ПРОЧНОСТЬ И ДЕФЕКТНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**Фатоев Исмаил Исмолович**

канд. техн. наук, доц.,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: zehniddin2012@mail.ru

Исмаилов Сардор Суннатиллаевич

студент,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Аслонов Бахтиёр Бобоқулович

ассистент,
Бухарский инженерно-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Бухара

STRENGTH AND DEFECTIVE FILLED POLYMER MATERIALS**Ismail Fatoev**

Cand. tech. sciences. Assistant professor,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Sardor Ismatov

Student,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Bakhtiyor Aslonov

Assistant
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В работе исследованы прочностные свойства полиолефинов (ПЭНП и ПЭВП), наполненных высокодисперсными частицами кальцита, туфа и цеолита. Установлено, что увеличение содержания наполнителя в полимерной матрице приводит к увеличению растягивающего напряжения при разрыве. Неоднородность проявляется в разрушении всех без исключения стандартных литевых образцов при растяжении в той части рабочего участка, которая максимально удалена от литника. Объясняются причины разрыва, снижения прочности и неодинаковая прочность по длине литевых образцов при растяжении.

ABSTRACT

The paper investigates the strength properties of polyolefins (LDPE and HDPE) filled with highly dispersed particles of calcite, tuff and zeolite. It was found that an increase in the filler content in the polymer matrix leads to an increase in the tensile stress at break. Inhomogeneity is manifested in the destruction of all, without exception, standard casting specimens under tension in that part of the working area, which is as far as possible from the sprue. The reasons for rupture, decrease in strength and unequal strength along the length of casting specimens under tension are explained.

Ключевые слова: прочность, цеолит, структурная макронеоднородность, компоноры, разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, литник, полиэтилен, литевые образцы, литье под давлением, однородность, высоконаполненный полиэтилен.

Keywords: strength, zeolite, structural macroinhomogeneity, tensile stress breaking components, elongation at break, sprue, polyethylene, injection moldings, injection molding, uniformity, highly filled polyethylene.

Современный уровень развития отечественной технологии позволяет выпускать в промышленном масштабе высоконаполненные полиолефины с большим содержанием неорганических и органических веществ природного происхождения и высокими физико-механическими свойствами [1]. В настоящее время наибольшее распространение получили компонеры-композиции на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и активированных дисперсий кальцита (CaCO_3), туфа, каолина, перлита, талька, графита и т.п. Значительная прочность компонеров, содержащих до 50 % минерального наполнителя, обусловлена, в частности, высоким качеством смешения, обеспечивающим микронеоднородность композиции. Степень однородности активационно-высоконаполненного полиэтилена (ПЭ) определяет возможность его переработки высокопроизводительными методами и в особенности литьем под давлением.

Нами экспериментально установлено [1], что на физико-механические свойства литьевых изделий из компонеров влияет не только микроструктура композиции, но и макроскопическая однородность изделия в целом. Существенная структурная макронеоднородность изделий из компонеров может быть обнаружена при стандартных механических испытаниях литьевых образцов. Неоднородность проявляется в разрушении всех без исключения стандартных литьевых образцов при растяжении в той части рабочего участка, которая максимально удалена от литника. Локализация места разрушения литьевых образцов указывает на одну из причин неоднородности изделий – наличие остаточных напряжений, возникающих при течении остывающего расплава внутри формы и охлаждении образцов.

