

УДК 678.742.23

А. Ф. Петрушеня, магистрант (БГТУ); В. В. Яценко, доцент (БГТУ);
М. П. Бей, мл. науч. сотрудник (Институт химии новых материалов НАН Беларуси);
А. П. Ювченко, зам. директора (Институт химии новых материалов НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВТОРИЧНЫМИ ТЕРПЕНОИДНЫМИ ПРОДУКТАМИ

В статье рассмотрены основные способы изменения свойств полимерных материалов методами химической и физической модификации. Проведен анализ образцов термопластичной модифицированной пленки, полученной вальцеванием и последующим прессованием. В качестве модификаторов были применены вторичные терпеноидные продукты. Анализ образцов производили по прочностным показателям пленки, а также сравнивали их способность повышать адгезионную прочность исходного полиэтилена к древесине. В качестве древесного материала использовали березовый шпон. На основании полученных результатов была выбрана модифицирующая добавка, проявляющая наилучшие модифицирующие свойства. Была определена оптимальная концентрация выбранной модифицирующей добавки.

The basic methods of change of properties of polymeric materials by methods of chemical and physical modification are given in the article. The analysis of samples of the thermoplastic modified film obtained by rolling and the subsequent pressing is carried out. As modifiers have been applied secondary terpenoids products. The analysis of samples made on strength properties to film indicators, and also compared their ability to raise adhesive strength of initial polyethylene to wood. As a wood material used a birch interline interval. On the basis of the obtained results the modifying additive showing the best modifying properties has been chosen. Optimum concentration of the chosen modifying additive has been defined.

Введение. Расширение областей применения и назначения полиолефинов, а также композиций на их основе является важной задачей современной промышленности.

Номенклатура производимых промышленностью полимеров малочисленна, а потребности общества огромны. Поэтому основной задачей высокомолекулярной химии является создание полимерных материалов с широким спектром химических и физико-механических свойств. Среди методов изменения свойств базовых полимеров важнейшим является модификация полимеров.

Под модификацией полимеров понимают целенаправленное изменение их свойств путем проведения химических реакций по функциональным группам, имеющимся в составе полимера, или изменением его надмолекулярной структуры. Такое определение ограничивает модификацию полимеров процессами изменения строения макромолекул и их фазового состояния в полимерном блоке. Вторая составляющая определения крайне важна, т. к. физическая неоднородность высокомолекулярных соединений влияет на их свойства.

Из данного определения логически вытекает подразделение модификации полимеров на химическую и структурную [1].

Химическая модификация полимеров заключается в направленном изменении свойств полимера путем проведения взаимодействий макромолекул полимера с низко- или высокомолекулярными веществами-модификаторами. Как правило, имеется в виду модификация уже

синтезированных макромолекул. Причем здесь выделяют три приема модификации:

1. Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами, не являющимися в данных условиях мономерами.

2. Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами – мономерами, образующими новые цепи, которые приводят к получению разветвленных или сетчатых структур.

3. Взаимодействие макромолекул полимера с полимером другого строения.

В отдельную группу химической модификации полимеров выделяют модификацию в процессе синтеза полимера. Суть такой модификации заключается во введении на стадии синтеза в мономерную смесь небольшого количества мономера-модификатора, который может:

– придавать новые свойства, отсутствующие или слабо развитые у модифицируемого полимера, существенно не изменяя исходные свойства полимера;

– придавать химически инертному полимеру способность взаимодействовать по функциональным группам звеньев мономера-модификатора [2].

Химическая модификация полимера на стадии синтеза называется сополимеризацией.

Структурная (физическая) модификация полимеров – это направленное изменение физико-механических свойств полимеров путем модификации их надмолекулярной структуры под воздействием физических факторов. При

физической модификации полимеров химическое строение макромолекул не изменяется.

Пути осуществления структурной модификации можно выделить следующие:

1. Внешнее механическое воздействие на полимер. Этот способ физической модификации полимеров получил распространение при переработке термопластов. Модификация заключается в одно- или двухосном ориентировании полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, с последующим «замораживанием» образовавшейся новой физической структуры путем резкого уменьшения молекулярной подвижности охлаждением материала.

2. Изменение температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава. В расплаве полимера макромолекулы находятся в состоянии максимальной молекулярной подвижности. С понижением температуры молекулярная подвижность уменьшается, пока в стеклообразном состоянии не останется лишь колебательное движение атомов и групп атомов в застывшей полимерной структуре. Но морфология застывшей структуры во многом определяется режимом застывания. С изменением температуры изменяется равновесная конформация макромолекул. Конечный эффект зависит от того, успеют ли макромолекулы принять новое равновесное состояние или будут заморожены в предыдущем, энергетически не выгодном для новых условий состоянии.

