

позволили идентифицировать связи между полимером и наполнителем, однако изменения, происходящие с наполнителем в условиях переработки композиций и приводящие к его активации, были доказаны с помощью метода ЭПР-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров. — М.: Химия, 1971.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Иностран. лит., 1963.

УДК 678.56.2

М.М. Ревяко, профессор; О.М. Касперович, ассистент; Н.Д. Горшарик, науч. сотрудник

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАТРИЧНОГО ПОЛИМЕРА И НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДРЕВЕСНОНАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТА

In the process of composite production the investigation between chemically treatment polyethylene and wood fillers was carried out.

Получить композиционные древесные пластики (КДП) для производства технических изделий на основе полиэтилена высокой плотности можно за счет сочетания химического сшивания и физической модификации матричного полимера наполнением.

Пропитка наполнителя (древесины) матричным полимером является важным моментом в производстве древесных пластиков, так как особенности размещения полимера в древесине определяют физико-механические свойства КДП. Вступать во взаимодействие с компонентами древесины могут только полярные вещества. Неполярные полимеры, в частности полиэтилен, способны лишь обволакивать частицы древесины, не образуя с ней химических связей. В этом случае древесина играет роль инертного наполнителя, и свойства материала, полученного на этой основе, будут определяться индивидуальными свойствами компонентов, структурой слоя на границе полиэтилен — наполнитель и количеством наполнителя в системе.

Для усиления древеснонаполненных полиэтиленов целесообразен ввод в композицию дополнительного вещества, способствующего химическому взаимодействию полимера с древесиной. Такое взаимодействие может быть осуществлено за счет различных способов активации молекул полимера, в частности с помощью органических пероксидов, вызывающих при определенных условиях образование активных радикалов как полиэтилена, так и компонентов древесины, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать друг с другом с образованием химических связей.

Для придания сетчатой структуры полиэтилену низкого давления в работе использован пероксид дикумила, как наиболее эффективный из известных [1-7]. В качестве древесного наполнителя при получении композиционного пластика использованы березовые опилки. Опилки проходили предварительную подготовку, заключающуюся в сушке в термошкафу при температуре 378 К до влажности 6-7 %, очистке от коры и разделении на фракции 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 на вибросите. Порошковый полиэтилен смешивали в шаровой мельнице со сшивающим агентом, затем загружали фракционированный и просушенный наполнитель. Смешение компонентов вели в течение 20 мин при скорости вращения барабана 45-50 об/мин. Количество наполнителя по отношению к матричному полимеру составляло от 25 до 75 % (по массе).

Приготовленную композицию использовали для получения образцов методом компрессионного прессования.

Оценку процесса структурирования полиэтилена пероксидом дикумила в присутствии наполнителя проводили по содержанию сшитой (гель) фракции полимера в образце при кипячении навески образца в толуоле. Результаты исследования представлены на рис. 1. Как видно из представленных на рис. 1 данных, степень сшивания полиэтилена низкого давления растет с увеличением количества пероксида, вводимого в систему. Например, у образцов с наполнением 75 % (по массе) степень сшивания возрастает с 60,3 % до 83,2 % при увеличении количества вводимого пероксида с 1 до 5 %. Увеличение количества пероксида с 5 до 7 % (по массе) не оказывает существенного влияния на степень сшивания полиэтилена. Таким образом, оптимальным количеством сшивающего агента (пероксида) при наполнении древесными опилками является 5 % (по массе).

Степень сшивания зависит от количества вводимого наполнителя. Увеличение количества вводимого наполнителя снижает степень сшивания матричного полимера. Так, при 3 %-ном (по массе) содержании пероксида у образцов с наполнением 25 % (по массе) степень сшивания составляет 89,2 %, с 35 % (по массе) – 85,5 %, с 50 %-ным (по массе) наполнением – 80,0 %, с 60% (по массе) наполнителя – 78,0 %, с 75 % (по массе) наполнителя 74,0 %.

Продолжительность образования сетчатой структуры полиэтилена, установленная с помощью пластографа Брабендера, составляет 10 мин при 433 К, 5 мин при 443 К и 3 мин при 453 К. С учетом температуры плавления полиэтилена низкого давления (393–398 К) и температуры разложения пероксида дикумила (413–423 К) оптимальной следует считать температуру переработки композита 443–453 К, которая обеспечивает достаточную текучесть композиции и минимальное время образования сетчатой структуры матричного полимера.

