

Влияние пластификатора на физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности и кварца

Influence of plasticizer on the physical and mechanical properties of composites based on low density polyethylene and quartz

З.А. ГЕМБЕРЛИ¹, Г.Р. АЗИЗБЕЙЛИ¹, Н.Б. АРЗУМАНОВА², С.Р. АБДАЛОВА²

Z.A. GEMBERLY¹, G.R. AZIZBEYLI¹, N.B. ARZUMANOVA², S.R. ABDALOVA²

¹ Институт нефтехимических процессов им. Ю. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

² Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

¹ Institute of Petrochemical Processes named after Y.Mammadaliyev of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

² Institute of Polymeric Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayt, Azerbaijan

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено влияние содержания кварца (диоксида кремния) на основные физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности. Показано, что введение компатибилизатора – сополимера полиэтилена высокой плотности с малеиновым ангидридом – в состав композита способствует улучшению свойств и совместимости смешиваемых компонентов смеси. Использование синтезированного полиэтиленового воска в качестве пластификатора позволило в значительной степени улучшить деформационные способности высоконаполненных композитов. Методом термомеханических исследований показаны закономерности изменения термомеханических кривых в температурном диапазоне 20–200°C, в зависимости от концентрации кварца в присутствии пластификатора и компатибилизатора.

Ключевые слова: кварц, полиэтилен низкой плотности, композит, термомеханические кривые, разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, пластификатор

The influence of quartz (silicon dioxide) content on main physical and mechanical properties of composites based on low density polyethylene is considered. It is shown that the introduction of a compatibilizer – a copolymer of high-density polyethylene with maleic anhydride – into the composition improves the properties and compatibility of the mixed components. The use of synthesized polyethylene wax as a plasticizer made it possible to significantly improve the deformability of highly filled composites. The method of thermomechanical studies shows the patterns of change in thermomechanical curves in the temperature range of 20–200°C, depending on the concentration of quartz in the presence of a plasticizer and a compatibilizer.

Keywords: quartz, low-density polyethylene, composite, thermomechanical curves, breaking stress, tensile yield strength, plasticizer

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-30-35

Интенсивное развитие различных отраслей промышленности обуславливает необходимость использования уникальных полимерных композитов для замены конструкционных изделий, изготовленных на основе дорогостоящих цветных металлов [1–3]. В этом направлении представляется возможным решить не только проблему снижения себестоимости конструкционных изделий, но и обеспечить условия для получения высококачественных полимерных материалов, обладающих устойчивостью к агрессивным средам, удовлетворительной прочностью, способностью перерабатываться на высокопроизводительных оборудовании такими методами, как литье под давлением и экструзия [4–6]. Следует при этом отметить, что наиболее перспективными полимерными материалами являются композиты, которые были получены путем введения различных минеральных наполнителей в полиолефины. В процессе введения наполнителя в состав полиолефина представляется возможным существенным образом повлиять на прочностные свойства композитов [7, 8]. Однако по мере увеличения концентрации наполнителя наблюдается ухудшение относительного удлинения композитов вплоть до появления хрупкости. В связи с этим возникала необходимость уменьшения хрупкости композитов путем использования высокоэффективных компатибилизаторов и пластификаторов [9, 10].

Целью данной работы является улучшение качественных показателей наполненных кварцем композитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 108-14 (SOCAR-POLYMER),

который характеризуется следующими свойствами: плотность 923 кг/м³, показатель текучести расплава (ПТР) 7,8 г/10 мин при нагрузке 5 кг, разрушающее напряжение 9,6 МПа, прочность на изгиб 16,2 МПа, относительное удлинение 360%, теплостойкость по Вика 85°C, температура плавления 101°C, степень кристалличности 59%.

Пластификатор (ПЭВ) – низкомолекулярный полиэтиленовый воск со средней молекулярной массой, равной 2500 – был синтезирован в Институте нефтехимических процессов имени Ю. Мамедалиева НАН Азербайджана.

Кварц – один из распространенных в мире минералов, является полиморфной модификацией диоксида кремния. Химическая формула SiO₂.

Компатибилизатор (ПЭМА) – функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полиэтилен высокой плотности – ПЭМА марки Exxellor PE 1040. Степень прививки МА в составе ПЭВП составляет 5,6% масс., ПТР = 48 г/10 мин.

Перекись дикумила (ПД) – агент вулканизации полимерных материалов. Концентрацию ПД варьировали в пределах 0,25–2,0% масс.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение композитов ПЭВП определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Размер частиц кварца составлял 1–2 мкм, его определяли на приборе модели Mastersizer-3000 (Malvern).

