

УДК 678.742.2:541.64

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ
СМЕСЕЙ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ
ПРИ ИХ НАПОЛНЕНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ
МИНЕРАЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

И. И. ЗЛОТНИКОВ, О. И. ПРОНЕВИЧ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

В. М. ШАПОВАЛОВ

*Государственное научное учреждение
«Институт механики металлополимерных систем
имени В. А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель*

Установлено, что дисперсные минеральные наполнители могут играть роль компатибилизаторов термодинамически несовместимых полимерных смесей. Этот эффект проявляется, если частицы наполнителя локализируются на границе раздела полимерных фаз. Локализация частиц между фазами происходит в расплаве полимеров при их термомеханической переработке. Реализация этого механизма может приводить к значительному повышению механической прочности полимерных смесей, особенно при использовании вторичных полимеров.

Ключевые слова: полимеры, вторичные полимеры, компатибилизаторы, минеральные наполнители, полимерные композиционные материалы.

**STUDY OF THE MECHANISM OF INCREASING
THE STRENGTH OF MIXTURES OF SECONDARY
POLYOLEFINS WHEN THEY ARE FILLED
WITH FINELY DISPERSED MINERAL PARTICLES**

I. I. ZLOTNIKOV, O. I. PRONEVICH

*Educational Institution "Sukhoi State Technical University
of Gomel", the Republic of Belarus*

V. M. SHAPOVALOV

*The State Scientific Institution "V. A. Belyi Metal-Polymer
Research Institute of National Academy of Sciences
of Belarus", Gomel*

It has been found that particulate mineral fillers can act as comparators of thermodynamically incompatible polymer mixtures. This effect occurs if the filler particles are localized at the interface of the polymer phases. Localization of particles between phases occurs in the melt of polymers during their thermomechanical processing. The implementation of this mechanism can lead to a significant increase in the mechanical strength of polymer mixtures, especially when using secondary polymers.

Keywords: polymers, secondary polymers, compatibilizers, mineral fillers, polymer composite materials.

Введение

Использование полимерных композиционных материалов в различных областях современной промышленности расширяется, а требования к ним возрастают. При этом особый интерес проявляется к полимерным смесям и сплавам различного состава. Смешение полимеров позволяет повышать многие свойства получаемых материалов и в первую очередь механическую прочность, причем в таких композитах не только сохраняются свойства отдельных компонентов смеси, но и могут появляться новые, которыми исходные компоненты не обладали [1, 2]. Особое внимание к полимерным смесям обусловлено вторичной переработкой полимеров. Это связано как с тем, что многие полимерные отходы представляют собой смеси, разделение которых невозможно, так и с тем, что во вторичные полимеры иногда добавляют первичные для улучшения технологических свойств. Главной проблемой при получении полимерных смесей является термодинамическая несовместимость большинства полимеров, что приводит к слабой взаимной адгезии компонентов смеси и не позволяет создавать на их основе материалы с высокими механическими свойствами [1, 2]. Даже в смесях очень близких по строению таких полимеров, как полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД) после термомеханической переработки не происходит взаимной растворимости одного полимера в другом, а образуется гетерогенная система с межфазными границами между компонентами [2]. Наиболее актуальной проблемой сегодня является проблема совместимости для смесей вторичных полимеров, у которых вследствие термоокислительных и механодеструкционных процессов, происходящих при их переработке, механическая прочность заметно снижается.

Для повышения механических свойств полимерных смесей и увеличения их межфазной адгезии в смесь полимеров вводят специальные вещества – компатибилизаторы. В качестве таковых часто используют вещества с двойственной структурой, имеющей области сходного строения с двумя другими компонентами смеси. Это достигается, например, введением блоксополимеров с блоками, идентичными каждому из полимерных компонентов смеси [3, 4]. Однако такой метод требует разработки специальных сополимеров для каждой конкретной пары полимеров смеси, что часто технологически сложно, а также приводит к значительному удорожанию полученного материала.

Вместе с тем из литературных источников известны случаи значительного повышения прочности, ударной вязкости и даже эластичности смесей некоторых полимеров, характеризующихся низкой межфазной адгезией, при введении в них дисперсных минеральных наполнителей. Такое явление наблюдали для систем «полиамид 6 – этиленпропиленовый каучук – монтмориллонит», «полиэтилен – уретановый термоэластопласт – технический углерод», «полипропилен – полиамид 6 – белая сажа», «полиэтилен – уретановый термоэластопласт – аэросил» [5–7].