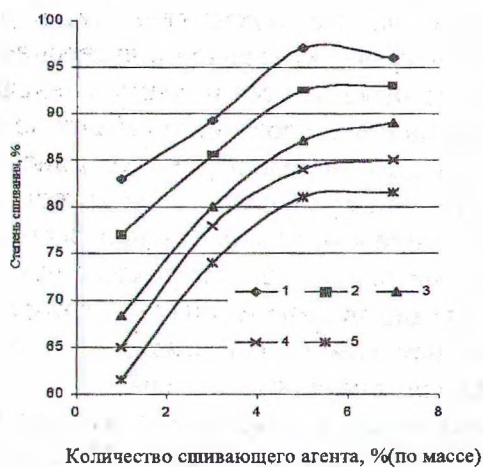


Рис. 1. Зависимость степени сшивания от содержания сшивающего агента при различном содержании наполнителя: 1 - 25 % (по массе); 2 - 35% (по массе); 3 - 50% (по массе); 4 - 60% (по массе); 5 - 75 % (по массе) наполнителя



Рис. 2. Зависимость степени сшивания полимера в КДП от времени выдержки в форме

Исследована зависимость степени сшивания полимера от времени выдержки при температуре прессования при постоянном содержании компонентов в композиции (рис. 2). Как видно из данных рис. 2, степень сшивания матричного полимера растет с 10 % при выдержке 1 мин до 81,7 % при выдержке 5 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки композита не приводит к сколько-нибудь существенному увеличению степени сшивки композита. Это связано с тем, что при малом времени нахождения смеси полиэтилена и пероксида в пластичном состоянии при высоких температурах пероксид разлагается не полностью. При выдержке же при высокой температуре в течение 5-10 мин пероксид разлагается полностью, взаимодействуя с полиэтиленом и придавая ему трехмерную структуру. При нагревании смеси полиэтилена, пероксида и опилок до температуры распада пероксидного соединения образуются оксирадикалы, которые вступают в соединение с линейными макромолекулами полиэтилена преимущественно по месту наиболее реакционноспособных участков, где энергия диссоциации С-Н является наименьшей. Благодаря дегидрирующей реакции переноса происходит образование радикалов у полиэтилена. Комбинация полиэтиленовых радикалов приводит к образованию поперечных связей С-С, а в результате – к трехмерному сетчатому полимеру.

Основной реакцией, регламентирующей скорость процесса при последовательном ходе реакций (пероксид – распад – образование полиэтиленовых радикалов, образование сетчатой структуры полиэтилена), является распад пероксида при высоких температурах.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют, что наполненный 50 % (по массе) полиэтилен низкого давления приобретает сетчатую структуру за 10 мин прессования при температуре 443-453 К. Учитывая размеры образца (120×15×10 мм), принимаем, что оптимальное время выдержки под давлением равняется 1 мин на один миллиметр толщины образца.

При температуре прессования 443-453 К и давлении прессования 32 МПа древесный наполнитель претерпевает некоторое изменение своего химического состава [7-8]. Сравнение экспериментальных и теоретических данных показывает, что в условиях получения образцов содержание легкогидрируемых полисахаридов в древесине снижается с 17,84 до 11,9 %, содержание трудногидролизуемых соединений уменьшается с 47,66 до 44,0 %. Выделившиеся при этом соединения, вероятно, вступают во взаимодействие с пероксидными радикалами, образуя низкомолекулярные соединения, удаляемые из пресс-формы при подпрессовках. При этом уменьшается количество активных радикалов, вступающих в реакцию с полиэтиленом, что уменьшает вероятное количество сшиваний матричного полимера. Кроме того, в данном режиме прессования возможно образование радикалов макромолекул целлюлозы и лигнина, которые могут взаимодействовать с полиэтиленом с образованием химической связи, что, в свою очередь, способствует также уменьшению степени сшивания полиэтилена.

