

10. Галиханов М.Ф. Композиционные короноэлектреты на основе полистирола и белой сажи // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2005. - Т. 11, № 2. - С. 199-208.
11. Ko W.-C., Lee B.-S., Chen J.-L. et al. A blended polymer electret-based micro-electronic power generator // Proc. SPIE 6928, Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems. - 2008. - 69281V
12. Gaur M.S., Singh P.K., Chauhan R.S. Optical and Thermo Electrical Properties of ZnO Nano Particle Filled Polystyrene // Journal of Applied Polymer Science. - 2010. - V. 118. - P. 2833-2840.
13. Горюховатский Ю.А., Гулякова А.А., Муслимова А.А. О природе электретного состояния в композитных полимерных пленках на основе ударопрочного полистирола // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 8. - С. 97-101.
14. Gulyakova A., Frubing P., and Gorokhovatskiy Yu. Relaxation processes and electrets properties of titanium-dioxide filled high-impact polystyrene films // Proceedings of 14th International Symposium on Electrets, Montpellier, France. - 2011. - P. 139?140.
15. Galikhanyov, M.F., Dymova, M.A., Deberdeev, R.Y., Muslimova, A.A. Investigating the electret properties of expanded polystyrene // International Polymer Science and Technology. - 2012. - V. 39, Issue 8. - P. T33-T35.
16. Hsu J.-C., Lee W.-Y., Wu H.-C. et al. Nonvolatile memory based on pentacene organic field-effect transistors with polystyrene para-substituted oligofluorene pendent moieties as polymer electrets // J. Mater. Chem. - 2012. - V. 22. - P. 5820-5827.
17. Chiu, Y.-C., Otsuka, I., Halila, S. et al. High-performance nonvolatile transistor memories of pentacene using the green electrets of sugar-based block copolymers and their supramolecules // Advanced Functional Materials. - 2014. - V. 24, Issue 27. - P. 4240-4249.
18. Kilic A., Shim E., Yeom B.Y., Pourdeyhimi B. Improving electret properties of PP filaments with barium titanate // Journal of Electrostatics. - 2013. - V. 71. - P. 41-47.
19. Bodurov I., Yovcheva T., Sainov S. PMMA films refractive index modulation via TiO₂ nanoparticle inclusions and corona poling // Colloid and Polymer Science. - 2014. - V. 292, Issue 11. - P. 3045-3048.
20. Темнов Д.Э., Фомичева Е.Е., Стожаров В.М. Влияние талька на электретные свойства и структуру полиэтилена высокого давления // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17, № 14. - С. 321-323.
21. Горюховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. - 248 с.
22. Кравцов А.Г. О методах исследования электретного состояния полимерных материалов. // Пласт. массы. 2000. № 8. С. 6-10.

УДК 678

Модификация структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций

Е.А. ДУДОЧКИНА¹, Д.И. ЛЯМКИН¹, А.Н. ЖЕМЕРИКИН², П.А. ЧЕРКАШИН²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

² ООО "Полимерформация", Москва, Россия

kate-da@mail.ru

Исследовано влияние добавок сополимеров этилена на механические свойства наполненных полиолефиновых композиций на основе ПЭ-108-Мел. Установлено, что наилучшие деформационные свойства обеспечиваются при введении сополимеров этилена с пропиленом с содержанием этилена 50–70%. Показано, что рост относительного удлинения при введении сополимеров связан с аморфизацией полимерной основы.

Ключевые слова: полиолефины, наполнение, механические свойства

In this work the influence of ethylene copolymers on the mechanical properties of the compositions on filled polyethylene compounds was investigated. It was shown that deformation properties is much better for ethylene-propylene copolymers (50-70% ethylene). Increasing the deformation was shown to be associated with a lesser degree of crystallinity.

Keywords: polyolefins, filling, mechanical properties

Использование высоконаполненных полиэтиленовых композиций встречает ряд трудностей вследствие недостаточного уровня механических и, прежде всего, деформационных свойств. Между тем растут объемы отходов полиэтилена – вторичный ПЭ [1], который мог бы перерабатываться в конструкционные материалы малоответственного назначения путем наполнения доступными наполнителями, в частности карбонатом кальция. В связи с этим задача улучшения

технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций приобретает особую актуальность.