В работах, проведенных с участием авторов данной статьи [8, 9], также было обнаружено, что при введении высокодисперсного диоксида кремния в смеси вторичных полиолефинов (ПО) увеличение механической прочности (разрушающего напряжения при растяжении) в некоторых случаях значительно превосходит свои аддитивные значения. Аддитивные значения механической прочности рассчитывали по формуле $\sigma_{ад} = \sigma_1 c_1 + \sigma_2 c_2$, где σ_1 и σ_2 – разрушающее напряжение при растяжении первого и второго полимерных компонентов смеси; c_1 и c_2 – объемная доля первого и второго компонентов. При использовании смесей на основе первичных ПО также

иногда наблюдался эффект сверхаддитивного увеличения прочности, но был выражен более слабо. С использованием данного эффекта были разработаны новые полимерные композиционные материалы на основе смесей вторичных ПО с высокими эксплуатационными свойствами [10]. Обнаруженное явление было объяснено тем, что во вторичных полимерах присутствует большое количество структурных дефектов, вызванных в первую очередь окислительными и механодеструкционными процессами при их переработке. Эти дефекты выступают в качестве активных центров, обеспечивающих взаимодействие макромолекул полимера с высокодисперсными частицами наполнителя (в рассматриваемых работах – диоксида кремния). В результате происходит «залечивание» структурных дефектов на молекулярном и надмолекулярном уровнях, способствующее формированию более прочной структуры в композиционном материале [9].

Однако, как описано в тех же работах [8–10], эффект сверхаддитивного повышения механической прочности у смесей на основе вторичных ПО сильно зависит как от типа и дисперсности применяемого диоксида кремния, так и от технологии его введения в полимерные смеси. А из работ [5–7] следует, что аналогичный эффект наблюдается при введении в полимерные смеси не только высокодисперсного диоксида кремния, но и других минеральных наполнителей, причем в этих исследованиях использовались только первичные полимеры. Поэтому можно заключить, что условия и закономерности такого упрочнения не вполне ясны.

Ввиду практической значимости и отсутствия определенности в причинах и закономерностях описанного явления целью данного исследования является изучение механизма повышения прочности смесей вторичных ПО при их модифицировании высокодисперсными минеральными частицами.

Материалы и методы исследования

В качестве вторичных ПО были выбраны ПЭВД вторичный и ПЭНД вторичный (ТУ РБ 37391633.001–2000), которые использовали в виде отсева дробленых частиц размером 0,315–0,63 мм. Основываясь на ранее проведенных исследованиях, вторичные полимеры брали в массовом отношении 1:1. Наполнителями полимерных смесей служили диоксид кремния марки БС-50 (белая сажа) по ГОСТ 18307, технический углерод (ГОСТ 7885), каолин обогащенный марки КР-1 (каолинит) по ГОСТ 19608. Выбранные наполнители смешивали в механическом смесителе с вторичными ПЭНД и ПЭВД. Образцы для испытаний в виде ленты шириной 10 мм и толщиной 2 мм изготавливали методом экструзии на экструзиографе Reochord 90 при температуре по зонам: I – 120 °С, II – 140 °С, III – 160 °С, IV – 180 °С. Испытания образцов проводили по стандартным методикам на комплексе Instron 5567.

Обсуждение результатов исследований

На рис. 1 приведены зависимости разрушающего напряжения при растяжении смеси вторичных ПЭНД – ПЭВД от содержания наполнителей.

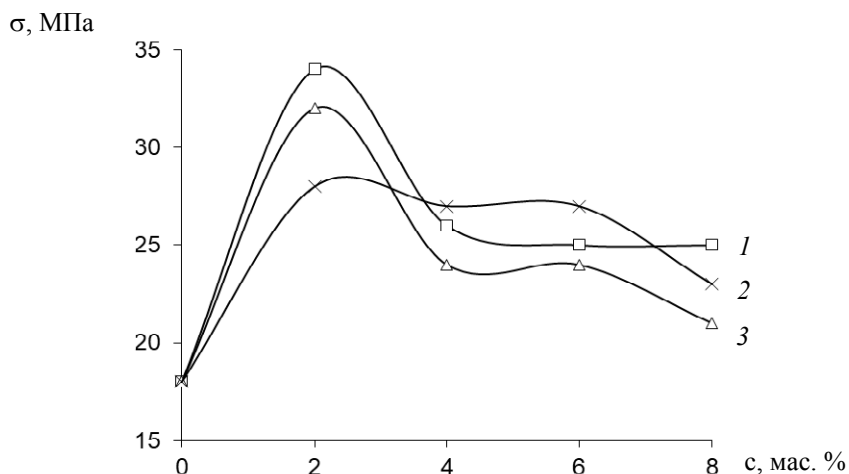


Рис. 1. Влияние содержания наполнителей на разрушающее напряжение при растяжении смеси вторичных ПЭНД – ПЭВД:
1 – диоксид кремния; 2 – технический углерод; 3 – каолин