Проведена оценка технологичности композиций по показателю текучести в пресс-форме Рашига (температура прессования 443 К, удельное давление 30 МПа, время выдержки 3 мин) и усадки (диск диаметром 75 мм, температура 293 К). Установлено, что при наполнении 25-35 % (по массе) у всех исследованных фракций наполнителя текучесть составляла свыше 200 мм. Фракции наполнителя 1,0 и выше при наполнении 50 % (по массе) и выше снижают текучесть пресс-композиции. Большая текучесть пресс-композиций обусловлена текучестью собственно полиэтилена. Введенный наполнитель снижает текучесть тем больше, чем больше его в композиции, что, по-видимому, связа-

но с увеличением сил трения на границе полиэтилен - древесный наполнитель и композиция - полость пресс-формы.

Исследования усадки пресс-композиций в зависимости от количества введенного наполнителя и его фракционного состава (рис. 3) показали, что увеличение количества наполнителя способствует уменьшению усадки с 2,28 % при наполнении 25 % (по массе) фракцией 1, 0 мм до 0,38 % при содержании наполнителя в системе 75 % (по массе) той же фракции. Это можно объяснить разницей коэффициентов линейного расширения матрицы и наполнителя.

Важнейшей структурной характеристикой наполненного композита является плотность упаковки молекул полимера, так как всякое изменение межмолекулярного взаимодействия в системе приводит к изменению плотности упаковки.

Плотность полимерного композита в зависимости от количества и фракционного состава наполнителя представлена на рис. 4. Как видно из данных рис. 4, плотность КДП увеличивается с увеличением количества наполнителя, причем фракционный состав последнего оказывает существенное влияние. Увеличение плотности композита происходит, на наш взгляд, из-за перехода полимера под действием технологических факторов в сшитое состояние и сжатия его аморфной фазы и собственного уплотнения наполнителя.

Ниже представлены результаты исследования физико-механических характеристик образцов наполненного химически модифицированного полиэтилена (рис.5 - 8).

При 25 %-ном (по массе) содержании в композите наполнителя свойства композита определяются в значительной мере свойствами связующего, то есть сшитого полиэтилена. При 50 %-ном (по массе) и более содержании наполнителя в композите преобладает влияние на свойства композита наполнителя.

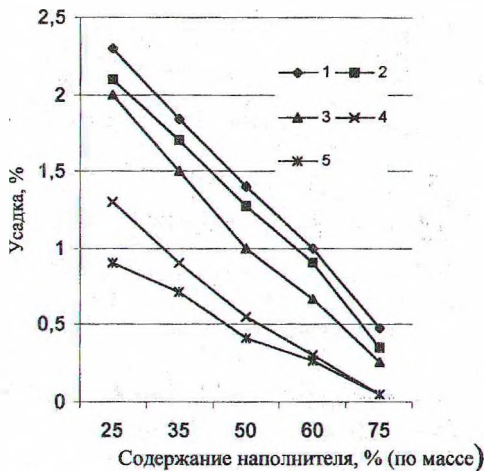


Рис. 3. Зависимость усадки композита от содержания и фракционного состава наполнителя: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0; 5 - 5,0 мм

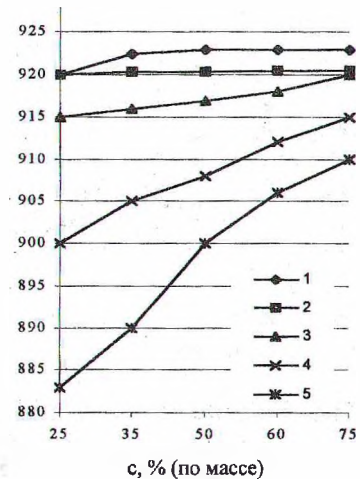


Рис. 4. Зависимость плотности композита от содержания и фракционного состава наполнителя: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0; 5 - 5,0 мм

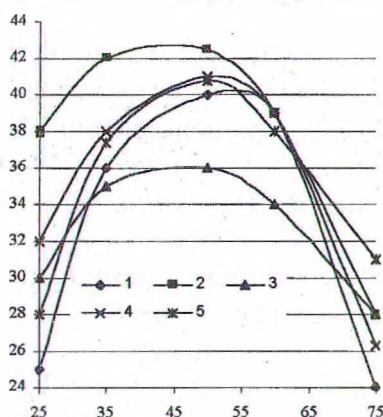


Рис. 5. Зависимость прочности при статическом изгибе композита от содержания и фракционного состава наполнителя: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0; 5 - 5,0 мм

Это можно объяснить следующим образом: при малом содержании наполнителя частицы древесины находятся внутри полимерной матрицы, не оказывая на нее видимого влияния. При увеличении содержания древесного наполнителя до 50 % (по массе) создается такая гетерогенная структура, в которой полимер переходит в состояние ориентированных пленок на поверхности наполнителя, прочность которых выше прочности блока полимера. При этом на общее значение исследуемого показателя ($\sigma_{из}$) накладывается химическое взаимодействие между древесиной и полимером и собственно сшивание полиэтилена. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя связующего уже недостаточно для обволакивания частиц наполнителя, происходит контакт наполнитель-наполнитель и значение исследуемого показателя падает.