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Термомеханические свойства определяли на приборе Канавца. Деформация измерялась при постоянной нагрузке (интегральным способом) при последовательно изменяющихся температурах (T). При построении термомеханической кривой полимера $\Delta = f(T)$ очень важно охватить по возможности всю температурную область существования полимера – стеклообразное (кристаллическое), высокоэластическое и вязкотекучее состояния. Термомеханические кривые отражают все возможные физические, физико-химические и химические изменения, протекающие в образце в процессе изменения температуры опыта, и тем самым позволяют получить достоверную информацию о значимых для переработки полимеров температурных переходах. Испытания проводились на таблетках композита диаметром 20 мм и толщиной 6 мм [11, 12].

С целью модификации свойств ПЭНП в его состав вводили кварц с размером частиц 1,0–2,0 мкм. Предварительно на горячих вальцах в состав ПЭНП вводили 2,0% масс. ПЭМА. Количество кварца в составе ПЭНП варьировали в пределах 5, 10, 15, 20, 25 масс.%. Смешение компонентов осуществляли на вальцах при температуре 160–170°C путем введения кварца в расплав смеси ПЭНП + 3,0% масс. (ПЭМА) + 1,0–5,0% масс. ПЭВ в течение 7–8 минут. С целью вулканизации композитов ПЭНП перекись дикумила (ПД) добавляли в расплав полимерной смеси после введения всех компонентов смеси.

Прессование пластин для испытания физико-механических свойств проводили под прессом при температуре 170°C и давлении 50 тн.

Результаты и их обсуждение

Перед тем, как приступить к исследованию наполненных кварцем композитов ПЭНП, представлялось интересным рассмотреть вначале вопросы, связанные с улучшением совместимости полимерной матрицы с кварцем. Для решения этой проблемы нами в качестве компатибилизатора использовался малеминизированный ПЭВП (ПЭМА). Поскольку введение кварца в состав ПЭНП приводило к чрезмерной жесткости и хрупкости образцов, нами в состав полимерной матрицы дополнительно был введен ПЭВ. Для ясного понимания процессов, протекающих в наполненных композитах, мы считали целесообразным рассмотреть селективное влияние компатибилизатора и пластификатора на комплекс их важнейших свойств.

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния концентрации кварца на основные физико-механические свойства композитов ПЭНП в присутствии и отсутствии компатибилизатора. Концентрацию кварца в составе ПЭНП варьировали в пределах 5–25% масс.

Из сопоставительного анализа данных образцов 1–6 в этой таблице можно установить, что с увеличением содержания кварца наблюдается изменение прочностных свойств с максимумом при 15% масс. содержании кварца. При этом соотношение предела текучести при растяжении и разрушающего напряжения существенным образом зависит от содержания кварца и значения относительного удлинения. Так, например, при сравнительно высоких значениях относительного удлинения предел текучести при растяжении имеет более низкие значения по отношению к разрушающему напряжению. При концентрации кварца свыше

10% масс. относительное удлинение образцов резко снижается, а значения предела текучести при растяжении, наоборот, превалируют над разрушающим напряжением. Следует при этом отметить, что введение кварца приводит к резкому ухудшению текучести композитов ПЭНП. При 20–25% масс. содержании кварца ПТР композитов практически приближается к нулю. Из сопоставительной оценки данных в таблице 1 можно установить, что введение ПЭМА в состав композитов ПЭНП приводит к улучшению их ПТР. Обусловлено это обстоятельство тем, что ПЭМА – это низкомолекулярный полимер, благодаря чему он характеризуется очень высоким значением ПТР, равным 48 г/10 минут. Именно высокая текучесть расплава позволяет макроцепям ПЭМА адсорбироваться на поверхности частиц кварца, образуя своеобразный адгезионный монослой, положительно сказывающийся на свойствах композитов ПЭНП [13–16].

Обнаруженные закономерности напрямую связаны с зависимостью деформации от приложенного напряжения, которая приводится на рис. 1 и 2.

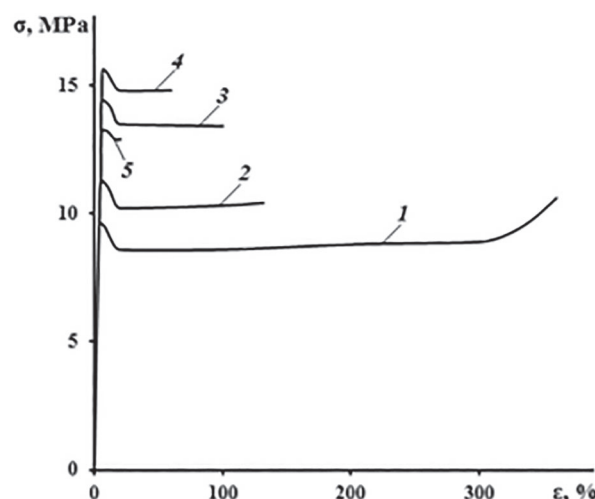


Рис. 1. Деформационная кривая σ — ϵ исходного ПЭНП (1) и его композитов с различным содержанием кварца, в % масс.: 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20.

