

УДК 541(64+183):539.2

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ОБРАБОТАННЫМ ШУНГИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ¹

© 2005 г. Ю. А. Горбаткина*, В. А. Тимофеева*, Т. С. Зархина*, А. Б. Соловьева*,
Н. Ф. Кедрина*, Н. Н. Рожкова**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук
185610 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

Поступила в редакцию 08.12.2004 г.

Принята в печать 16.05.2005 г.

Исследовано влияние способов обработки поверхности частиц шунгитового наполнителя со средним размером частиц 4 мкм на свойства наполненного им ПП. Вводя в ПП необработанный шунгитовый наполнитель, можно увеличить адгезионную прочность в соединениях со стальной проволокой на 22–27%. При озонировании частиц шунгитового наполнителя и удалении с их поверхности органических веществ рост адгезионной прочности достигает 45–50%. При этом зависимость адгезионной прочности от концентрации описывается кривыми с максимумом при 2.5–5.0 мас. %. Введение в ПП термообработанного (при 800°C) и покрытого стеариновой кислотой шунгитового наполнителя ведет к падению адгезионной прочности. Высказано предположение, что неожиданный характер концентрационных зависимостей адгезионной прочности определяется упаковкой молекул ПП в приграничных с волокном слоях и дефектностью границы раздела волокно–адгезив, которые в свою очередь зависят от способа обработки частиц шунгитового наполнителя.

ВВЕДЕНИЕ

Использование природных минеральных наполнителей позволяет получать новые полимерные материалы со специальными свойствами и экономить полимерное сырье. В работах [1–7] показано, что в качестве одного из таких наполнителей с успехом может использоваться природный минерал шунгит. Его получают путем механического измельчения шунгитовых горных пород. Он представляет собой минерал сложного состава, основные компоненты которого – некристаллический углерод с метастабильной структурой, алюмосиликаты и кварц, а также небольшие количества оксидов металлов. Содержание углерода в шунгитах различных разновидностей колеблется от 2.5 до 98 мас. %.

В работах [1, 3–5] было исследовано, как влияет шунгитовый наполнитель на морфологию и физико-механические свойства наполняемого им

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33059).

E-mail: viva@chph.ras.ru (Горбаткина Юлия Аркадьевна).

ПП. Оказалось, что частицы этого наполнителя обладают нуклеирующей активностью, повышая как скорость кристаллизации, так и степень кристалличности ПП. Было установлено, что наполнение вызывает существенный рост модуля упругости E : при концентрации $c = 50$ мас. % значения E увеличиваются в 3 раза относительно модуля упругости ненаполненного ПП; при этом механические свойства материала слабо зависят от типа шунгитового наполнителя. Напротив, изменяя тип наполнителя и соответственно содержание углерода, можно в широких пределахарьировать электрические характеристики и теплопроводность композиций. В частности, на основе ПП и шунгитового наполнителя с высоким содержанием углерода можно получить материалы с электропроводящими свойствами и полимерные экранирующие покрытия. Но особенно неожиданные результаты были получены при исследовании адгезионных свойств наполненного ПП [1]. Было обнаружено, что шунгитовый наполнитель может увеличить прочность сцепления ПП со стальной проволокой, что весьма существенно, поскольку обычно очень трудно обеспечить достаточно вы-

сокую прочность адгезионных соединений полиолефинов с поверхностью металла.

Оказалось [1], что зависимость адгезионной прочности τ от концентрации наполнителя c для всех изученных типов шунгита с различным содержанием углерода описывается кривой с максимумом, причем величина максимума и концентрация, при которой достигается максимум, зависят от типа вводимого шунгитового наполнителя. При $c \geq 40-60$ мас. % адгезионная прочность всех исследованных систем падала практически до нуля. Такое падение – явление ожидаемое. Действительно, сцепление частиц шунгитового наполнителя (и обработанного, и необработанного) со стальной проволокой практически равно нулю. Поэтому, если при контакте композиции ПП–шунгитовый наполнитель со стальной проволокой происходит непосредственное соприкосновение частиц наполнителя и проволоки, то адгезионная прочность может только снижаться, так как при этом уменьшается фактическая площадь контакта между адгезивом и субстратом. Кроме того, в местах касания возможна концентрация напряжений и формирование ответственных за разрушение дефектов. Это также ведет к падению межфазной прочности. Действие указанных факторов, по всей вероятности, и определяет вид кривых $\tau-c$ при больших степенях наполнения. Если причины, определяющие падение τ при $c \geq 40-60$ мас. %, понятны, то вопрос о том, с чем связан неожиданный рост адгезионной прочности при относительно небольших степенях наполнения, оставался открытым.