Считается, что из-за высокой степени кристалличности полиэтилен вообще мало пригоден для наполнения. Кристаллиты в таких системах сами по себе могут рассматриваться как частицы наполнителя [2]. Введено даже понятие "межструктурного наполнения" когда частицы наполнителя

располагаются между кристаллитами, что приводит к увеличению локальной степени наполнения в аморфных областях по отношению к общей степени наполнения и вызывает ухудшение механических и, прежде всего, деформационных свойств.

Известно, что для улучшения механических свойств наполненных полиолефинов предлагается дополнительно вводить небольшое количество твердых пластификаторов (5–10 мас.%) в частности сополимеров этилена [2, 3].

В связи с этим особую актуальность приобретает исследование влияния природы сополимеров этилена на механические свойства высоконаполненных полиэтиленовых композиций.

В качестве базовой использована композиция на основе ПЭВД 10803-020 (ПЭ-108) и мела (М-60). С увеличением содержания мела в смеси с ПЭ-108 до 60% уменьшается прочность и резко снижается разрывная деформация (рис. 1).

При этом удовлетворительная сырьевая себестоимость обеспечивается при 50–60% мела, при котором разрывная деформация составляет всего 22–9 %, что не удовлетворяет эксплуатационным требованиям.

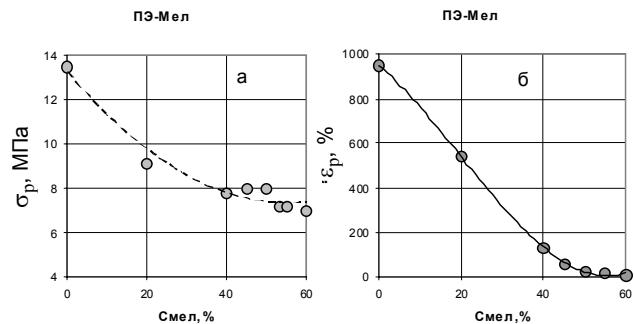


Рис. 1. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от содержания мела в композиции с ПЭ-108.

В качестве модифицирующих добавок (твердых пластификаторов) использовали:

- сополимер этилена с винилацетатом СЭВА-113 с содержанием винилацетата 10–14% .
- тройной сополимер этилена- винилацетата и малеинового ангидрида (марка 2113);
- парафиновый воск Par. Wax.
- сополимеры этилена с пропиленом (СКЭПТ) с различным содержанием этилена, производства России и зарубежных марок Vistalon и Suprene отличающиеся значением вязкости по Муни.

Характеристики исходных добавок, данные ДСК и показатели механических свойств наполненных композиций ПЭ-108:Мел = 50:50 с 10% сополимеров приведены в таблице.

В настоящее время существует гипотеза о необходимости аморфизации полиэтилена для использования его в качестве

полимерной основы наполненных композиций с целью улучшения их механических и, прежде всего деформационных свойств. Энталпия плавления используемых сополимеров (табл. 1) значительно меньше, чем у полиэтилена, и их введение может привести к его аморфизации.

Действительно (рис. 2), с уменьшением энталпии плавления сополимеров наблюдается тенденция к снижению ΔH плавления полимерной матрицы наполненной композиции. Однако это снижение не столь значительно от 60 Дж/г для индивидуального ПЭ до 45–50 Дж/г для композиции с 10% сополимеров.

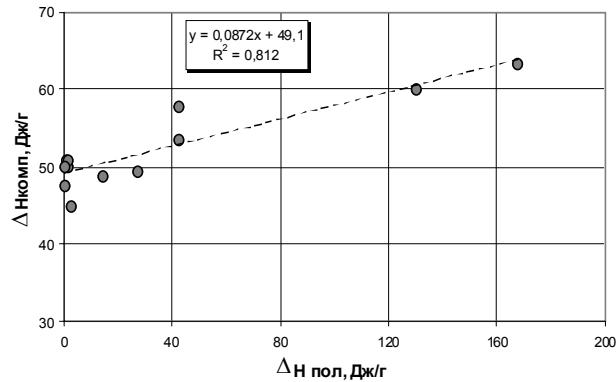


Рис. 2. Корреляционная зависимость между значениями энталпии плавления наполненных композиций (ПЭ-108, 10% сополимеров, Мел - 50%) и сополимеров - модификаторов.