Из рис. 1 можно заметить, что исходный ПЭНП имеет деформационную кривую, на которой в области упругой деформации наблюдается своеобразный «горб» приложенного напряжения, максимальное значение которого соответствует пределу текучести при растяжении. В процессе деформации значение напряжения сохраняется на большом участке деформационной кривой. И только при удлинении свыше 200% напряжение постепенно возрастает, и при удлинении 360% происходит разрыв образца. Собственно, вот это возрастание напряжения в конце деформационной кривой свидетельствует о том, что разрушающее напряжение превалирует над пределом текучести при растяжении. И по мере возрастания содержания кварца происходит резкое снижение деформации, в результате которого предел текучести при растяжении становится всегда выше разрушающего напряжения. Следует принять во внимание и тот факт, что процесс растяжения ПЭНП сопровождается образованием характерной

Таблица 1. Влияние ПЭМА на физико-механические свойства наполненных композитных материалов на основе ПЭНП и кварца.

№№	Состав полимерного композита, % масс.	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин. при нагрузке 5 кг	Теплостойкость по Вика, °С
1	ПЭНП	9,6	10,5	360	7,8	85
2	ПЭНП + 5 кв	11,2	10,6	115	3,7	86
3	ПЭНП + 10 кв	14,5	13,6	85	2,1	88
4	ПЭНП + 15 кв	15,7	14,8	50	1,0	88
5	ПЭНП + 20 кв	13,3	13,0	20	0,4	89
6	ПЭНП + 25 кв	11,8	11,8	—	—	91
7	ПЭНП + 2 К	8,8	9,1	375	8,6	85
8	ПЭНП + 5 кв + 2 К	11,6	10,3	140	4,3	85
9	ПЭНП + 10 кв + 2 К	15,4	13,8	105	3,0	88
10	ПЭНП + 15 кв + 2 К	16,2	15,0	75	1,8	88
11	ПЭНП + 20 кв + 2 К	14,0	13,3	50	0,9	89
12	ПЭНП + 25 кв + 2 К	12,5	12,1	30	0,5	90

Кв – кварц, К – компатибилизатор (ПЭМА)

«шейки», которая стабилизирует прочность образца [17–20]. Введение высокой концентрации наполнителя затрудняет процесс формирования шейки в образце вследствие того, что подвижность «проходных» цепей в межферолитном пространстве блокируется со стороны твердых частиц [21–23]. В конечном итоге все это отражается на уменьшении относительного удлинения. Сопоставляя деформационные кривые на рис. 1, можно увидеть, что с увеличением содержания кварца в исходном ПЭНП до 15% масс. наблюдается снижение относительного удлинения, но при этом предел текучести при растяжении принимает максимальное значение. При 25% масс. содержании кварца образец хрупко разрушается, т.е. относительное удлинение имеет нулевое значение. И поэтому на рис. 1 деформационную кривую этого композита показать не представилось возможным.

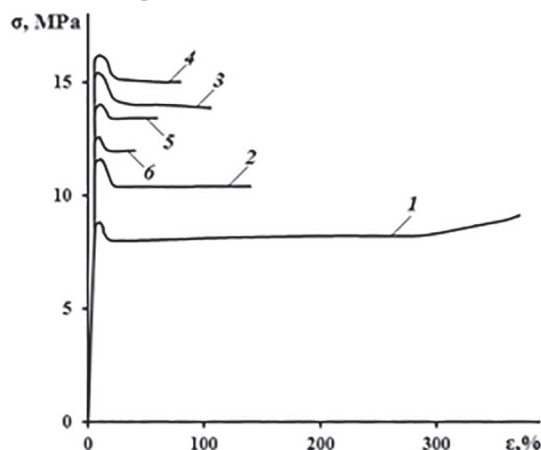


Рис. 2. Деформационная кривая $\sigma \rightarrow \epsilon$ компатибилизированного ПЭНП с 2,0% масс. ПЭМА (1) и его композитов с различным содержанием кварца, в % масс.: 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25.

По данным рис. 2 в компатибилизированных образцах прочность композитов ПЭНП заметно возрастает. В сравнении с некомпатибилизированными образцами ПЭНП введение ПЭМА приводит к заметному улучшению удлинения и прочностных характеристик композитов. При этом у образцов с 25% масс. содержанием кварца относительное удлинение возрастает и ста-

новится равным 30%. Это обстоятельство имеет важное значение, так как позволяет еще раз убедиться в необходимости использования ПЭМА для улучшения совместимости смешиваемых компонентов смеси.

Следующим этапом являлось исследование влияния концентрации полиэтиленового воска (ПЭВ) в качестве пластификатора на кварцнаполненные композиты ПЭНП, результаты исследования которых приводятся в таблице 2. Концентрацию ПЭВ варьировали в пределах 1–3% масс. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в этой таблице, можно заметить, что ПЭВ оказывает неоднозначное влияние на свойства наполненных кварцем композитов ПЭНП. Характерно, что при введении минимального количества (1,0% масс.) ПЭВ наблюдается общая тенденция к увеличению прочностных показателей, относительного удлинения и ПТР композитов. Дальнейшее повышение концентрации ПЭВ сопровождается уже некоторым снижением прочностных показателей у композитов с 5,0–10% масс. содержанием кварца. Однако у образцов с 15–25% масс. содержанием кварца, наоборот, наблюдается рост прочностных показателей и относительного удлинения. Эффективность действия ПЭВ возрастает у образцов со сравнительно высоким содержанием наполнителя.