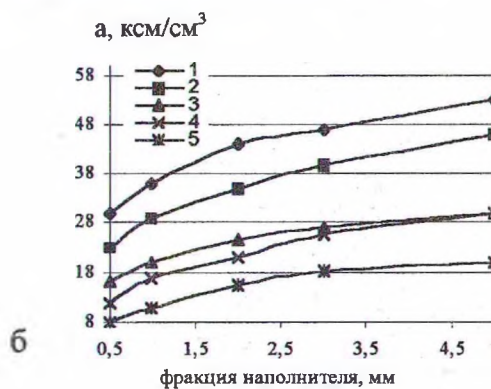
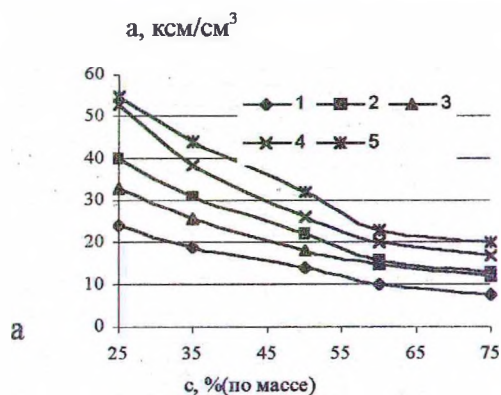


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости КДП от содержания (а) наполнителя и его фракционного состава (б): (а) 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0; 5 - 5,0 мм; (б) 1 - 25; 2 - 35; 3 - 50; 4 - 60; 5 - 75; 5 - 75 % (по массе)

Как видно из хода кривых рис. 5 и 6, с увеличением количества наполнителя в системе ударная вязкость образца уменьшается. Уменьшение ударной вязкости исследованных образцов с ростом количества наполнителя связано с увеличением жесткости наполненной системы: на границе раздела фаз полиэтилен-наполнитель снижается гибкость полимерных цепей за счет возможного химического взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса. При введении малых количеств наполнителя система обладает достаточной эластичностью, отсутствует контакт древесина-древесина. Увеличение процен-

та наполнения системы приводит к увеличению хрупкости КДП, поэтому ударная вязкость образца снижается.

Зависимость изменения прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) образцов с различным содержанием и фракционным составом древесного наполнителя (рис. 7) показывает возрастание исследуемого показателя по мере увеличения содержания наполнителя. Оптимальные значения показателя прочности при сжатии в направлении прессования обеспечивают наполнение композиции фракцией 1,0 мм.

$\sigma_{сж}$, МПа

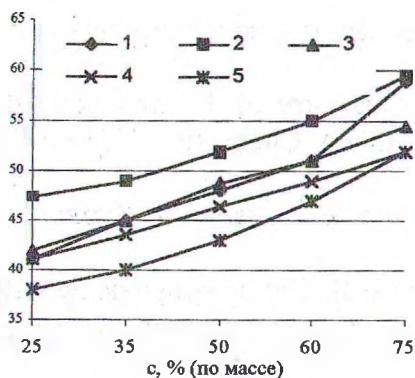


Рис. 7. Зависимость прочности при сжатии от содержания и фракционного состава наполнителя в направлении прессования: 1- 0,5; 2- 1,0; 3- 2,0; 4- 3,0; 5- 5,0 мм

НВ, МПа

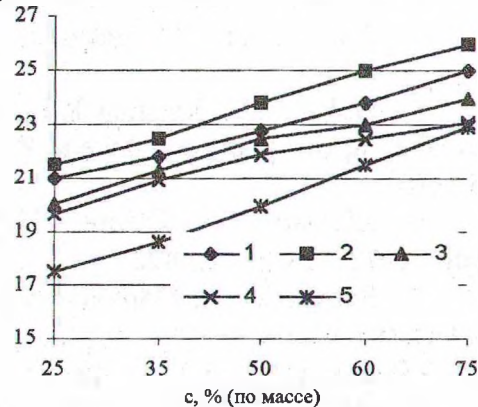


Рис. 8. Зависимость твердости композита от содержания и фракционного состава наполнителя: 1- 0,5; 2- 1,0; 3- 2,0; 4- 3,0; 5- 5,0 мм

