Strain Properties of a Low-Density Polyethylene–Elastic Filler Composition

O. A. Serenko, V. S. Avinkin, M. Yu. Vdovin, and A. N. Kryuchkov

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—LDPE–elastic filler compositions modified with an ethylene copolymer with vinyl acetate or PP were studied. It was shown that the modifying action of the ethylene–vinyl acetate copolymer on the properties of a rubber/plastic resulting in the enhancement of the strain characteristics of the material is due to increasing the adhesive strength at the matrix–powdered rubber interface. The properties of the polymeric matrix altered by the compatibilizing agent do not have a substantial effect on the formation of the properties of the composition.