Полученные результаты показывают, что на упрочнение полимерной смеси существенное влияние оказывает как природа, так и концентрация наполнителя. Как следует из рис. 1, наилучшие показатели прочности характерны для образцов, модифицированных диоксидом кремния и каолином в количестве около 2 мас. %.

Для дальнейших исследований была выбрана смесь вторичных полиолефинов ПЭНД – ПЭВД в соотношении 1:1, в которые добавляли 2 мас. % наполнителей. Результаты проведенных испытаний приведены в таблице.

Механические свойства материалов на основе смеси вторичных ПЭНД – ПЭВД

Составы композитов	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа
ПЭНД – ПЭВД без наполнителя	18	260	240
ПЭНД – ПЭВД + диоксид кремния	34	120	290
ПЭНД – ПЭВД + каолин	33	110	280
ПЭНД – ПЭВД + технический углерод	26	135	270

Как видно из представленных данных, наилучшие показатели получены при модифицировании смеси вторичных ПЭНД и ПЭВД диоксидом кремния.

Для установления механизма повышения прочности были проведены исследования структуры полученных композиционных материалов. На рис. 2 приведена микротофотография смеси вторичных полиэтиленов, содержащих 2 мас. % диоксида кремния. Хорошо заметно, что, хотя распределение наполнителя в среднем и равномерно по объему полимерной матрицы, частицы наполнителя образуют сферические агломераты и группируются вокруг полимерных областей, почти не содержащих наполнителя (две наиболее крупные области почти чистого полимера показаны на рис. 2 стрелками). Это свидетельствует о том, что в изготовленных полимерных смесях частицы наполнителя располагаются преимущественно между полимерными фазами вдоль границы их раздела. При таком расположении на этих частицах адсорбируются фрагменты макромолекул обоих полимеров и частицы связывают разнородные фазы, тем самым упрочняя смесь.

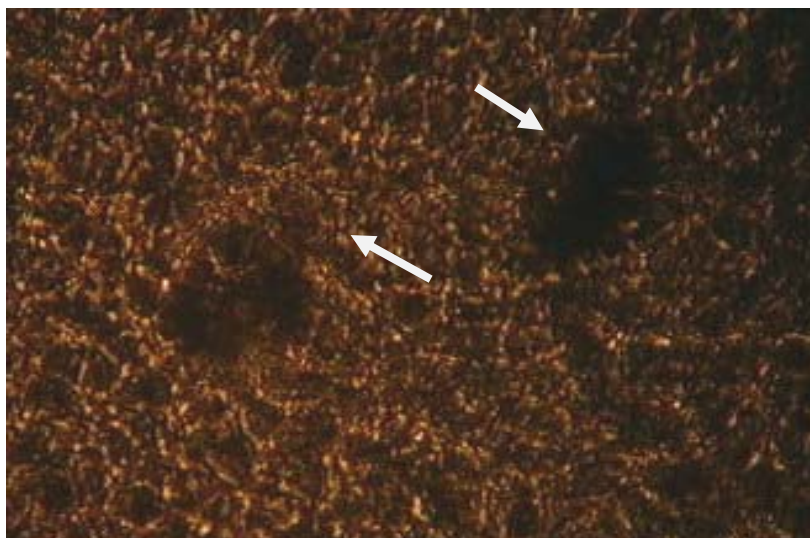


Рис. 2. Распределение частиц диоксида кремния в объеме полимерной смеси ПЭНД – ПЭВД при содержании наполнителя 2 мас. %. Увеличение $\times 125$

Возможность адсорбционного взаимодействия макромолекул вторичных полимеров с поверхностью диоксида кремния базируется на следующих предпосылках. На поверхности диоксида кремния всегда присутствуют силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, а также некоторое количество «немостиковых» атомов кислорода $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. А макромолекулы вторичных полиолефинов содержат гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы, причем в значительно больших количествах, чем первичные. Эти структуры способны к взаимодействию по механизмам образования вандерваальсовых, водородных и донорно-акцепторных связей. Данный механизм взаимодействия диоксида кремния с вторичными ПО подтверждает результаты ИК-спектроскопии (рис. 3).