3. Изменение природы растворителя и режима его удаления при изготовлении пленок, покрытий, волокон из растворов полимеров. Растворитель является пластификатором; поэтому при температурах ниже температуры стеклования растворитель обеспечивает максимальную молекулярную подвижность полимера. По мере испарения происходит примерно то же, что и при охлаждении расплава полимера, поэтому скорость испарения растворителя оказывает непосредственное влияние на физическую структуру образующегося полимерного изделия. Кроме того, режим испарения может влиять на макроструктуру пленки или покрытия: пористость, качество поверхности.

4. Введение в полимер специальных веществ, влияющих на кинетику и морфологию надмолекулярных образований. Как известно, кристаллизация начинается на дефектных участках структуры, так называемых центрах кристаллизации. Логичным представляется управлять процессом кристаллизации, вводя в систему искусственные зародышеобразователи. Обычно ими являются высокодисперсные частицы (органические или неорганические), инертные по отношению к полимеру и нерастворимые в его расплаве или растворе. Зародышеобразователи

вводятся в небольших количествах (до нескольких процентов) и обеспечивают структурообразование на границе частица – полимер. Применение искусственных зародышеобразователей обеспечивает ускоренное образование надмолекулярной структуры, повышение ее однородности и стабильности. Как правило, сферолитов становится больше, но их размер уменьшается.

Физико-химическая модификация может быть выделена как отдельный вид модификации, при котором физическое воздействие на полимер влечет изменение химического строения макромолекул. При этом, как правило, меняется и физическая структура полимера, что проявляется в перестроении надмолекулярных образований [2].

Основная часть. Целью нашей работы является получение композиционного материала на основе древесного шпона и термопластичного связующего. В качестве связующего был выбран полиэтилен, широко распространенный, не токсичный и доступный на отечественном рынке. Полиэтилен – химически инертный материал по причине отсутствия полярных функциональных группировок в составе макромолекул. Активизировать полиэтилен возможно введением в материал соединений с активными функциональными группами. Характер взаимодействия добавок с полиэтиленом может быть химическим, при котором образуются связи между молекулами добавки и макромолекулами полиэтилена, или физическим, при котором образуется механическая смесь. Тип взаимодействия определяет свойства полученной композиции. Можно предположить, что активность модифицирующей добавки определяется ее химической формулой, количеством и типом функциональных групп.

В данной работе в качестве модификаторов использовались вторичные терпеноидные продукты (аллиловый эфир малеопимаровой кислоты (I), *n*-гексилимид (II), *n*-октилмид (III) малеопимаровой кислоты, аддукт канифоли и итаконовой кислоты (IV)), структурные формулы которых представлены на рис. 1.

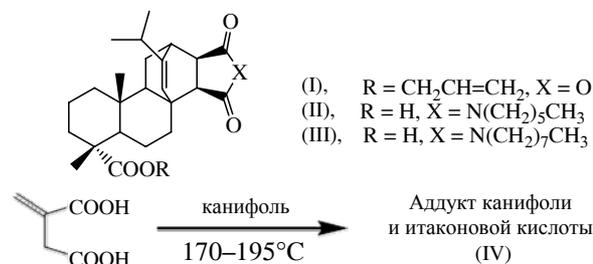


Рис. 1. Структурные формулы модифицирующих добавок

Используемые продукты имеют в своем составе двойные связи, а также полярные карбоксильные группы.

Оценка эффективности добавок проводилась по изучению прочности при растяжении, адгезионной прочности модифицированного полиэтилена к древесине. Древесный шпон был выбран на том основании, что основные компоненты древесины – целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы – имеют в своем составе большое количество карбоксильных и других функциональных групп, содержащихся в производных коричневого спирта (рис. 2), который, в свою очередь, является основой скелета основных компонентов древесины. Исходя из этого, следует предположить, что адгезионная прочность должна увеличиваться в результате присутствия в композиции полиэтилена модифицирующих добавок.