Частицы шунгита обладают мозаичной структурой поверхности с чередующимися минеральными и углеродными участками, что позволяет рассматривать его как комбинированный наполнитель [2]. Такая уникальная структура поверхности открывает возможности для ее модификации, приводящего к изменению свойств поверхности частиц наполнителя, характера взаимодействия на границе раздела, структуры граничного слоя полимер–наполнитель, а значит, и свойств композиции. Естественно возникает вопрос: нельзя ли использовать обработку поверхности частиц шунгитового наполнителя для дополнительного улучшения свойств наполненных им полиолефинов, в частности – ПП? Исследованию физико-химических процессов, происходящих в ПП при наполнении его обработанным

шунгитовым наполнителем, и изучению свойств наполненного ПП посвящена настоящая работа.

В силу сказанного предполагалось исследовать не только свойства ПП в блоке, но и его поверхностные, в первую очередь адгезионные свойства: выяснить, как влияет на свойства композиции ПП – шунгитовый наполнитель предварительная термообработка порошков шунгита, их озонирование, экстракция содержащихся в них растворимых органических веществ и нанесение на них стеариновой кислоты; исследовать влияние обработки на те свойства наполненного ПП, которые могут изменять прочность границы раздела полимер–волокно. Соответственно было изучено влияние обработки частиц наполнителя на процессы термоокислительной деструкции и кристаллизации, происходящие в наполненном ПП при формировании адгезионных соединений.

Так как повышение адгезионной способности ПП было наибольшим в случае шунгитового наполнителя, содержащего 30 мас. % углерода (Ш-30) [1] и поскольку для него характерна также самая высокая способность к зародышеобразованию в процессе кристаллизации ПП [3], именно этот тип наполнителя и был выбран для данной работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали изотактический ПП с показателем текучести расплава (ПТР) 2.2 г/10 мин, нагрузка 2.16 кг, 190°C. Ш-30 представлял собой порошок, полученный при измельчении горной породы шунгита с содержанием углерода 30% на шаровой мельнице, сконструированной в Институте твердого тела и минерального сырья (Новосибирск).

Методы обработки поверхности шунгитового наполнителя

Экстракцию растворимых органических веществ с поверхности исходного Ш-30 осуществляли при кипячении в хлороформе в течение 72 ч. По данным ИК- и ЯМР¹Н-спектроскопии, в органические вещества входят предельные углеводороды и алифатические насыщенные соединения с карбонильными группами в количестве 0.126 мас. % [4].

Озонированию, термообработке и обработке стеариновой кислоты наполнителя предшество-

Таблица 1. Некоторые характеристики поверхности используемого шунгитового наполнителя

Ш-30	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание кислотных групп на поверхности с × 10 ³ , г-экв/г		
		карбоксильные группы	лактонные группы	фенольные группы
Исходный	19.0	0.036	0.021	0.067
Активированный	30.4	0.064	0.024	0.062
Озонированный	33.6	0.094	—	0.104
После экстракции органических веществ	21.5	0.057	0.052	0.035
Термообработанный	14.0	0.056	—	0.085
Обработанный стеариновой кислотой	9.5	0.014	0.076	0.048

вала его механоактивация. Порошкообразный Ш-30 обрабатывали в шаровой мельнице со стальными шарами в течение 3–5 мин. Такая механоактивация (табл. 1) приводила к изменению удельной поверхности и содержания карбоксильных групп.

Озонирование предварительно активированного Ш-30 проводили в течение 2 ч при 20°C при скорости потока 5 л/ч. Содержание озона в смеси составляло 5% [5].

Термообработку активированного Ш-30 осуществляли в муфеле в восстановительной атмосфере при 800°C в течение 2 ч. Тигель на 2/3 объема заполняли порошком шунгита, сверху закрывали асбестом и засыпали щебнем шунгита. Тигель ставили в холодный муфель, после герметизации нагревали и выдерживали в течение 2 ч при 800°C, затем охлаждали в закрытом муфеле [6].

На активированный Ш-30 наносили стеариновую кислоту при обработке наполнителя 1%-ным раствором стеариновой кислоты в хлороформе в роторном испарителе при комнатной температуре. Химический состав функциональных групп на поверхности Ш-30 определяли методом кислотно-основного титрования по избирательной нейтрализации бикарбонатом и карбонатом натрия и едким натром [7]. Удельную поверхность Ш-30 измеряли методом БЭТ. Характеристики обработанных наполнителей приведены в табл. 1.

Смешение ПП с Ш-30 проводили в лабораторном двухроторном смесителе (типа “Брабендер”) в присутствии стабилизатора термоокислительной деструкции при 190°C в течение 10 мин при скорости вращения роторов 60 об/мин. Концент-

рацию с наполнителем в полимере варьировали в пределах 2–70% (по массе) или 1–40% (по объему). Из полученных в результате смешения образцов наполненного ПП на лабораторном обогреваемом прессе приготовили пленки толщиной ~500 мкм и пластины толщиной 1 мм, которые прессовали при 190°C при давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 град/мин.

Степень кристалличности ПП в композициях с разным содержанием наполнителя определяли методом ДСК при скорости нагревания 20 град/мин с использованием сканирующего калориметра “Perkin-Elmer” (модель DSC 7). Для расчета степени кристалличности ПП в качестве стандартной теплоты плавления использовали значение $\Delta H_0 = 165$ Дж/г [8].