Для каучуков СКЭПТ наблюдаются минимальные значения ΔH при содержании этилена в диапазоне 50–70% (рис.3) Поэтому именно эти каучуки целесообразно использовать для модификации наполненных ПЭ композиций.

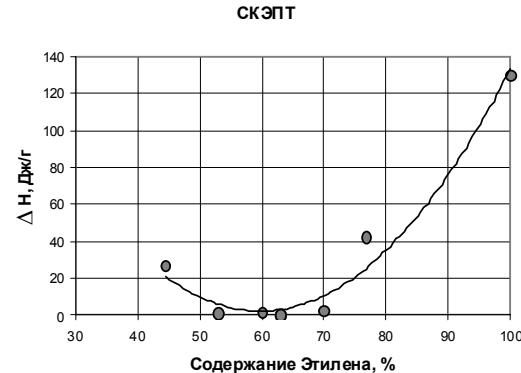


Рис. 3. Зависимость энталпии плавления сополимеров этилена и пропилена (СКЭПТ) от содержания этилена.

В общем случае с уменьшением энталпии плавления наблюдается увеличение относительного удлинения наполненной композиции (рис.4).

Таблица 1. Влияние сополимеров этилена (10%) на свойства наполненной композиции ПЭ-108, мел – 50%.

| Сополимер | Свойства сополимера (каучука) | | | | | Свойства композиции | | | |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| | Массовая доля этилена, % | Вязкость по Муни, у.е.(125°C) | $-\Delta H$, Дж/г | σ_p , МПа | ε_p , % | $T_{пл.}$, °C | $-\Delta H$, Дж/г | σ_p , МПа | ε_p , % |
| Без добавки | | | 130,6 | 15 | 860 | 107 | 60,0 | 8,0 | 22 |
| СЭВА-113 | | | 42,3 | 15,8 | 1200 | 108 | 57,7 | 8,5 | 40 |
| 2113 | | | 14,2 | 15,7 | 1670 | 107 | 48,8 | 10,8 | 85 |
| Parafin Wax | | | 168 | | | 108 | 63,2 | 6,8 | 12 |
| Vistalon 1703 | 76,8 | 25 | 42,4 | 3,9 | 710 | 107 | 53,4 | 6,5 | 88 |
| Vistalon 404 | 44,5 | 28 | 26,9 | 0,23 | 2410 | 105 | 49,4 | 6,4 | 130 |
| Suprene 501 A | 53 | 30 | 0,99 | 0,3 | 923 | 104,9 | 50,0 | 5,9 | 112 |
| Suprene 6090 F | 70 | 55 | 2,43 | 8,0 | 2000 | 104,5 | 45,0 | 7,8 | 156 |
| Suprene 5206 F | 60 | 85 | 1,58 | 1,5 | 2475 | 103,8 | 50,9 | 7,2 | 340 |
| СКЭПТ-40 | 60-67 | 25 | 0,27 | 0,5 | 530 | 106 | 47,4 | 7,4 | 114 |
| СКЭПТ-50 | 60-67 | 29 | 0,16 | 0,5 | 577 | 106 | 50,0 | 7,0 | 120 |

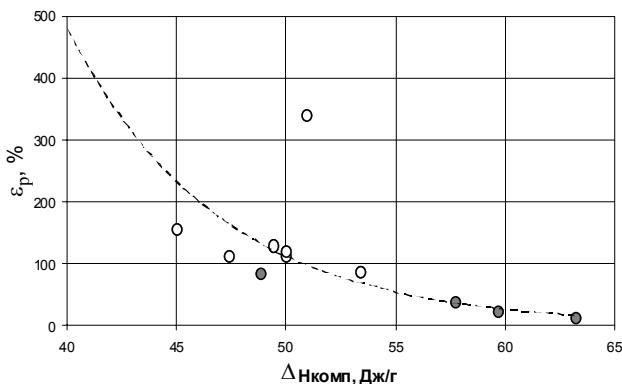


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения наполненных композиций от энталпии плавления. Белые точки – композиции на основе СКЭПТ.