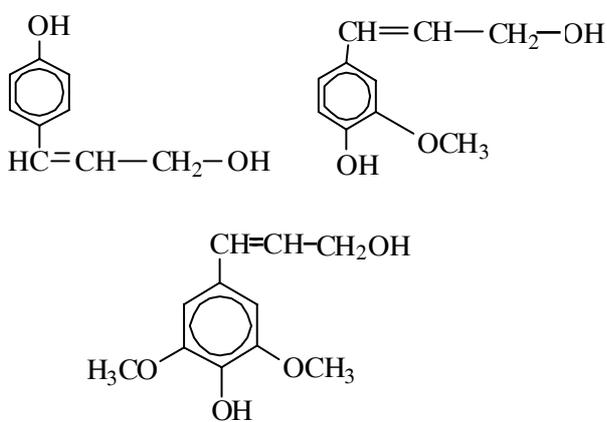


Рис. 2. Производные коричневого спирта

Известно [3], что эффективность взаимодействия полиэтилена с другими веществами увеличивается при генерировании в массе ПЭ свободных макрорадикалов. Это достигается взаимодействием полиэтилена с органическим пероксидом. В работе исследовались композиции, содержащие пероксид дикумила (ПДК) индивидуально, а также вышеуказанные добавки в смеси с пероксидом дикумила. Данный пероксид был выбран исходя из его температуры разложения, которая близка к температуре переработки полимера. ПДК вводились в количествах 0,3%, 0,5%, 0,7%, 1% и 2 мас. %. Количество модифицирующих добавок составляло 1% и 2 мас. %.

Пленки полиэтилена для испытаний получали прессованием предварительно отвальцеванных образцов из полиэтилена высокого давления, с добавлением добавок и ПДК в заданном процентном соотношении, в подобранном технологическом режиме, обеспечивающим скорость разложения ПДК, равномерное распределение добавки в объеме расплава полимера, отсутствие вздутий и пузырей на полученной пленке.

Прочность при растяжении модифицированных полиэтиленовых пленок представлена на рис. 3.

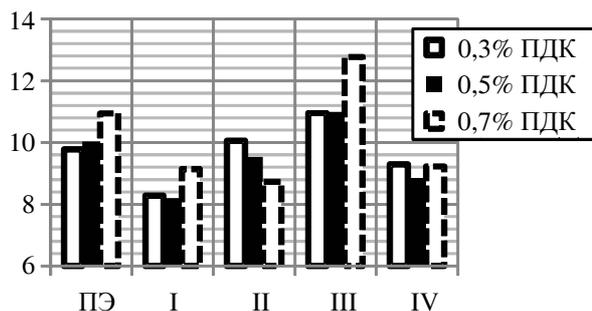


Рис. 3. Прочность при растяжении полиэтиленовых пленок, содержащих модифицирующие добавки I–IV, содержание ПДК – 0,3, 0,5, 0,7%

Из экспериментальных данных следует, что введение в полиэтилен ПДК увеличивает прочность при растяжении. Тенденция увеличения прочности просматривается в диапазоне введения ПДК от 0,3 до 2%. При содержании ПДК 2% прочность при растяжении 13,8 МПа. Увеличение прочности можно объяснить увеличением степени сшивки.

Определялась степень сшивания полиэтилена, содержащего ПДК, кипячением пленочных образцов в *n*-ксилоле. Установлено, что степень сшивания образцов, содержащих 0,3% ПДК, составляет 9,0%; 0,5% ПДК – 20,0%; 0,7% ПДК – 34,0%; 1% ПДК – 56,8%; содержание 2% ПДК соответствует степени сшивания 83,4%.

Для активации процесса взаимодействия полиэтилена с вторичными терпеноидными продуктами было принято содержание ПДК не более 0,7%, т. к. степень сшивки полиэтилена в этом случае позволяет сохранять его технологические свойства.

На рис. 3 представлена зависимость прочности при растяжении полиэтиленовых пленок, содержащих модифицирующие добавки I–IV, в количестве 1%, содержание ПДК – 0,3, 0,5, 0,7%.

Как следует из рисунка, исследуемые добавки оказывают различное влияние на прочность полиэтиленовой композиции. Наибольшее увеличение прочности наблюдается при введении добавки III с ПДК. Эффект усиления проявляется при всех концентрациях добавки. При содержании ПДК 0,7% и 1% модифицирующей добавки прочность при растяжении увеличивается на 18%.

Падение прочности при растяжении композиций, содержащих добавки I, II, IV, не превышает 20%.

Для определения оптимальной концентрации модифицирующей добавки и ПДК исследования проводили на образцах полиэтилена с различным содержанием этих компонентов. Результаты определения предела прочности при растяжении для образцов с добавкой III представлены на рис. 4.

