

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И СТЕКЛЯННОГО ПЛАСТИНЧАТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Александра Ермилова, Ольга Ушакова,
Елена Калугина, Алексей Милохин
Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий)

Введение

Проблема газопроницаемости является весьма актуальной как для полимерной упаковки (емкостей для хранения веществ, не стойких к окислению), так и для полимерных труб.

Анализ научно-технической и патентной информации показал, что наиболее часто в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии кислорода используется сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH).

Альтернативным способом повышения барьерных свойств материалов может быть

использование специальных многослойных конструкций с функциональными слоями на основе полимерных композиционных материалов с добавлением стеклянных пластинчатых наполнителей.

Проведен комплексный анализ влияния стеклянных пластинчатых наполнителей GF300M ероху и GF003 amino в концентрации 5, 10 и 15 масс. % на свойства смесей полиэтиленов высокой плотности с целью применения полученной композиции в качестве барьерного слоя для полимерных труб

Объекты и методы исследования

В качестве полимерной матрицы в работе были использованы ПЭ 2НТ22-12 (производитель ОАО «Казаньоргсинтез») и ПЭ 6948С (производитель ОАО «Нижнекамскнефтехим»). В качестве наполнителей использовали стеклянные пластинчатые наполнители GF003 amino и GF300M ероху (производитель Glassflake Ltd), которые представляют собой микроиницированные и измельченные частицы с поверхностью, обработанной соответственно амино-силаном и эпокси-силаном.

Характеристики наполнителей приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики стеклянных пластинчатых наполнителей марок GF003 amino и GF300M ероху

Характеристики наполнителей	Gf003 amino	GF300M ероху
Истинная плотность, г/см ³	2,48	2,56
Насыпная плотность, г/см ³	0,54	0,10
Номинальная толщина, мкм	2,3 - 3,3	0,78 - 1,33
Размер частиц, мкм	25 - 40	100
Модификатор поверхности	Амино - силан	Эпокси - силан

В роли совместителя в композициях использовали малеинизированный полиэтилен – Lushan EP 252.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы на основе смесей ПЭ 2НТ22-12+ ПЭ 6948С (далее смесь ПЭ) и ПЭ 2НТ22-12+ ПЭ 6948С + Lushan EP 252 (далее смесь ПЭ + МаПЭ) получали на двухшнековом экструдере Werner & Pfleiderer ZSK 25 с соотношением L/D 40. Подача наполнителя осуществлялась в зону расплава экструдера питателем Licos.p.a. Italy. Все образцы для испытаний изготавливались на литейной машине ARBURG 320 M/ 850-210.

Определение газопроницаемости образцов проводили с использованием установки Labthink VAC-V2 согласно ISO

15105-1 в следующих условиях: кислород при 23°C (относительная влажность 90%) и при 90°C (относительная влажность 45%), а также диоксид углерода при 23°C (без увлажнения).

Оценку ударной вязкости по Шарпи с надрезом проводили на маятниковом копре Ceast согласно ГОСТ 4647-80 при температурах 23°C и минус 40°C.

Определение температуры размягчения по Вика и температуры изгиба под нагрузкой 0,45 МПа проводили на приборе Gotech HV-2000 согласно ГОСТ 15088-83 и ГОСТ 12021-84, соответственно.

Физико-механические характеристики образцов композиций при растяжении и изгибе оценивали согласно ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 4648-71 на

разрывной машине Zwick Roell Z050 при 23°C.

Изучение структуры образцов наполнителей и композиций осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе PhenomProX фирмы Phenom-World BV (Нидерланды).

Результаты и обсуждение

Методом сканирующей электронной микроскопии проведен анализ геометрических характеристик наполнителей GF300M ероху и GF003 amino и макроструктуры полученных композиций (рис. 1, 2).