Термоокислительную деструкцию исходного и наполненного ПП исследовали методом термогравиметрии с использованием дериватографа системы Паулик–Паулик–Эрдеи фирмы МОМ (Венгрия). Дериватограммы снимали на воздухе в интервале 20–600°C с постоянной скоростью нагревания 10 град/мин; масса образца 20 мг.

Показатель текучести расплава измеряли на экструзионном пластометре (ГОСТ 1165-73), по стандартной методике. Образцы в виде пленки выдерживали под поршнем 10 мин при 190°C.

Для оценки адгезионных свойств ПП, наполненного Ш-30, методом выдергивания измеряли прочность границы раздела в его соединениях с высокопрочной стальной проволокой диаметром 150 мкм.

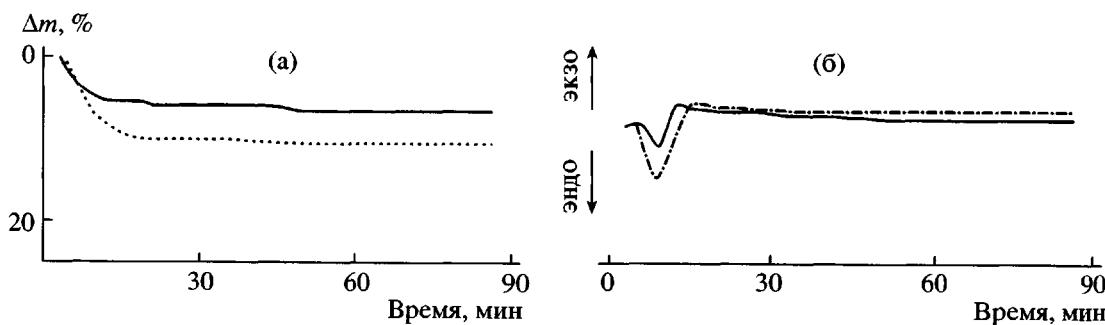


Рис. 1. Дериватограммы изотермического окисления ПП (сплошные линии) и композиции ПП с 5 мас. % исходного Ш-30 (штриховые): а – ТГ, б – ДТА.

Для получения адгезионных соединений кусочки мелко нарезанной пленки засыпали в чашечку из алюминиевой фольги, в середину которой был вставлен отрезок стальной проволоки. Соединения формировали в термошкафах без применения давления в изотермическом режиме при 210°C в течение 75 мин. Предварительные опыты показали, что в этих условиях в чашечках образуется однородный хорошо растекающийся расплав, смачивающий стальную проволоку. После охлаждения соединений проволока оказывается вклеенной в слой полимера. Используемый режим формирования соединений обеспечивал получение стабильных хорошо воспроизводимых результатов. Средняя площадь адгезионного соединения составляла 0.35 мм². Детальное описание методики проведения измерений и расчета значений адгезионной прочности представлено в работе [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термоокислительная деструкция наполненного ПП

Как было отмечено выше, приготовление образцов для измерения адгезионной прочности соединений наполненный ПП–стальная проволока происходит на воздухе при достаточно высокой (210°C) температуре и длительном (75 мин) прогревании. В этих условиях возможна термоокислительная деструкция ПП и его композиций. При этом снижается ММ полимера и, кроме того, в нем могут накапливаться полярные группы, что в свою очередь может влиять на адгезию полимера к металлам.

В настоящей работе термоокислительная деструкция ненаполненного и наполненного ПП была изучена в условиях, максимально прибли-

женных к тем, которые используются при изготовлении адгезионных соединений. Различие состоит в том, что адгезионные соединения формируются в изотермическом режиме (образцы ставят в нагретый до нужной температуры термошкаф), а при снятии дериватограмм образцы помещают в камеру дериватографа при комнатной температуре, и, чтобы нагреть их до температуры измерения (210°C), требуется некоторое время. Образцы нагревали с максимально возможной для данного прибора скоростью, равной 20 град/мин, и выдерживали 75 мин при 210°C (как и при формировании адгезионных соединений). Исследовали ПП и его композицию с 5 мас. % исходного Ш-30.

Полученные результаты показаны на рис. 1–3. Кривые ТГ характеризуют потери массы образца. Дифференциальные кривые ДТА отражают тепловые эффекты, сопровождающие процесс окисления.

Из рис. 1а видно, что в процессе нагревания в течение 10 мин теряется 5–6% массы, что, возможно, связано с удалением влаги или других низкомолекулярных примесей. На кривой ДТА (рис. 1б) имеется один эндотермический пик, характеризующий плавление ПП. В течение всего изотермического процесса изменения массы образца и тепловыделения не происходит.

Чтобы оценить влияние изотермической обработки на свойства ПП и его композиции, был исследован процесс их термоокислительной деструкции в динамическом режиме (при скорости нагревания 10 град/мин) до и после этой обработки.