В данном случае возрастание ПТР композитов с введением ПЭВ еще раз подтверждает его пластифицирующую роль в наполненных кварцем композитах ПЭНП. Поскольку ПЭВ по своему составу является низкомолекулярным аналогом ПЭВП, то мы не исключаем вероятность его участия в межпачечной и внутриспачечной пластификации наполненных композитов. Согласно данным таблицы 2, введение 3,0% масс. ПЭВ приводит к некоторому снижению прочностных показателей и улучшению ПТР и относительного удлинения композитов. Полученные данные еще раз подтверждают пластифицирующую роль ПЭВ.

В данной работе основное внимание уделяется решению двух основных проблем – улучшению совместимости полимерной матрицы с кварцем с использованием ПЭМА и испытанию пластифицирующей роли ПЭВ в высоконаполненных композитах ПЭНП. При этом важно было установить совместное влияние ПЭМА и ПЭВ на рассматриваемые композиты ПЭНП. С этой целью в таблице 2 приводятся результаты исследования влия-

Таблица 2. Влияние содержания пластификатора (ПЭВ) на физико-механические свойства композитных материалов на основе ПЭНП и кварца.

№№	Состав полимерного композита, масс.	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин.	Теплостойкость по Вика, °С
1	ПЭНП + 5 кв + 1 ПЭВ	11,8	10,9	120	4,8	86
2	ПЭНП + 10 кв + 1 ПЭВ	14,9	13,2	95	2,9	86
3	ПЭНП + 15 кв + 1 ПЭВ	16,3	15,1	70	2,1	87
4	ПЭНП + 20 кв + 1 ПЭВ	14,3	13,5	50	1,2	87
5	ПЭНП + 25 кв + 1 ПЭВ	12,7	12,4	10	0,3	87
6	ПЭНП + 5 кв + 2 ПЭВ	11,0	9,7	120	5,5	85
7	ПЭНП + 10 кв + 2 ПЭВ	14,1	12,4	100	3,5	85
8	ПЭНП + 15 кв + 2 ПЭВ	17,0	15,5	80	2,5	85
9	ПЭНП + 20 кв + 2 ПЭВ	15,5	14,3	60	1,9	86
10	ПЭНП + 25 кв + 2 ПЭВ	14,2	13,6	20	0,7	86
11	ПЭНП + 5 кв + 3 ПЭВ	9,8	8,5	110	6,1	84
12	ПЭНП + 10 кв + 3 ПЭВ	13,0	11,8	95	4,1	85
13	ПЭНП + 15 кв + 3 ПЭВ	15,6	13,9	80	2,9	85
14	ПЭНП + 20 кв + 3 ПЭВ	13,9	13,2	60	2,7	85
15	ПЭНП + 25 кв + 3 ПЭВ	13,5	13,0	20	1,0	85
16	ПЭНП + 5 кв + 2 К + 1 ПЭВ	11,5	10,2	120	5,9	86
17	ПЭНП + 10 кв + 2 К + 1 ПЭВ	15,4	14,1	90	3,5	86
18	ПЭНП + 15 кв + 2 К + 1 ПЭВ	16,9	15,4	75	2,8	86
19	ПЭНП + 20 кв + 2 К + 1 ПЭВ	15,2	14,3	50	1,7	86
20	ПЭНП + 25 кв + 2 К + 1 ПЭВ	13,6	13,3	10	0,5	86
21	ПЭНП + 5 кв + 2 К + 2 ПЭВ	10,4	9,2	125	6,2	84
22	ПЭНП + 10 кв + 2 К + 2 ПЭВ	15,3	13,8	90	3,7	84
23	ПЭНП + 15 кв + 2 К + 2 ПЭВ	18,2	17,0	80	3,0	85
24	ПЭНП + 20 кв + 2 К + 2 ПЭВ	16,4	15,5	65	2,1	85
25	ПЭНП + 25 кв + 2 К + 2 ПЭВ	15,2	14,8	20	0,7	85
26	ПЭНП + 5 кв + 2 К + 3 ПЭВ	9,4	8,6	130	4,5	84
27	ПЭНП + 10 кв + 2 К + 3 ПЭВ	12,3	10,9	90	3,7	84
28	ПЭНП + 15 кв + 2 К + 3 ПЭВ	14,7	13,4	75	2,6	84
29	ПЭНП + 20 кв + 2 К + 3 ПЭВ	13,5	12,5	55	1,9	85
30	ПЭНП + 25 кв + 2 К + 3 ПЭВ	13,0	12,6	30	0,8	85