Рис. 1

Микрофотографии
стеклянного пластинчатого
наполнителя GF300 M ероху

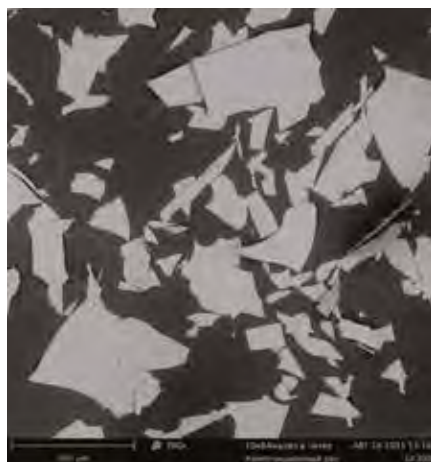


Рис. 2

Микрофотографии стеклян-
ного пластинчатого наполнителя
GF300M ероху (слева)
и GF003 amino (справа)



Установлено, что толщина частиц наполнителя GF300M составляет 0,78–1,33 мкм, длина 90–110 мкм, в то время как для GF003 – 2,3–3,3 и 25–40 мкм, соответственно. Можно предположить, что частицы GF300M ероху обладают более высоким отношением среднего диаметра к толщине, т.е. более высоким характеристическим отношением (ВХО), чем частицы GF003 amino. Таким образом, следует ожидать при их использовании более выраженного усиливающего эффекта.

Рис. 3

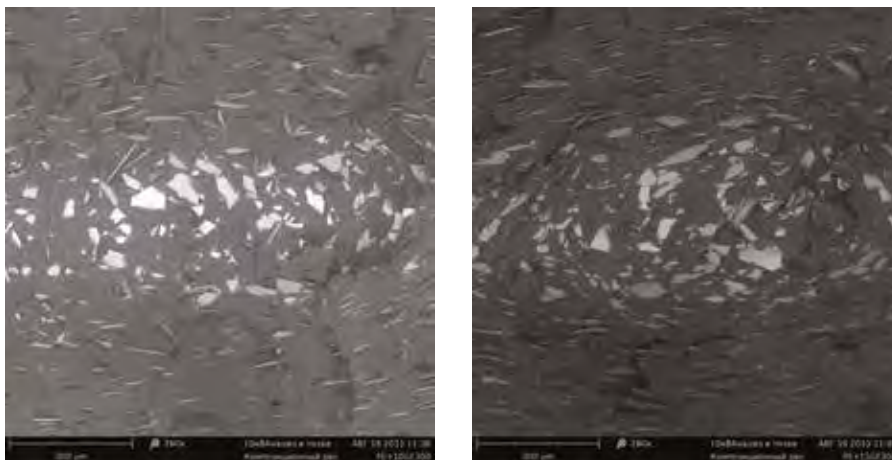
Микрофотографии образцов смесей ПЭ + 5% GF300M (1), ПЭ + 10% GF300M (2) и ПЭ + 15% GF300M (3). Низкотемпературный скол. Участки образцов у края при 260-кратном увеличении

На микрофотографиях (рис. 3 и 4) видно, что в объеме полимера наполнитель ориентируется. При этом ориентация происходит преимущественно параллельно направлению течения расплава в процессе экструзии с нарушением однонаправленности в центре образца.

Введение в смесь малеинизированного полиэтилена на характер расположения частиц наполнителей в матрицах не повлияло.

Рис. 4

Микрофотографии образцов смесей ПЭ + 5% GF300M (1), ПЭ + 10% GF300M (2) и ПЭ + 15% GF300M (3). Низкотемпературный скол. Центральная часть образца при 260-кратном увеличении



Следует отметить, что при содержании наполнителя GF300M 15 масс. % наблюдаются неориентированные чешуйки и области перекрывания соседними чешуйками друг друга, что приводит к дефектам, резко – в 3–5 раз – снижающим прочность композиций (табл. 2).

Что касается модуля упругости полимерного композиционного материала, то введение наполнителя приводит к его увеличению в 1,5–2 раза. При этом наполнитель GF300M эпоху оказывает более выраженный усиливающий эффект, чем GF003 amino, что является следствием высокого характеристического отношения первого.