Из данных термогравиметрического анализа (рис. 2) видно, что изотермическая обработка на воздухе при 210°C ненаполненного ПП незначительно меняет процесс его термоокислительной деструкции (в динамическом режиме). После об-

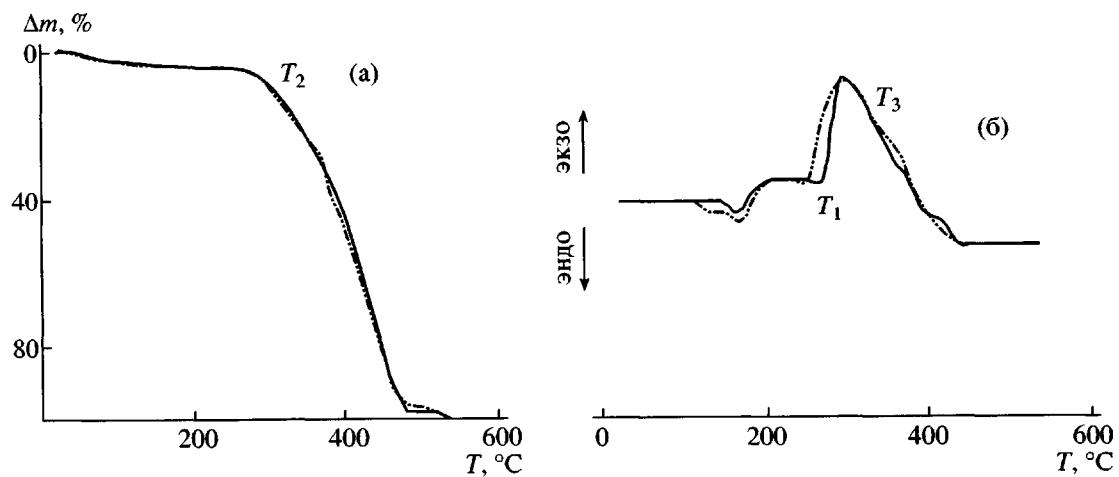


Рис. 2. Дериватограммы ПП до (сплошные линии) и после изотермического окисления (штриховые): а – ТГ, б – ДТА.

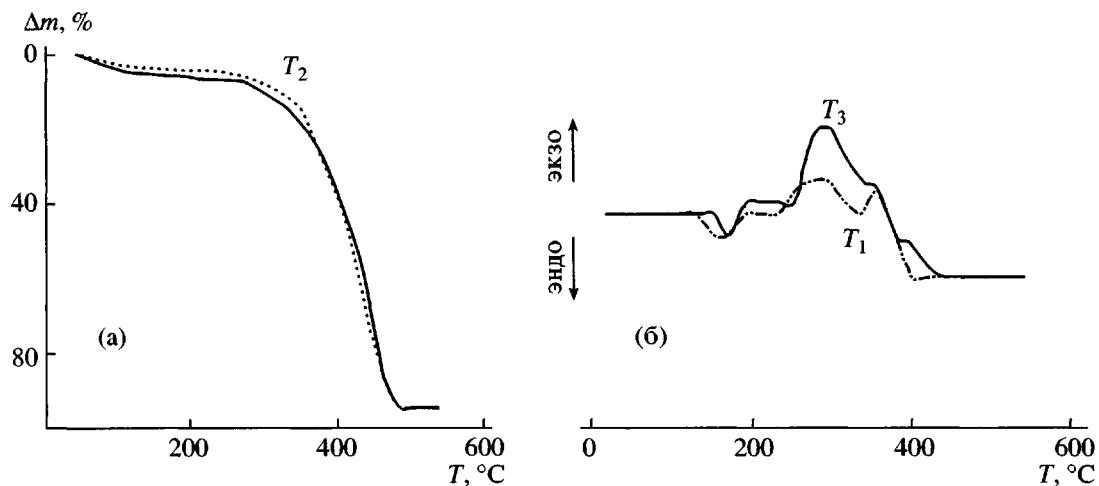


Рис. 3. Дериватограммы композиции ПП с 5 мас. % исходного Ш-30 до (сплошные линии) и после изотермического окисления (штриховые): а – ТГ, б – ДТА.

работки наблюдается сдвиг температуры начала тепловыделения T_1 в низкотемпературную область на 20–25°C. У ПП, наполненного исходным Ш-30 (рис. 3), происходят более существенные изменения: все температурные параметры процесса (T_1 , T_2 – температура начала потери массы, T_3 – температура максимального тепловыделения) сдвигаются в низкотемпературную область на

20–35°C (табл. 2). Кроме того, заметно меняются характер и величина тепловыделения. При этом изотермическая обработка практически не влияет на скорость потери массы образцов как наполненного, так и ненаполненного ПП.