*кв – кварц, К – компатилизатор

ния концентрации ПЭВ на компатибилизированные композиты ПЭНП (образцы 16–30). Как видно из этой таблицы, одновременное использование ПЭМА и ПЭВ способствует улучшению свойств композитов только при определенных соотношениях компонентов смеси. Так, например, из сопоставительного анализа образцов 1–5 и образцов 16–20 можно заметить, что в присутствии 2,0% масс. компатибилизатора введение 1,0% масс. ПЭВ в состав композитов приводит к некоторому возрастанию их прочностных показателей с максимумом предела текучести при растяжении 16,9 МПа при 15% масс. содержании кварца. При введении 2,0% масс. ПЭВ в образцы 21–25 максимальные значения прочности также достигаются у композита с 15% содержанием кварца. Введение 3,0% масс. ПЭВ в состав компатибилизированного ПЭНП (образцы 26–30) сопровождается значительным снижением прочностных показателей. Сравнительно лучшими значениями прочностных показателей характеризуются образцы 23–25, содержащие 15–25% масс. кварца, 2,0% масс. ПЭМА и 2,0% масс. ПЭВ. Как и следовало ожидать, независимо от содержания кварца в ПЭНП, увеличение концентрации ПЭВ от 1,0 до 3,0% масс. сопровождается повышением относительного удлинения и ПТР композитов. Теплостойкость – это физическая величина, которая очень чувствительна к введению пластификаторов. Подтверждением этому являются результаты сопоставительного анализа теплостойкости образцов таблицы 1 и таблицы 2. Как видно из этих таблиц, теплостойкость пластифицированных композитов в основном ниже, чем у компатибилизированных и непластифицированных композитов ПЭНП.

Термомеханический метод анализа полимеров является одним из эффективных методов изучения физических характеристик полимеров и, в некотором роде, химических свойств. Этот метод позволяет оценить термодформационное поведение полимерных материалов в различных температурных режимах, которые необходимо знать и учитывать при разработке методик переработки материалов. Применяется для исследования влияния различных внешних воздействий на закономерность изменения деформации от температуры [18, 21–23].

Наряду с этим, термомеханические исследования полимерных композитов позволяют получить довольно обширную информацию о роли наполнителя или пластификатора в изменении фазового перехода первого рода. Эффективность этого метода исследования заключается в том, что в процессе анализа термодформационных кривых представляется возможным получить полезную информацию о поведении полимерного материала в твердом, высокоэластичном и вязкотекучем состояниях. Последнее обстоятельство позволяет сделать определенные прогнозы не только для определения температурного режима их переработки, но и осуществить выбор эксплуатационных условий их применения в качестве конструкционных изделий [24–26].

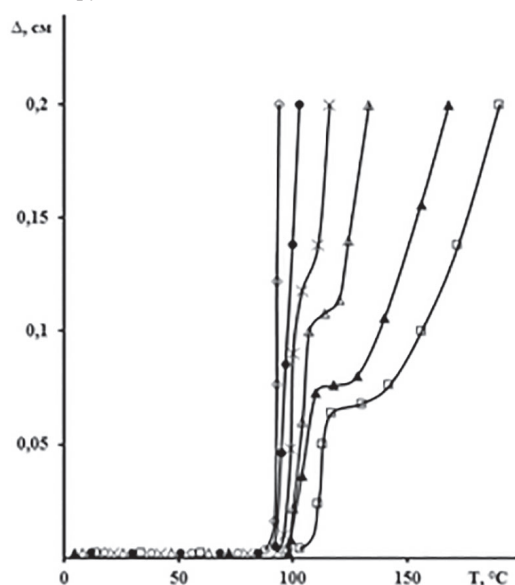


Рис. 3. Термомеханические кривые зависимости деформации (Δ) от температуры для исходного ПЭНП (о) и его композитов с кварцем, в % масс.: • – 5,0; × – 10; Δ – 15; ▲ – 20; □ – 25.

На рис. 3 приводятся термомеханические кривые наполненных композитов ПЭНП с различным содержанием кварца. Анализируя термомеханические кривые на этом рисунке, можно установить, что с увеличением концентрации кварца наблюдаются некоторые характерные отклонения в области вязкотекучего состояния. И чем больше содержание кварца в составе ПЭНП, тем отчетливее проявляется своеобразное «плато». Плато соответствует такому состоянию, когда увеличение температуры опыта в меньшей мере влияет на деформационную способность композита. Появление подобных эффектов можно интерпретировать, исходя из предположения о том, что частицы наполнителя, скопившиеся в аморфной межфазной области, создают определенные стерические препятствия для размягчения и оплавления кристаллических образований ПЭНП. Чем больше концентрация частиц наполнителя в межфазной области, тем больше проявляется стерический эффект [27–30].