Справедливость такого предположения подтверждает существенная зависимость разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве стандартных литьевых образцов от места разрушения [1; 2]. Экспериментально установлено [1], что деформируемость образца вблизи литника почти вдвое больше, чем в точке, максимально удаленной от него. Градиент прочности вдоль оси образца не столь велик, но направлен так же, как градиент деформационных свойств. Неодинаковая прочность стандартных образцов по длине лишь косвенно свидетельствует о структурной макронеоднородности изделий из компонеров, поэтому было проведено исследование поверхностей разрушения образцов при изгибе. Характер поверхности излома компонеров, содержащих 50 % кальцита или туфа, указывает на смешанный (упруго-вязкий) процесс разрушения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Часть исследованных поверхностей разрушения содержала визуально определяемые структурной макронеоднородностью в виде сферических пустот или микрокапилляров преимущественно в центре сечения рабочего

участка образцы, полученные литьем под давлением в холодных пресс-формах. Однако большинство образцов в местах разрушения не имели видимых дефектов. Причина разрушения литьевых образцов в последнем случае не может быть установлена фактографически и тем более не позволяет провести количественный анализ.

Следует особо отметить, что количественное определение структурной макронеоднородности дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов необходимо для оценки качества смешения композиции и формирования работоспособных изделий из нее. С этой целью была предпринята попытка использовать стандартные литьевые образцы для количественного анализа технологической неоднородности изделий или образцов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования структуры и прочностных свойств полиолефинов, наполненных отходами нефтегазовой промышленности, т.е. цеолитом.

Объектами исследования служили композиционные материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 11102-020 с плотностью $0,873 \text{ г/см}^3$ и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20908-040 (ГОСТ 16338-77) с показателем текучести расплава 4,9 г/10 мин и плотностью $0,945 \text{ г/см}^3$. В качестве наполнителя использовали цеолит с дисперсностью 7–10 мкм. Содержание наполнителя в полимерной матрице составляло 5, 20, 35 и 50 мас.%. Полимерные композиции получали в виде гранул методом активации поверхности наполнителей при механическом помоле. Образцы для испытаний получали в виде двухсторонних лопаток с размерами $80 \times 5 \times 3 \text{ мм}$ (ГОСТ 11262-80, тип 5) литьем под давлением в соответствии с традиционной технологией. Разрушающее напряжение образцов при растяжении изучали на разрывной машине «Instron ТМ-М» при скорости подвижного зажима, равной 5 мм/мин. Каждая точка на прямой зависимости разрушающего напряжения при растяжении от длины образца (рис. 1) является результатом усреднения более десяти параллельных измерений. Поверхность разрушения образцов со стороны литника и с противоположной стороны изучали в проходящем свете с помощью микроскопа МБИ-6.

Полученные результаты показывают (рис. 1 и 2), что чем дальше от литника, тем ниже прочность образца. Аналогичная закономерность установлена при изучении деформационных свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Экспериментально установлено, что независимо от природы полимера и высокодисперсного наполнителя разрушающее напряжение при растяжении образцов вблизи литника существенно выше, чем в точке, максимально удаленной от него.

Рисунок 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве компонентов, содержащих 50 мас.% кальция (1,3) и 50 мас.% туфа (2,4), от длины рабочего участка стандартного образца. Стрелкой показано направление литья

Рисунок 2. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении наполненных литевых образцов ПЭНП (1-5) и ПЭВП (1'-5') от длины рабочего участка стандартного образца. Содержание цеолита в полимере (мас.%): 1,1' – 0, 2,2' – 5, 3,3' – 20, 4,4' – 35, 5,5' – 50%. Стрелкой показано направление литья

Экспериментально показано, что прочностные показатели композиции зависят от содержания цеолита и характера распределения частиц в объеме полимерной матрицы. Установлено, что наибольшей прочностью обладают композиции, полученные на основе ПЭВП. В области содержания наполнителя от 0 до 50 % наполненные ПЭНП и ПЭВП имеют высокие прочностные показатели по сравнению с их величинами для ненаполненных полимеров. Это объясняется тем, что модифицирующая добавка, введенная в полимерную матрицу, распределяясь между макромолекулами аморфной фазы полимера, облегчает взаимное перемещение надмолекулярных структур, что способствует их взаимной ориентации, приводящей к повышению прочности полимерных материалов.

Установлено, что с увеличением содержания наполнителя материал становится хрупким и величина относительного удлинения образцов при разрыве резко снижается.