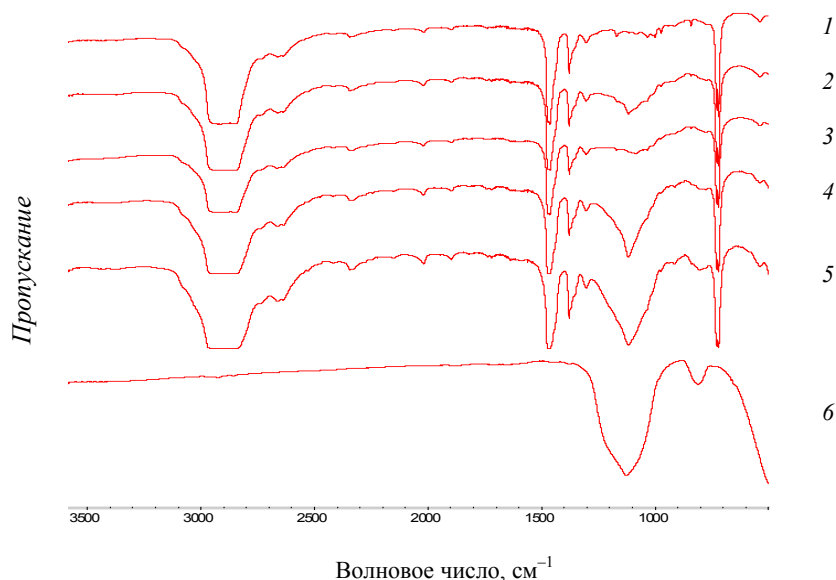


Рис. 3. ИК-спектры полимерных смесей:
 1 – ПЭНД – ПЭВД первичные; 2 – ПЭНД – ПЭВД вторичные,
 3 – ПЭНД – ПЭВД первичные + 2 мас. % диоксида кремния;
 4 – ПЭНД – ПЭВД вторичные + 2 мас. % диоксида кремния; 5 – смесь 4,
 подвергнутая повторной переработке на экструдере; 6 – диоксид кремния

Из литературы известно [11], что у первичных ПЭВД и ПЭНД самой интенсивной и характерной является полоса поглощения с двойным максимумом 2851 и 2918 см^{-1} , связанная с валентными симметричными и ассиметричными колебаниями групп CH_2 основной цепи. Как следует из анализа ИК-спектров, приведенных на рис. 3, у смесей вторичных полиэтиленов эта полоса значительно расширяется (особенно при увеличении кратности переработки), захватывая интервал от 2650 до 3150 см^{-1} , что может свидетельствовать о появлении в структуре вторичного полимера гидроксильных и карбонильных групп. В образцах тех же смесей с добавкой диоксида кремния появляется широкая полоса в области 900–1200 см^{-1} , характерная для связей типа $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ в полиорганосилоксанах [11], которую нельзя объяснить только наличием связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ диоксида кремния.

Таким образом, механизм значительного повышения прочности полимерных смесей, содержащих высокодисперсные наполнители, может быть обусловлен комплексом процессов, протекающих в исследуемой композиционной системе, и в частности с локализацией частиц наполнителя на границе раздела полимерных фаз, играющих роль компатибилизатора полимерной смеси. Локализация частиц на границе между фазами происходит в расплаве полимеров при их переработке. Следует учитывать, что в расплавах смесей полимеров из-за их высокой вязкости на процесс локализации частиц существенное влияние будет оказывать последовательность смешения компонентов (предпочтительным является предварительное смешение полимеров с наполнителем, а не введение наполнителя в полимерную смесь), а также величина сдвиговых напряжений.

Заключение

На примере вторичных ПО показано, что высокодисперсные минеральные наполнители могут играть роль компатибилизаторов термодинамически несовместимых полимерных смесей. Этот эффект проявляется в том случае, если частицы наполнителя локализуются на границе раздела полимерных фаз и если он связан с адсорбционным связыванием разнородных макромолекул полимерных фаз через частицы наполнителя. Локализации частиц на границе между фазами способствует последовательность смешения компонентов и параметры их термомеханической переработки. Установлено, что реализация данного механизма может приводить к значительному повышению механической прочности материалов на основе полимерных смесей, особенно при использовании вторичных полимеров.