Представлялось интересным оценить влияние ПЭМА на закономерность изменения термомеханических кривых наполненных композитов, результаты исследования которых приведены на рис. 4. Сопоставляя кривые на рис. 4, можно заметить, что введение ПЭМА в состав композита ПЭНП + кварц приводит к тому, что в области вязкотекучего состояния плато сохраняется. Разница проявляется только в том, что ПЭМА способствует сужению температурной области плато. Так, например, для образцов с 15, 20 и 25% масс. содержанием кварца (рис. 3) плато проявляется соответственно в температурной области 108–120 °C, 110–128 °C и 117–144 °C. В компатибилизированных композитах с аналогичным содержанием кварца эта температурная область плато проявляется соответственно при 108–115 °C, 109–122 °C и 115–137 °C. Из сопоставительного анализа термомеханических кривых на рис. 3 и рис. 4 можно установить, что все обнаруженные закономерности, связанные с появлением плато, у компатибилизированных композитов проявляются при более низкой температуре и сравнительно узкой температурной области. Безусловно, обнаруженные закономерности позволяют утверждать, что в присутствии ПЭМА совместимость кварца с полимерной матрицей улучшается. Последнее обстоятельство благоприятно сказывается в целом на снижении температурной области вязкотекучего состояния.

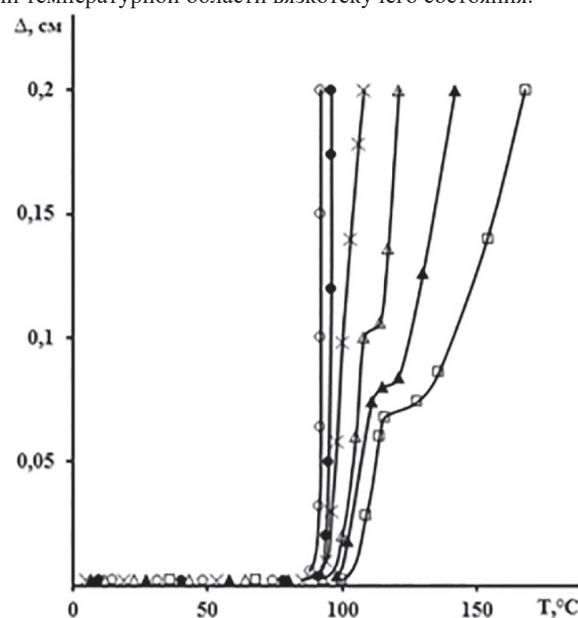


Рис. 4. Термомеханические кривые зависимости деформации (Δ) от температуры для компатибилизированного ПЭНП + 2,0% масс. ПЭМА (о) и его композитов с различным содержанием кварца, в % масс.: • – 5,0; × – 10; Δ – 15; ▲ – 20; □ – 25.

Аналогичным образом были исследованы термодформационные свойства композитов на основе ПЭНП + кварц + 2,0% масс. ПЭМА + 2,0% масс. ПЭВ. В задачу исследования входило установить одновременное влияние ПЭМА и ПЭВ на закономерность изменения термомеханических кривых кварцосодержащих композитов ПЭНП. Из сопоставительного анализа термомеханических кривых на рис. 5 мы можем оценить пластифицирующую роль ПЭВ. Как видно из этого рисунка, введение ПЭВ способ-

Таблица 3. Физико-механические свойства вулканизированных композитов на основе компатибилизированного и пластифицированного ПЭНП с 15% масс. содержанием кварца.

№№	Состав композита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость, °С	ПТР, г/10 мин.
1	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П	17,0	80	85	3,0
2	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 0,25 ПД	19,3	45	91	1,2
3	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 0,50 ПД	20,4	15	104	0,4
4	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 1,0 ПД	21,5	—	112	—
5	ПЭНП + 2 К + 15 кв + 2 П + 2,0 ПД	18,6	—	175	—

К – ПЭМА; кв – кварц; П – пластификатор ПЭВ

ствуется еще большему сужению температурной области вязкотекучего состояния. Для проведения сопоставительного анализа с данными на рис. 4 нами были определены температурные области формирования плато на термомеханических кривых композитов с 15, 20 и 25% масс. содержанием кварца. Результаты исследования приведены на рис. 5. Так, например, для композитов с вышеуказанными концентрациями кварца в ПЭНП были соответственно определены значения температурных областей плато: 105–110°C, 108–115°C и 110–127°C. Как видно из полученных данных, одновременное использование ПЭМА и ПЭВ способствует существенному снижению температурной области плато и вязкотекучего состояния. Это обстоятельство является важным моментом, поскольку позволяет утверждать, что введение ПЭМА и ПЭВ дает возможность проводить процесс переработки кварц-содержащих композитов при сравнительно низком температурном режиме.