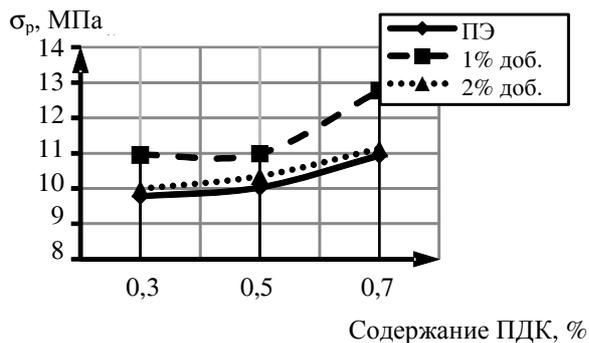


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении от концентрации модифицирующей добавки (III) и от концентрации ПДК

Из полученных данных видно, что введение в полиэтилен ПДК приводит к повышению прочностных свойств, а оптимальной концентрацией для модифицирующей добавки (III) является концентрация, равная 1%.

Адгезионная прочность полиэтиленовых композиций определялась методом определения прочности при сдвиге по ГОСТ 14759-69. Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой [4]. Образцы изготавливались методом прессования листовых заготовок типа шпон – пленка – шпон.

На рис. 5 представлены результаты испытаний адгезионной прочности полиэтиленовых композиций с исследуемыми добавками.

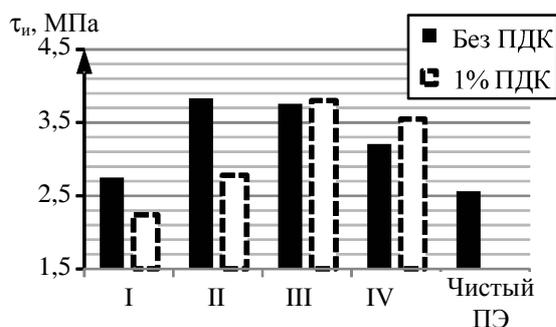


Рис. 5. Качественная зависимость предела прочности при сдвиге от типа модифицирующей добавки (1%) и наличия ПДК

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адгезионное взаимодействие полиэтиленовых композиций и древесины существенно зависит от типа введенной добавки. Оказалось, что эффективность добавки I, имеющей неопредельный характер (наличие двойной связи C=C), зависит от присутствия ПДК. Снижение адгезионной прочности и прочности при растяжении этой полиэтиленовой композиции позволяет предположить, что термостойкость

модифицирующей добавки с неопредельным характером сравнима с термостойкостью применяемого пероксида, и их совместное введение в условиях переработки приводит к взаимодействию и взаимной рекомбинации. Полиэтиленовые композиции с добавками II, III и IV увеличивают адгезионную прочность. Кроме того, модифицирующая добавка II увеличивает адгезионную прочность в композициях без ПДК, а добавка III приводит к увеличению адгезионной прочности в композициях как с ПДК, так и без него.

Заключение. При изучении прочностных и адгезионных свойств установлено, что введение модифицирующих добавок позволяет регулировать прочностные характеристики полиэтилена в широких пределах. Добавки I, II и IV не приводят к увеличению прочности образцов ПЭВД. Введение добавки III увеличивает прочность ПЭВД.

Установлено, что наибольшей активирующей способностью обладают модифицирующие добавки *n*-гексилимида (II) и *n*-октилимида (III) малеопимаровой кислоты. Введение этих добавок приводит к заметному увеличению адгезионной способности полиэтилена. Это объясняется тем, что активированные пероксидом макромолекулы полиэтилена взаимодействуют с двойными связями молекул добавки, а присутствующие в молекулах добавки полярные группировки могут взаимодействовать с полярными группами компонентов древесины, приводя к заметному увеличению адгезионной способности полиэтилена. Кроме того, введение в композицию модифицирующей добавки III в количестве 1% совместно с пероксидом дикумила в количестве 0,7% приводит к увеличению как прочности при растяжении (до 30% чистого ПЭВД), так и адгезионной прочности (до 48% значения чистого ПЭВД).

Полученная композиция может быть использована при получении композиционных материалов на основе древесины и термопластичного связующего.

Литература

1. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
2. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В. А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 1030 с. – 2 т.
3. Ревяко, М. М. Исследование и разработка технологии композиционных древесных пластиков на основе полиэтилена: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. М. Ревяко. – Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1972. – 26 с.
4. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге: ГОСТ 14759-69. – Введ. 01.01.70. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 13 с.

Поступила 26.03.2010