Результаты, приведенные на рис. 2 и 3, указывают на то, что в процессе изотермической обра-

Таблица 2. Скорость и температурные параметры термоокислительной деструкции образцов наполненного ПП до (числитель) и после изотермического окисления (знаменатель)

Образец	w , мг/мин	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C
ПП	0.50/0.53	250/225	278/270	296/290
ПП–исходный Ш-30 (5 мас. %)	0.22/0.23	253/230	275/240	288/268

Таблица 3. ПТР композиций ПП с Ш-30

Ш-30	Нагрузка при измерении ПТР, кг	ПТР
-	2.16/2.16	1.4/14.4
Исходный	2.16/2.16	1.5/28.8
После экстракции органических веществ	2.16/2.16	1.8/16.6
Озонированный	2.16/-	1.6/-
Термообработанный	0.325/0.325	0.12/7.8
Обработанный стеариновой кислотой	2.16/без нагрузки	1.9/-
	2.16/-	1.6/-
	0.325/0.325	0.16/11

Примечание. В числителе представлены параметры до прогревания, в знаменателе – после.

ботки на воздухе (210°C , 75 мин) в ПП уже протекает деструкция, причем в наполненном ПП – более интенсивно.

Для оценки изменения ММ полимера во время прогревания был измерен показатель текучести расплава ПП и его композиций с 5 мас. % Ш-30. Результаты приведены в табл. 3. Из нее следует, что значения ПТР всех композиций ПП с Ш-30 до процесса изотермического окисления близки. Это свидетельствует о том, что при смешении компонентов и приготовлении образцов методом высокотемпературного прессования влияние процессов деструкции незначительно. После окисления в изотермических условиях ПТР наполненного ПП увеличивается почти на порядок. Изменение ПТР композиций с исходным и после экстракции Ш-30 в тех же условиях сравнимо с данными для ПП. Рост ПТР указывает на значительное снижение ММ полимера, вызванное процессом термодеструкции. Падение вязкости расплавов (увеличение ПТР) у композиций ПП с озонированным, термообработанным и обработанным стеариновой кислотой Ш-30 еще больше. Так для композиций с озонированным и обработанным стеариновой кислотой Ш-30 изменения ПТР возможны лишь при минимальной нагрузке 0.325 г, определяемой весом поршня. ПТР этих композиций после изотермического окисления повышается почти в 70 раз. Для композиции ПП с термообработанным Ш-30 измерение ПТР после окисления вообще невозможно, поскольку образец вытекает из капилляра без нагрузки в процессе термостатирования.

Таким образом, процесс деструкции ПП в трех последних случаях наиболее интенсивен.

Наблюдаемое изменение ММ может оказывать существенное и весьма неоднозначное влияние на интересующие нас поверхностные свойства наполненного полимера.

Уменьшение ММ ведет к лучшему растеканию адгезива по поверхности твердого тела (проволоки), что, вообще говоря, способствует росту адгезионной прочности. Наряду с этим уменьшение ММ сопровождается увеличением числа свободных концов макромолекул, которые следует рассматривать как дефекты, рост числа которых на границе раздела и в приграничных слоях должен снижать прочность сцепления.

Кроме того, при уменьшении ММ могут меняться физико-механические характеристики полимера в объеме и на границе раздела, температурные остаточные напряжения на межфазной границе и механизм разрушения в приповерхностных слоях.

В зависимости от того, в какой мере каждая из отмеченных тенденций доминирует в данной конкретной системе, наблюдается рост, падение или неизменность ее адгезионной прочности. Как будет показано ниже, такое разнообразное поведение и демонстрируют исследуемые системы.

Кристалличность наполненного ПП

Как уже упоминалось, шунгитовые наполнители отличаются высокой зародышеобразующей активностью. Для разных типов шунгита это продемонстрировано в работе [3]. Кристаллизация полимера в присутствии дисперсного наполнителя сопровождается адсорбцией его молекул из расплава на поверхности частиц, что в свою очередь зависит от физико-химических характеристик частиц (например, от их удельной поверхности).

Таблица 4. Степень кристалличности композиций ПП с Ш-30

Ш-30	Значения α для ПП при содержании Ш-30, мас. %			
	10	23	40	64
Исходный	53	—	68	71
После экстракции органических веществ	60	58	—	70
Озонированный	57	54	64	57
Термообработанный	—	61	57	69
Обработанный стеариновой кислотой	—	63	61	64

стной энергии, размеров и формы). Поэтому можно ожидать, что обработка Ш-30 будет оказывать влияние на степень кристалличности ПП. Как видно из табл. 1, удельная поверхность исходного Ш-30 равна $19 \text{ м}^2/\text{г}$. После экстрагирования органических растворимых веществ она, как и следовало ожидать, увеличивается незначительно – до $21.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Размалывание в шаровой мельнице приводит к весьма заметному росту удельной поверхности: она становится равной $30.4 \text{ м}^2/\text{г}$. Это значение несколько возрастает (до $33.6 \text{ м}^2/\text{г}$) после озонирования, а при термической обработке механоактивированного Ш-30 и нанесения на его поверхность стеариновой кислоты удельная поверхность резко падает – до 14.0 и $9.5 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Причиной уменьшения может быть спекание частиц при высокотемпературной обработке или слипание частиц при нанесении стеариновой кислоты из раствора.