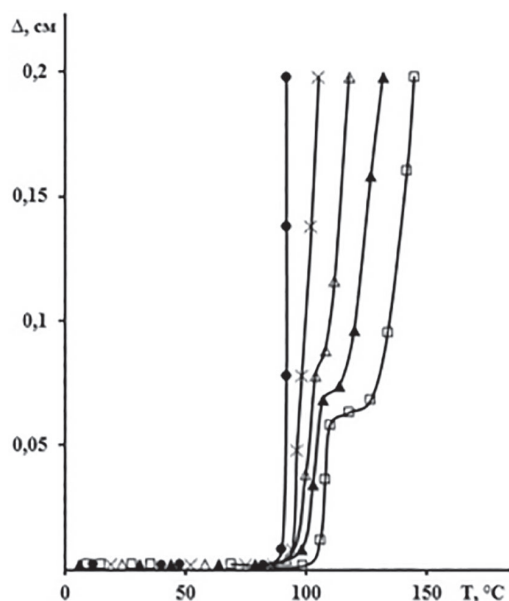


Рис. 5. Термомеханические кривые зависимости деформации (Δ) от температуры для компатибилизированных и пластифицированных композитов ПЭНП + 2,0% масс. ПЭМА + 2,0% масс. ПЭВ с различным содержанием кварца, в % масс.: ● – 5,0; × – 10; Δ – 15; ▲ – 20; □ – 25.

Одним из перспективных направлений повышения теплостойкости композитных материалов является использование метода перекисного сшивания. Введение сшивающего агента способствует получению в полимерной матрице пространственной структуры, от степени сшивки которой существенным образом меняется комплекс физико-механических и реологических характеристик [31, 32]. В связи с этим в данной работе в качестве сшивающего агента использовали перекись дикумила (ПД).

В таблице 3 приводятся результаты исследования влияния концентрации ПД на основные свойства кварцосодержащих композитов. В качестве основного объекта исследования использовали композит с максимальными прочностными показателями (таблица 2, образец 23). Как видно из таблицы 3, с увеличением содержания ПД происходит возрастание разрушающего напряжения с максимумом при 1,0% масс. Как и следовало ожидать, в процессе сшивки происходит резкое снижение относительного удлинения образцов вплоть до нулевого значения при введении 1,0% масс. ПД и выше. Аналогичным образом происходит снижение ПТР композитов, который также при 1,0% масс. содержании ПД

становится равным нулю. Следует особо отметить, что перекисное сшивание положительно сказывается на возрастании теплостойкости композитов. Так, например, введение 2,0% масс. ПД способствует увеличению теплостойкости практически в два раза. Подобный результат является следствием формирования густосетчатой пространственной структуры.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что одновременное использование ПЭМА и ПЭВ открывает перспективную возможность улучшения перерабатываемости наполненных композитов ПЭНП. По сути дела, открываются перспективные возможности использования наполненных кварцем композитов ПЭНП в производстве изделий со сравнительно высокими прочностными показателями. Перекисная вулканизация вышеуказанных композитов ПЭНП позволяет существенно повысить теплостойкость и прочность композитных материалов, что является немаловажным моментом для получения на их основе конструкционных изделий специального назначения, способных работать в жестких экстремальных условиях эксплуатации.

Литература

- Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, С. 32–41.
- Лавров Н.А. Традиции и инновации в химии и технологии полимеров // Пластические массы, 2021, №7–8, С. 3–7.
- Попов О.Н., Майникова Н.Ф., Костромина Н.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Изучение структурных переходов в полимерах методом неразрушающего контроля // Пластические массы, 2021, №1–2, С. 11–13. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-11-13>.
- Pomogailo A.D. Molecular polymer–polymer compositions. Synthetic aspects // RUSS CHEM REV, 2002, V. 71, No1, P. 1–31. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000681>.
- Barczewski M., Matykieicz D., Piasecki A., Szostak M. Polyethylene green composites modified with post agricultural waste filler: thermo-mechanical and damping properties // Composite Interfaces, 2018, V. 25, No 4, P. 287–299, <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1399713>.
- Ашуrow Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты. Полимеры этилена, наполненные слоистым алюмосиликатом. Ташкент: Фан, 2016. 184 с.
- Wang D., Yang B., Chen Q.-T., Chen J., Su L.-F., Chen P., Zheng Z.-Z., Miao J.-B., Qian J.-S., Xia R., Shi Y. A facile evaluation on melt crystallization kinetics and thermal properties of low-density polyethylene (LDPE)/Recycled polyethylene terephthalate (RPET) blends // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, V. 2, No 3, P. 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.05.002>.
- Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокompозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве // Пластические массы, 2013, №5, С. 39–43.
- Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния // Пластические массы, 2013, №10, С. 6–8.
- Осама Аль Хело, Осипчик В.С., Петухова А.В., Кравченко Т.П., Коваленко В.А. Модификация наполненного полипропилена // Пластмассы, 2009, №1, С. 43–46.
- Allahverdiyeva K.V., Kakhramanov N.T., Namazly U.V. Thermomechanical Properties of Composites Based on High-Density Polyethylene and Aluminum // Polym. Sci. Ser. D, 2021, V. 14, P. 598–602. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010026>.