ПЭ, 10% СКЭПТ, Мел50%

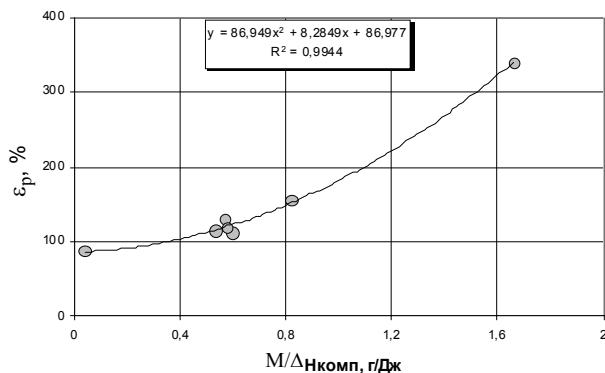


Рис. 5. Зависимость разрывной деформации наполненных композиций от показателя $M/\Delta H$.

Однако для композиций на основе ПЭ-СКЭПТ (белые точки) наблюдается существенный разброс данных. Это может быть связано с отличиями каучуков СКЭПТ по показателю вязкость по Муни (M), который пропорционален величине молекулярной массы. В общем случае увеличение молекулярной массы полимера должно приводить к увеличению относительного удлинения. Поэтому для характеристики композиций на основе каучуков СКЭПТ использовали объединенный показатель – отношение $M/\Delta H$ (рис. 5).

Таким образом, для модификации наполненных композиций ПЭ-СКЭПТ необходимо использовать каучуки с наименьшим значением энталпии плавления и максимальной молекулярной массой (вязкость по Муни).

В ходе исследования, таким образом, было показано, что механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций можно улучшать, добавляя к ним сополимеры этилена с меньшей степенью кристалличности по сравнению с чистым полиэтиленом. Аморфизация композиций ведет к увеличению их относительного удлинения. Наилучшим эффектом с точки зрения аморфизации полиэтилена и увеличения относительного удлинения обладают сополимеры этилена с пропиленом (СКЭПТ) с наименьшим значением энталпии плавления и максимальной молекулярной массой (вязкость по Муни).

Литература

1. Вторичное использование полимерных материалов: сб. ст. /под ред. Любешкиной Е. Г. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
2. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.
3. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – 152 с.

УДК 678.744:541.64

Полимерные материалы на основе акрилатов и модифицированных лигносульфонатов

В.И. ЧУРСИН

Московский государственный университет дизайна и технологии
mars8848@rambler.ru

Исследовано влияние ферментативной обработки технических лигносульфонатов лакказой на кинетику синтеза и свойства сополимерных материалов на основе метакриловой кислоты.

Ключевые слова: полимеры, лигносульфонаты, окисление, модификация, синтез, кинетика.

The effect of enzyme treatment on the technical lignosulfonates laccase kinetics of synthesis and properties of materials based on copolymer of methacrylic acid.

Keywords: polymers, lignosulphonates, oxidation, modification, synthesis, kinetics.

В получении высокоеффективных наполняющих и додубливающих полимерных материалов важное место отводится использованию в их составе растительных компонентов, обеспечивающих высокую формирующую способность этих полимеров. В частности известны сополимеры на основе акриловых мономеров и растительных дубителей, таких как кве-

брахо, дуб, ива [1]. Растительные дубители относятся к полифенольным соединениям сложного состава, которые извлекаются из различных частей растений методом экстракции в водных или водно-органических средах. Возможность получения привитых сополимеров обусловлена образованием активных центров на фенольных фрагментах макромолекулы