Из табл. 1 также следует, что обработка поверхности частиц ведет к изменению количества присутствующих на поверхности функциональных групп. Так, озонирование приводит к повышению концентрации карбоксильных групп. Такой же эффект, по-видимому, дает экстракция с поверхности частиц Ш-30 растворимых органических веществ, поскольку в состав этих веществ входят предельные углеводороды и алифатические насыщенные соединения с карбонильными группами. Термообработка и нанесение стеариновой кислоты уменьшает содержание карбоксильных групп на поверхности частиц шунгитового наполнителя. Помимо того, в процессе термообработки при 800°C возможно уменьшение концентрации гидроксильных групп из-за дегидратации силикатов, входящих в состав минеральной части Ш-30 [6].

Калориметрические измерения показали, что при введении всех используемых шунгитовых наполнителей температура плавления ПП остается

неизменной и равной $160 \pm 1^\circ\text{C}$, а степень кристалличности α меняется.

Влияние природы и содержания наполнителей на значение α иллюстрирует табл. 4. Видно, что с увеличением количества Ш-30 степень кристалличности полимера возрастает при любом состоянии поверхности частиц, а величина эффекта зависит от метода обработки. Меньше всего степень кристалличности ПП меняется при введении озонированного Ш-30, содержащего самое большое количество полярных групп на поверхности частиц. При других способах модифицирования частиц изменения α близки к тем, которые наблюдаются при введении исходного Ш-30.

При малых ($c < 10 \text{ мас. \%}$) концентрациях Ш-30 степень кристалличности композиций не зависит от способа обработки частиц наполнителя: различия в значениях α не выходят за пределы погрешности измерения.

В сформированных соединениях (после термообработки) степень кристалличности адгезива, вообще говоря, может оказаться иной. Представление о том, как влияет на значения α наполненного ПП дополнительное прогревание, дают результаты, приведенные на рис. 4. Здесь показаны зависимости α (c), полученные при первом и втором прогревании образцов в ячейке калориметра. Видно, что даже при больших степенях наполнения повторное нагревание до 210°C изменяет степень кристалличности всего на несколько процентов. При небольшом количестве наполнителя ($c < 10 \text{ мас. \%}$) степень кристалличности практически не меняется. Приведенные результаты типичны для всех исследованных нами систем.

Адгезионная прочность соединений стальная проволока–наполненный ПП

На рис. 5 показано, как влияет введение в полимер обработанного различными способами шунгитового наполнителя на прочность границы

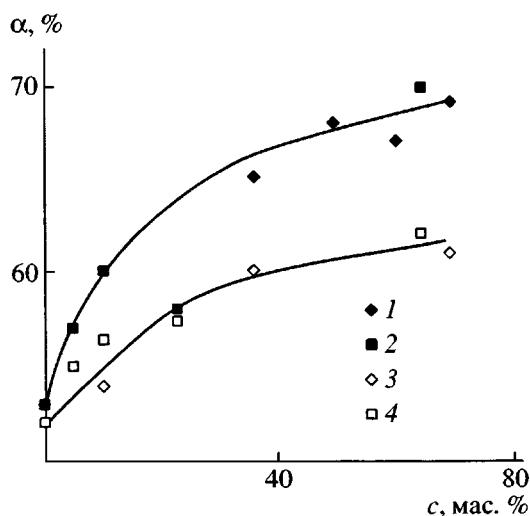


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности α композиций ПП с Ш-30 от содержания наполнителя для разных режимов прогревания образцов с исходным Ш-30 (1, 3) и после экстракции (2, 4): 1, 2 – первое прогревание; 3, 4 – второе.

раздела ПП–стальная проволока. Видно, что характер концентрационных зависимостей адгезионной прочности заметно меняется при изменении способа обработки. Так, при добавлении в ПП необработанного Ш-30 значения τ плавно растут и в широком (до 30 мас. %) интервале концентраций остаются выше, чем адгезионная прочность соединений стальная проволока – ненаполненный ПП. Рост τ достигает 22–27%. Наполнение ПП термообработанным и обработанным стеариновой кислотой Ш-30 ведет к уменьшению его прочности сцепления со стальной проволокой. Резкое падение адгезионной прочности наблюдается при малых ($c \leq 5$ мас. %) количествах Ш-30. Концентрационные зависимости прочности границы раздела при введении в полимер озонированного Ш-30 и после экстракции, описываются кривыми с достаточно узким максимумом. Максимальное значение τ в первом случае достигается при концентрации наполнителя $c \approx 5$ мас. %, а во втором – при $c \approx 2.5$ мас. %. Прирост адгезионной прочности в максимуме составляет соответственно 45–50 и 20–25%.

При концентрациях 10 мас. % независимо от способа обработки частиц прочность сцепления падает ниже значений τ ненаполненного ПП. При дальнейшем увеличении концентрации Ш-30 до 40 мас. % значения τ практически не меняются.