12. Dorigato A., D'Amato M., Pegoretti A. Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment // *Journal of Polymer Research*, 2012, V. 19, No.6, P. 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9889-2>.
13. Kakhramanov N., Allahverdiyeva K., Gahramanli Y., Mustafayeva F., Martynova G. Physical-mechanical properties of multifunctional thermoplastic elastomers based on polyolefins and styrene-butadiene elastomer // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2023, V. 55, No 2, P. 279–302. <https://doi.org/10.1177/00952443221147030>.
14. Romo-Urbe A., Lichtenhan, J.D. Melt extrusion and blow molding parts-per-million POSS interspersed the macromolecular network and simultaneously enhanced thermomechanical and barrier properties of polyolefin films // *Polym Eng Sci*, 2021, V. 61, N.1, P. 245–257. <https://doi.org/10.1002/pen.25572>.
15. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2020, Т.63, №4, С.81–85. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>.
16. Kakhramanov N.T., Kurbanova R.V., Kakhramanly Y.N., Mammadova G.M. About mechanism of dressing of surface of mineral fillers of plastics. Problems and their solutions // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2018, No 4, P. 389–396.
17. Atlukhanova, L.B., Kozlov, G.V. & Dolbin, I.V. The Correlation between the Nanofiller Structure and the Properties of Polymer Nanocomposites: Fractal Model. // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2020, V. 11, P. 188–191. <https://doi.org/10.1134/S2075113320010049>.
18. Kakhramanov, N.T., Bayramova, I.V., Pesetsky, S.S. Thermomechanical Properties of Nanocomposites Based on Clinoptilolite and a Copolymer of Ethylene with Hexene // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2020, V. 11, P. 1184–1190. <https://doi.org/10.1134/S2075113320050135>.
19. Kalistratova, L.F., Egorova, V.A. Ordering of the Amorphous Phase as One of the Characteristics of Supramolecular Structure of Amorphous-Crystalline Polymer // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2019, V. 10, P. 933–938. <https://doi.org/10.1134/S2075113319040208>.
20. Kozlov, G.V., Dolbin, I.V. Transfer of Mechanical Stress from Polymer Matrix to Nanofiller in Dispersion-Filled Nanocomposites // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2019, V. 10, P. 226–230. <https://doi.org/10.1134/S2075113319010167>.
21. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Allahverdiyeva Kh.V. Thermo-mechanical properties of nanocomposites based on vesuvian and copolymer of ethylene with hexane // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2021, V. 22, No 1, P. 13–23.
22. Рагушина М.Д., Битт В.В., Калугина Е.В. Влияние различных модификаторов на свойства вторичного полиэтилена, подходы к рециклингу пластмасс // *Пластические массы*, 2022, №9–10, С.42–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-9-10-42-45>.
23. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах // *Пластические массы*, 2014, №5–6, С.7–13.
24. Shadrinov N.V., Borisova A.A. Thermophysical and Dynamic Properties of Nitrile Butadiene Rubber Filled with Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, V. 12, P. 1112–1119. <https://doi.org/10.1134/S2075113321040389>.
25. Kakhramanov N.T., Kurbanova R.V., Osipchik V.S. Physico-mechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Gels Based on Various Thermoplastic Ethylene-Propylene Copolymers and Natural Minerals // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, V. 12, P. 1021–1025. <https://doi.org/10.1134/S2075113321040213>.
26. Cao X., Wu M., Zhou A., Wang Y., He X., Wang L. Non-isothermal crystallization and thermal degradation kinetics of MXene/linear low-density polyethylene nanocomposites // *e-Polymers*, 2017, V. 17, No. 5, P. 373–381. <https://doi.org/10.1515/epoly-2017-0017>.
- Евтушенко Ю.М., Рудакова Т.А., Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органо-монтмориллонитом // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2018, №8, С.12–16.
27. Parameswaranpillai J., Elamon R., Sanjay M.R., Siengchin S. Synergistic effects of ethylene propylene diene copolymer and carbon nanofiber on the thermo-mechanical properties of polypropylene/high-density polyethylene composites // *Materials Research Express*, 2019, V. 6, No 8, ID 085302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1d37>.
28. Allahverdiyeva K.V., Kakhramanov N.T., Ismayilov I.A. Physicomechanical Properties of Composites Based on Various Types of Polyethylene and Aluminum // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, V. 12, P. 477–481. <https://doi.org/10.1134/S2075113321020027>.
29. Zorin V.A., Baurova N.I., Kosenko, E.A. Detection of defects in components made of dispersion-filled polymeric materials by the method of infrared thermography // *Polym. Sci. Ser. D*, 2017, V. 10, P. 241–243. <https://doi.org/10.1134/S1995421217030212>.
30. Лямкин Д.Н., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. // *Пластические массы*, 2012, №2, с.25–28.
31. Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р. Некоторые вязкоупругие свойства плотносшитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет. // *Пластические массы*, 2012, №2, с.34–39.