Рис. 5 Микрофотографии образцов смесей ПЭ + 15% GF300M (слева) и ПЭ + МаПЭ + 15% GF300M (справа). Низкотемпературный скан

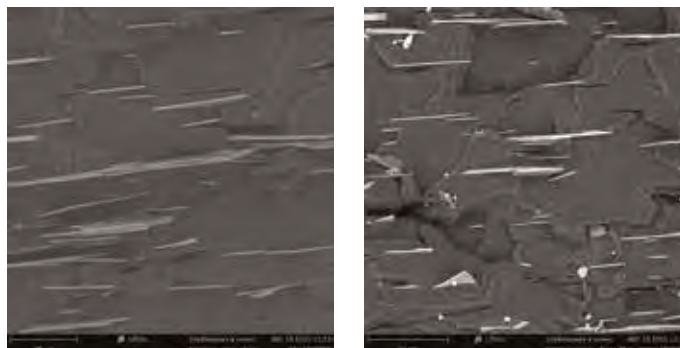
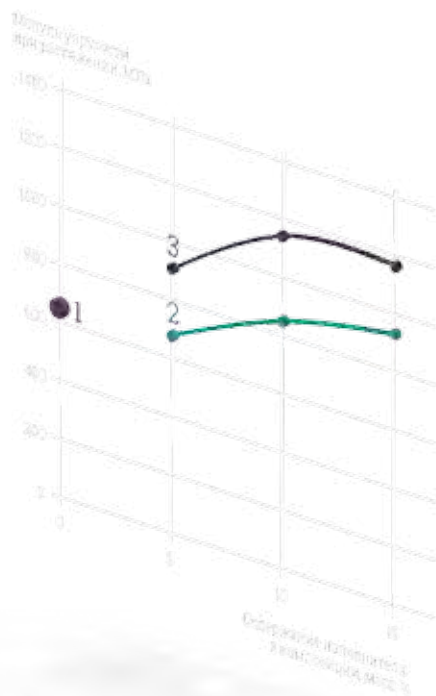


Таблица 2 Физико-механические свойства образцов смеси полиэтиленов и композиций ПЭ + GF300M эпоху и ПЭ + GF003 amino

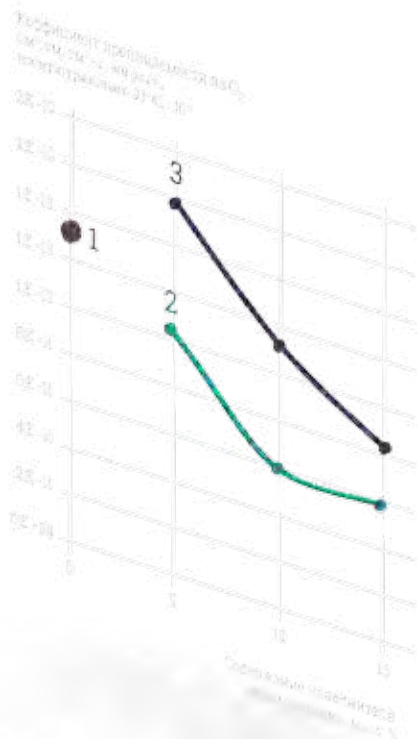
Показатель	Смесь ПЭ	ПЭ + GF300M эпоху			ПЭ + Gf003 amino		
		5%	10%	15%	5%	10%	15%
Модуль упругости при изгибе, МПа	525	789	1180	1190	564	725	854
Модуль упругости при растяжении, МПа	650	917	1154	1175	692	862	942
Предел текучести при растяжении, МПа	23	24	26	24	22	23	23
Относительное удлинение при прелеле текучести, %	9,3	18	14	17	9,6	17	17
Прочность при разрыве, МПа	23	17	9	4	18	14	7
Относительное удлинение при разрыве, %	389	229	194	130	129	193	128
Ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом при 23° С, кДж/м ²	24Р*	18Р	15Р	13Р	19Р	12Р	15
Ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом при минус 40°С, кДж/м ²	14	11	10	11	12	8,8	9,3

* Р – частичное разрушение

**Рис. 6**

Влияние типа и содержания наполнителя на модуль упругости при растяжении: 1 – исходная смесь ПЭ, 2 – GF300 ероху, 3 – GF003 amino