Литература

1. Полимерные смеси : в 2 т. / под ред. Д. Р. Пола, К. Б. Бакнелла ; пер. с англ. В. Н. Кулезнева. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2009. – Т. 2 : Функциональные свойства. – 606 с.
2. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2013. – 216 с.
3. Фомина, Н. Н. Компатибилизация смесей полимеров при переработке отходов изделий из термопластов / Н. Н. Фомина, В. Г. Хозин // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 229–236.
4. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов / Э. Л. Калинин [и др.] // Полимер. материалы. – 2008. – № 3. – С. 4–14.
5. Заикин, А. Е. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением / А. Е. Заикин, Г. В. Бобров // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1275–1282.

6. Заикин, А. Е. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз / А. Е. Заикин, Е. Г. Жаринова, Р. С. Бикмуллин // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 499–509.
7. Влияние наполнителя на взаимную растворимость компонентов в полимерной смеси / А. Е. Заикин [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 847–852.
8. Тимошенко, В. В. Влияние степени диспергирования аморфного диоксида кремния на физико-механические свойства композитов на основе отходов полиолефинов / В. В. Тимошенко, В. М. Шаповалов, И. И. Злотников // Материалы, технологии, инструменты. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 48–52.
9. Шаповалов, В. М. О механизме упрочнения смесей вторичных полиолефинов высокодисперсным диоксидом кремния / В. М. Шаповалов, В. В. Тимошенко // Докл. НАН Беларуси. – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 105–108.
10. Способ получения композиции на основе полиолефинов : пат. 13327 Респ. Беларусь : МПК С 08 J 3/02, С 08 К 3/00 / Шаповалов В. М., Тимошенко В. В., Злотников И. И., Щукин Г. Л., Беланович А. Л. ; заявитель Ин-т механики металлополимер. систем. – № а 2008071 ; заявл. 13.08.08 ; опубл. 30.06.10 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 3. – С. 86.
11. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М. : Техносфера, 2013. – 696 с.

References

1. Eds. Paul D. R., C. V. Backnall. *Polymer blends. vol. 2. Functional Properties*. Saint Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2000. 589 p. (in Russian).
2. Kuleznev V. N. *Mixtures and alloys of polymers*. Saint Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2013. 216 p. (in Russian).
3. Fomina N. N., Khozin V.G. Compatibilization of polymer mixtures during processing of waste products from thermoplastics. *Nanotekhnologii v stroitelstve = Nanotechnologies in construction*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 229–236 (in Russian).
4. Kalinchev E. L., Sakovtseva M. B., Pavlova I. V., Kavokin E. I., Sakovich D. A. Effective approach to advanced composite materials designing. *Polimernyye materialy = Polymer materials*. 2008, no. 3, pp. 4–14 (in Russian).
5. Zaikin A. E., Bobrov G. B. Compatibilization of blends of incompatible polymers via filling. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, seriya A. = High-molecular compounds, series A*. 2012, vol. 54, no. 8, pp. 1275–1282 (in Russian).
6. Zaikin A. E., Zharinova E. A., Bikmullin R. S. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, seriya A. = High-molecular compounds, series A*. 2007, vol. 49, no. 3, pp. 499–509 (in Russian).
7. Zaikin A. E., Galikhanov M. F., Zverev A. V., Arkhireev V. P. The effect of filler on mutual compatibility of polymer blend components. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, seriya A = High-molecular compounds, series A*, 1998, vol. 40, no. 5, pp. 847–852 (in Russian).
8. Timoshenko V. V., Shapovalov V. M., Zlotnikov I. I. The effect of the degree of dispersion of amorphous silicon dioxide on the physico-mechanical properties of composites based on secondary polyolefins. *Materialy, tekhnologii, instrumenty = Materials, technologies, tools*, 2009, vol. 14, no. 3, pp. 48–52 (in Russian).

9. Shapovalov V. M., Timoshenko V.V. On the mechanism of hardening of mixtures of secondary polyolefins with highly dispersed silicon dioxide. *Doklady Natsional'noi Akademii Nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2008, vol. 52, no. 6, pp. 105–108 (in Russian).
10. Shapovalov V. M., Timoshenko V. V., Zlotnikov I. I., Shchukin G. L., Belanovich A. L. A method for obtaining a composition based on polyolefins. Patent Respublika Belarus', no. 13327, 2010. (in Russian).
11. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N. *Fourier-Raman and Fourier-IR Spectra of Polymers*. Moscow, Tekhnosfera Publ., 1998. 696 p. (in Russian).

Поступила 27.02.2023