Зависимость твердости КДП от фракционного состава и наполнения, представленная на рис. 8, показывает, что по мере увеличения количества наполнителя в системе твердость композита растет, причем композиции с крупной фракцией имеют наименьшее значение исследуемого показателя. Так, при наполнении 50 % (по массе) фракцией 1,0 мм твердость составляет 23,5 МПа, а при наполнении фракцией 5,0 мм — 19,9 МПа.

Повышение твердости композиций при увеличении содержания наполнителя происходит за счет увеличения жесткости системы вследствие образования сложной композиции полимер — тонкий адсорбционный слой полимера — наполнитель. Одновременно полимерная составляющая композиции в результате введения сшивающего агента переведена в трехмерное сшитое состояние, которое также способствует увеличению жесткости композиции.

В результате проведенных исследований показана возможность вулканизации полиэтилена в присутствии органических наполнителей. Оптимальное количество сшивающего агента (пероксида) при наполнении древесными опилками составляет 5 % (по массе).

Определены оптимальные технологические параметры получения композиционного древесного пластика на основе полиэтилена: температура переработки 443 К, удельное давление 32 МПа, время выдержки под давлением 1 мин/мм толщины образца. Установлено, что твердость, плотность, прочность при сжатии композиций на основе сшитого полиэтилена повышаются с увеличением наполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коновал И.В. и др. Пространственное структурирование химическими методами / Коновал И.В., Коноваленко А.Г., Иванов С.С. // Успехи химии. –1988. –Т.5. Вып.1. –С.134–148.
2. Качан А.А., Залютаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов/ АН УССР, Ин-т биоорган. химии и нефтехим. – Киев: Наукова думка, 1990.
3. Пукшанский М.Д. и др. Свойства полиэтилена, сшитого различными методами // Пластические массы. –1970. –№5. –С.50.
4. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. –Л.: Химия, 1984.
5. Hulse G.E., Kersting R.J., Warfel D. R. Chemistry of dicumyl peroxide-induced crosslinking of linear polyethylene // J.Polem. Sci.: Holym. Chem. Ed. - 1981. - Vol.19. -P. 655-667.
6. Яблоков Б.А., Сунин А.Н. Органокремниевые перекиси // Журнал общей химии. –1972. –№ 2. – С. 472.
7. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Полуянович В.Я. Структурирование СЭВА органическими пероксидами. Теория и практика каталитических реакций и химии полимеров. – Чебоксары, 1990. –С. 88–89.
8. Плунгянская Г.С. Влияние температуры и давления на древесину. ОНТИ, 1937.
9. Баум В.А. Изменение компонентов древесины при термической обработке. –Л.: Химия, 1968.

УДК 678.56.2

В.В. Яценко, доцент; М.М. Ревяко, профессор; О.М. Касперович, ассистент;
Н.Д. Горщарик, науч.сотрудник

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНЕННОГО ХИМИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

The work examines technology properties of polymer composites on the base of chemically modified polyethylene and fillers.

Физико–механические характеристики определяют эксплуатационные свойства полимерных материалов. При модификации структуры матричного полимера посредством сшивания его молекул в сочетании с наполнением следует ожидать изменения комплекса технических характеристик композита.

Данная работа посвящена проблеме регулирования технических характеристик композиционных полимерных материалов (КПМ) на основе полиэтиленов высокого и низкого давления, полученных в результате сочетания принципов физической (наполнение керогеном) и химической (пероксидное сшивание) модификации полимера.

Разработка рецептов композитов с заранее заданными свойствами, например КПМ конструкционного назначения, является трудоемким процессом. Одной из причин этого является то, что КПМ, как правило, содержат не менее трех компонентов [1-3], каждый из которых влияет на свойства композита, что является следствием термодинамической и физической несовместимости компонентов системы, неаддитивности свойств входящих компонентов. Поэтому, чтобы выбрать оптимальное содержание