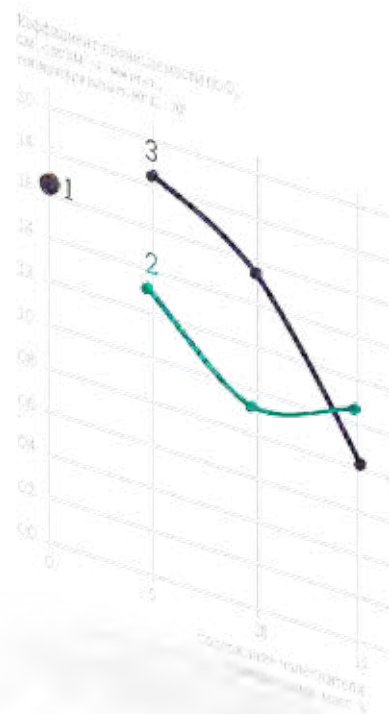
Идея снижения газопроницаемости полимерных материалов при введении стеклянного пластинчатого наполнителя заключается в уменьшении площади, доступной для диффундирующего вещества, и увеличении длины пути диффузии. Согласно данным, приведенным на рис. 7–9, с ростом содержания наполнителя в объеме смеси ПЭ наблюдается уменьшение коэффициентов проницаемости по плавной ниспадающей кривой. Для композиций ПЭ + GF300M ероху (линия 2) значения ниже, чем для ПЭ + GF003 amino, что связано со структурой наполнителя и образованием «галерей» за счет перекрывания стеклянными чешуйками друг друга.

**Рис. 7**

Зависимость коэффициентов проницаемости по кислороду при температуре испытания 23°C: 1 – исходная смесь ПЭ, 2 – GF300M ероху, 3 – GF003 amino

Рис. 8

Зависимость коэффициентов проницаемости по кислороду при температуре испытания 90°C: 1 – исходная смесь ПЭ, 2 – GF300M ероху, 3 – GF003 amino



Наибольший эффект снижения проницаемости по O₂ и CO₂ наблюдается при введении до 10 масс. % наполнителя GF300M ероху. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 15 масс. % значение проницаемости по CO₂ продолжает уменьшаться, но эффективность влияния введения наполнителя снижается, а проницаемость по O₂ (при температуре испытания 90°C) резко увеличивается.

Рис. 9

Зависимость коэффициентов проницаемости по углекислому газу: 1 – исходная смесь ПЭ, 2 – GF300M ероху, 3 – GF003 amino

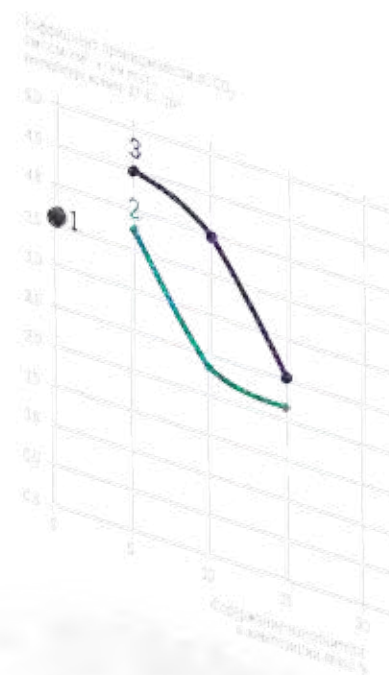


Таблица 3 Термические свойства композиций ПЭ + GF300M ероху и ПЭ + GF003 amino

Показатель	Смесь ПЭ	ПЭ + GF300M ероху			ПЭ + Gf003 amino		
		5%	10%	15%	5%	10%	15%
Температура изгиба под нагрузкой 0,45 МПа, °С	62	72	90	97	64	78	79
Температура размягчения по Вика при нагрузке 10 Н, °С	128	128	127	128	128	128	128
Температура плавления, °С	136	136	135	135	135	136	135
Температура кристаллизации, °С	112	111	112	112	112	112	112

Увеличение деформационной теплостойкости с 62°C для смеси ПЭВП до 79°C и 97°C для ПЭВП + GF003 и ПЭВП + GF300M, соответственно, может быть связано с концентрацией в поверхностных слоях литых образцов наполнителя, который оказывает сопротивление приложенной изгибающей нагрузке.

Введение наполнителя в смеси полиэтиленов не привело к измене-

нию температуры размягчения по Вика. Изменение данной характеристики возможно только при больших концентрациях наполнителя, когда соседние частицы наполнителя будут образовывать на поверхности образцов квазинепрерывные жесткие ориентированные структуры, размер которых сопоставим с диаметром пенетрирующей иглы.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение стеклянного чешуйчатого наполнителя GF300M ероху в концентрации 10 масс.% является альтернативным путем для повышения барьерных свойств по отношению к O₂ и CO₂ многослойных полимерных труб, работающих при температурах более 95°C.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски; пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
- 2 Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. – 272 с.
- 3 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. – 573 с.