Существенную структурную макронеоднородность литевых изделий из компоноров можно обнаружить не только при стандартных механических испытаниях, но и методом набухания микрообразцов в физически активных жидких средах [3]. Установлено [1], что практически все стандартные литевые образцы, испытываемые на прочность при одноосном растяжении, разрушаются в той части рабочего участка, которая максимально удалена от литникового канала. При этом наблюдаемое явление не зависит от природы полимера и высокодисперсного наполнителя, а также от его содержания в полимерной матрице. Более того, предварительная термообработка готовых литевых изделий из компоноров в воздушной среде или в неабсорбируемых жидкостях при температурах, схожих с температурой плавления полимерной матрицы, не приводит к изменению места очагов разрушения.

Наблюдаемое явление объясняется тем, что максимальная степень ориентации достигается в зоне впрыска материала в форму, а у противоположной стенки формы она минимальная [4]. К тому же ориентация макромолекул, происходящая, как правило, при литье под давлением, преимущественно поперек направления движения потока полимерного расплава [5]. Продольная ориентация макромолекул возникает

только в тех случаях, когда расплав протекает в очень узких каналах с сечением менее 1 мм^2 . Только на первом участке изделия, находящемся непосредственно после литникового канала, макромолекулы располагаются вдоль оси потока, и это приводит к увеличению прочности композиции. Кроме того, кристаллические ламели регулярно расположены в литевых изделиях преимущественно перпендикулярно направлению литья [6]. Интенсивные сдвиговые воздействия на расплав полимера активизируют превращения, приводящие к изменению его молекулярно-массовых характеристик [7]. Результирующее изменение этих показателей определяется соотношением реакции разрывов макромолекул и присоединения макрорадикалов при формировании изделия. Следствием специфических условий литья под давлением является различие уровней изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в объеме полости формы. Неоднородность этих характеристик полимера в сечении изделия, перпендикулярном направлению впрыска расплава, рассмотрена в работах [4; 5; 7–10]. По данным ИК-спектроскопии и гель-хроматографии установлено, что низкомолекулярная фракция полимера располагается у поверхности литевого образца. Для ненаполненного ПЭВП [7], а также компоноров [11] установлено, что пребывание материала в узле пластикации, прохождение его через литниковую систему приводят к доминированию процесса деструкции. При этом на расстояниях 20 и 60 мм от литникового канала величина M_w составляет 201×10^3 и 140×10^3 соответственно.

Таким образом, установлено, что с помощью высокодисперсного цеолита как модифицирующей добавки можно регулировать технологические и физико-механические характеристики конструкционных полимерных материалов. Плотность упаковки макромолекул, дефектность структуры, степень кристалличности и прочностные показатели литевых изделий из полимерных композиционных материалов тесно связаны с неоднородностью молекулярно-массовых характеристик полимерной матрицы и неравномерностью распределения частиц наполнителя в морфологических зонах изделия и могут быть объяснены различием условий формирования материала в сечении формы.

Список литературы:

1. Оценка макронеоднородности норпластов методом краевого надреза / В.Н. Манин, И.И. Фатоев, Г.А. Патрикеев, А.П. Кондратов // Пластические массы. – 1985. – № 9. – С. 36–38.
2. И.И. Фатоев, В.Н. Манин, А.В. Веселов, В.Н. Сальникова [и др.] // Пластические массы. – 1986. – № 7. – С. 36–38.
3. Фатоев И.И., Кондратов А.П. // Научный вестник Бухарского госуниверситета. – 2001. – № 4. – С. 53–57.
4. С.П. Морозова, М.Л. Фридман, В.В. Абрамов, И.Д. Симонов-Емельянов [и др.] // Пластические массы. – 1979. – № 9. – С. 39–42.
5. Исмаев С.Ш., Тешаева М.Ш., Жураев А.О. Получение композиционных полимерных материалов для сухих пищевых продуктов // Вопросы науки и образования. – М., 2018. – № 1 (13). – С. 19–20.