Попытаемся теперь показать, как физико-химические процессы, происходящие при модифи-

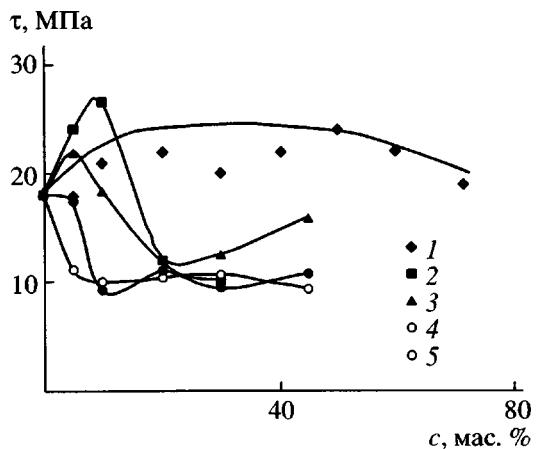


Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности τ соединений наполненный ПП–стальная проволока от концентрации введенного в полимер шунгитового наполнителя, обработанного разными способами: 1 – исходный, 2 – после экстракции, 3 – озонированный, 4 – термообработанный, 5 – обработанный стеариновой кислотой. Площадь соединений 0.35 мм^2 .

цировании шунгитового наполнителя и формирования соединений, влияют на те факторы, которые контролируют прочность границы раздела в соединениях дисперсно наполненный полимер–волокно, и соответственно на характер концентрационной зависимости адгезионной прочности. Эти факторы, как нам представляется, следующие: природа связей, образующихся на границе раздела субстрат–адгезив; количество этих связей; дефектность границы раздела; величина остаточных напряжений, действующих на границе раздела; структура приповерхностных (на границе с субстратом) слоев.

Как было показано (рис. 5), все существенные изменения адгезионной прочности происходят при небольшой ($c < 10$ мас. %) концентрации введенного в ПП шунгитового наполнителя. Именно об этой области концентраций будет идти речь ниже.

Природа адгезива и подложки в процессе формирования исследуемых соединений не меняется. Во всех случаях связи, образующиеся на границе раздела между адгезивом и субстратом, – это связи между макромолекулами ПП и сталью. Следовательно, указанный фактор не может контролировать изменение характера кривых τ – c при изменении способа обработки частиц Ш-30.

Для линейных полимеров, которые при образовании адгезионного соединения взаимодействуют с твердой подложкой в виде расплава, число связей зависит от температурно-временных усло-

вий формирования соединения. От этого зависят смачивание подложки расплавом и кинетика смачивания. Соответственно условия формирования определяют площадь соприкосновения полимера и подложки.

Из табл. 3 видно, что значения ПТР расплавов, используемых для изготовления адгезионных соединений, близки: 1.4–1.9 г/10 мин. Иными словами, ни один из использованных способов обработки поверхности Ш-30 не ведет к росту вязкости наполненного расплава. Естественно считать, что смачивание такими расплавами поверхности подложки, кинетика смачивания и площади контакта между проволокой и наполненным ПП также близки. Уменьшение вязкости адгезивов в процессе формирования соединений (табл. 3) может только улучшить смачивание. При этом площадь соприкосновения наполненного ПП со стальной проволокой либо останется неизменной, либо увеличится.

Истинная площадь образующихся адгезионных соединений может зависеть еще и от степени кристалличности адгезива. Как было показано (табл. 4), при малых концентрациях Ш-30 способ обработки поверхности частиц и дополнительная термообработка на степень кристалличности ПП не влияет. Поэтому можно считать, что количество связей на границе раздела во всех исследуемых нами адгезионных соединениях либо практически одинаково, либо, если судить по значениям ПТР (табл. 3), изменяется в ряду ПП \cong ПП с Ш-30 после экстракции < ПП с исходным Ш-30 < ПП с озонированным Ш-30 < ПП с обработанным стеариновой кислотой Ш-30 < ПП с термообработанным Ш-30. Сравнение данного ряда с результатами, приведенными на рис. 5, показывает, что никакой связи между характером зависимостей $\tau(c)$ и количеством связей на границе раздела не наблюдается. Таким образом, маловероятно, чтобы указанный фактор мог определять характер концентрационных зависимостей адгезионной прочности.

Третий из рассматриваемых факторов – дефектность границы раздела. Как упоминалось выше, дефектность зависит от формы и размера частиц введенного в полимер дисперсного наполнителя. В исследуемых системах при обсуждаемых степенях наполнения существует ненулевая, хоть и очень малая, вероятность непосредственного касания частицами Ш-30 поверхности стальной проволоки. Чем больше размер частиц (меньше удельная поверхность), тем более опасный дефект может возникнуть в результате такого касания. С этой точки зрения, как следует из дан-

ных об удельной поверхности Ш-30 (табл. 1), степень опасности заметно возрастает при переходе от озонированного и отмытого от различных органических веществ шунгитового наполнителя к термообработанному и обработанному стеариновой кислотой.

Совместное рассмотрение данных об удельной поверхности и результатов, представленных на рис. 5, обнаруживает определенную корреляцию между видом кривых $\tau-c$ и размером частиц.

Действительно, концентрационные зависимости адгезионной прочности в соединениях, в которых адгезивами служат ПП с озонированным Ш-30 и ПП с Ш-30 после экстракции, описываются кривыми с максимумом, а если используется ПП с термообработанным Ш-30 и, особенно ПП с Ш-30, обработанным стеариновой кислотой, эти зависимости описываются спадающими кривыми. Иными словами, размер частиц (вероятность повреждения границы раздела) влияет на скорость уменьшения адгезионной прочности. Поэтому весьма вероятно, что дефектность границы раздела – один из факторов, от которых зависит вид кривых $\tau-c$.

Изменение значений τ и характера ее концентрационной зависимости, как уже отмечалось, может быть связано с изменением величины остаточных напряжений, на границе раздела волокно–полимерный адгезив. Однако такой механизм может стать действенным только при больших степенях наполнения, поскольку только в этом случае возможно значительное изменение физико-механических характеристик адгезива, которые определяют остаточные напряжения [9].

Выше было показано, что во время формирования адгезионных соединений меняется ММ полимера. Это может вызвать изменение всего комплекса его физико-механических характеристик. Но каковы бы они ни были при малых степенях наполнения, с большой долей вероятности можно считать их приблизительно одинаковыми у всех исследованных систем. Незначительное различие характеристик адгезивов не может сколько-нибудь заметно повлиять на величину остаточных напряжений, и, по всей вероятности, не они определяют вид кривых $\tau-c$ при небольших концентрациях Ш-30.

Структура и свойства приповерхностных слоев могут влиять на характер разрушения соединений полимеров с волокнами, изменения кинетику

зарождения, формирования и распространения опасных дефектов (трещин).

Говоря о структуре приповерхностных (между субстратом и адгезивом) слоев, мы прежде всего имеем в виду характер упаковки макромолекул в этих слоях.

Выше было показано, что термообработка, используемая при формировании соединений, сопровождается уменьшением ММ наполненного полимера, различным у разных систем. Соответственно можно предположить, что при наполнении изменяется упаковка макромолекул ПП в слоях, граничащих с проволокой, и что процесс разрушения в соединениях (ПП–Ш-30) – проволока при различных способах обработки частиц наполнителя развивается по-разному. Это может приводить к изменению вида кривых τ – c .

Таким образом, оказывается, что в исследуемых системах из перечисленных выше факторов определять характер зависимостей τ (c) могут только два. И хотя на данный момент не удается предложить исчерпывающего объяснения вида концентрационных зависимостей адгезионной прочности соединений (ПП–Ш-30) – стальная проволока, можно считать, что основные факторы, контролирующие данные зависимости – структура граничащих с проволокой слоев и дефектность границы раздела.

Последний фактор приводит к падению адгезионной прочности. Следовательно, остается только один фактор, с действием которого можно связать рост адгезионной прочности – структура прилегающих к волокну слоев наполненного ПП. От них в значительной степени зависят процессы разрушения адгезионных соединений. При этом,

по-видимому, существенную роль играют физико-механические характеристики композиций ПП–Ш-30, прошедших ту же термообработку, что и при формировании адгезионных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2206.
- Buseck P.R., Galobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhko-va N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. N. 6. P.1363.
- Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Ерина Н.А., Зархина Т.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 468.
- Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н., Зайченко Н.Л., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 299.
- Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.А., Рожкова Н.Н., Рожкова В.С., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1036.
- Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Калинина Ю.К. Петрозаводск: Карелия, 1984.
- Рожкова Н.Н., Козлов Г.В., Толстая С.Н. // Химия твердого топлива. 1988. № 2. С. 9.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
- Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах волокно–полимер. М.: Химия, 1987.
- Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Барабанов А.О., Ляпунова М.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 324.

Adhesive Behavior of Polypropylene-Treated Shungite Filler Composites

Yu. A. Gorbatkina*, V. A. Timofeeva*, T. S. Zarkhina*, A. B. Solov'eva*,
N. F. Kedrina*, and N. N. Rozhkova**

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

** Institute of Geology, Karelian Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Pushkinskaya 11, Petrozavodsk, 185610 Russia

Abstract—The effect of procedures for treating the surface of shungite filler particles with a mean particle size of 4 μm on the properties of PP-based composites was studied. When the untreated shungite filler was introduced into PP, the adhesive strength of adhesive joints with a steel wire was increased by 22–27%. Upon ozonation of shungite filler particles and removal of organic compounds from their surface, an increase in the adhesive strength was as high as 45–50%. A variation in the adhesive strength with concentration was described by a curve with a maximum at 2.5–5.0 wt %. Introduction of the shungite filler that was heated (at 800°C) and coated with stearic acid into PP caused a reduction in the adhesive strength. Unexpected concentration dependences of the adhesive strength are proposed to be determined by the packing of PP molecules in layers adjoining the fiber and the defectiveness of the fiber-adhesive interface, which in turn depend on the procedure of treating shungite filler particles.