

туре стекла 323К при постоянном составе смеси наблюдается максимум у зависимости состав смеси . ПАС, что может быть связано как с улучшением растекания расплава при небольшом подогреве детали, так и незначительном развитии кристаллизационных и деструктивных процессов в смолах при этих температурах.

Таким образом, модификация СЭВА смолами позволила увеличить ПАС в системе металл-адгезив-стекло, снизить деформирующую способность СЭВА, улучшить растекание СЭВА по поверхности нагретого субстрата и повысить растворимость в ацетоне. Замена канифоли на модифицированные синтетические смолы привела к повышению ПАС и снижению стоимости адгезивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Озолиньш Ю.Л., Калнинь М.М., Сирмач А.И., Дзенис М.Я. Макромолекулярные изменения в граничных слоях при адгезионном взаимодействии сополимера этилена с винилацетатом со сталью // Адгезионные соединения в машиностроении: Тез. докл. II Всесоюз. межотрасл. конф. / РПИ. – Рига, 1983. –С. 53-54.
2. Калнинь М.М., Озолиньш Ю.Л. Макромолекулярные превращения в граничных слоях полиолефинов при адгезионном взаимодействии с металлами в условиях контактного окисления // Механика композитных материалов. –1984. –№2. –С. 201-206.
3. Бронникова Г.В. Клей-расплавы и канифольные смолы для их производства // Гидролизная и лесохимическая промышленность. –1989. –№8. –С.6.
4. Нестерова Е.Т., Старостина Е.Б. Производство и применение для адгезивов клейких смол на основе терпеновых углеводородов // Гидролизная и лесохимическая промышленность. –1989. –№4. –С. 11-12.
5. Локуцкий В.А., Исаев Б.П., Крылатов Ю.А. ИК-спектроскопическое исследование канифоли и клеевых осадков на ее основе // Журнал прикладной химии. – 1990. Т.53. Вып. 6. –С.1418-1421.

УДК 539.124

В.В. Яценко, доцент; А.Я. Маркина, доцент; Н.Д. Горшарик, науч.сотрудник

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

With the help of spectroscopy method the influence of peroxide radicals over fillers of polymer composites has been discovered.

Исследование свойств композитов на основе полиолефинов требует объяснения усиления прочностных характеристик наполненной химически модифицированной полимерной системы. Получить достоверные сведения о характере процессов, происходящих в химически модифицированной наполненной системе, можно при проведении спектроскопических исследований.

Целью работы являлось изучение влияния пероксидных радикалов на наполнители при помощи спектров ЭПР.

В качестве наполнителей использованы лигнин, древесная мука, угольная пыль, кероген различных модификаций.

Пероксид дикумила осаждали из спиртового раствора на поверхности наполнителей. Обработанные пероксидом наполнители сушили на воздухе, а затем подвергали воздействию температуры, давления и времени, соответствующих условиям изготовления образцов.

Спектры ЭПР исследованных наполнителей (первая производная поглощения) представляют собой узкий однокомпонентный сигнал, характерный для полисопряженных ароматических структур. Наибольшей интенсивностью обладает сигнал ЭПР, полученный для угольного наполнителя. Интенсивность такого сигнала соответствует концентрации неспаренных электронов – 10^{21} спин/кг. Полуширина линии сигнала ЭПР равна 8,2 эрстед. Концентрация неспаренных электронов для керогенов оказалась равной 10^{20} спин/кг, наименьшей интенсивностью характеризуется сигнал ЭПР древесной муки и лигнина.

Снятые спектры ЭПР обработанных пероксидом наполнителей показали, что интенсивность и ширина линии ЭПР практически не меняются для керогена-70 (рис. 1).

Полученные результаты позволяют высказать предположение, что под действием пероксидных радикалов, температуры и давления в древесине и ее составляющем (лигнине) образуются макрорадикалы, которые могут вступать во взаимодействие с макрорадикалами полиэтилена. Тот факт, что повторно снятый через $2,6 \cdot 10^6$ спектр ЭПР обработанных пероксидом наполнителей идентичен исходному, подтверждает радикальную природу изменения концентрации парамагнитных центров.

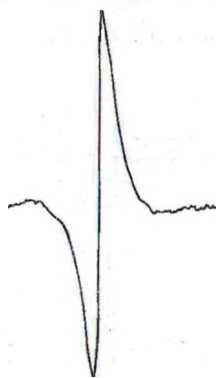


Рис. 1. Спектр ЭПР керогена-70

Изучалось влияние пероксида на структуру полиэтилена с помощью метода ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК-спектры пленок полиэтилена, полученных горячим прессованием толщиной $6 \cdot 10^{-5}$ м и содержащих различное количество пероксида дикумила.

Для древесной муки и лигнина интенсивность сигнала увеличивается приблизительно в 4 раза (рис. 2).

Как видно из рис. 3, при увеличении содержания пероксида увеличивается интенсивность поглощения в области 77000 м^{-1} , а также при 70000 м^{-1} , что может быть связано с присоединением к молекуле полиэтилена фенильного радикала, образующегося при радикальном распаде пероксида. Появление слабых полос поглощения при 115000 м^{-1} , 110000 м^{-1} , 107000 м^{-1} [1, 2] подтверждает наличие монозамещенных ароматического ряда. Появление полосы поглощения при 168000 м^{-1} может быть идентифицировано с увеличением числа групп с двойными связями $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{C}=\text{CH}_2$. Более четко различие в спектрах полиэтилена исходного и сшитого пероксидом дикумила наблюдается в случае рассмотрения ИК-спектров, снятых на пленках с большой толщиной (200 мк). ИК-спектры полиэтилена высокой плотности и сшитого полиэтилена представлены на рис. 4.

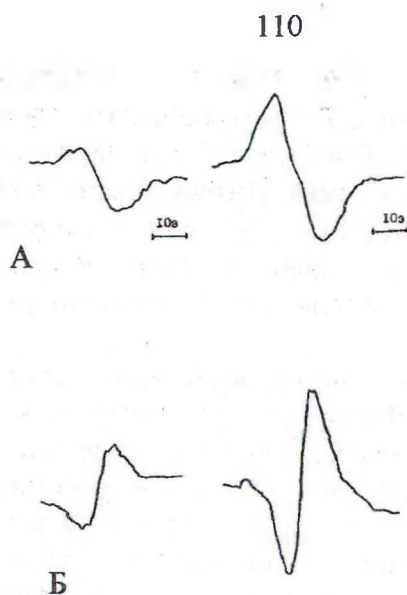


Рис. 2. Спектр ЭПР: А – исходный и обработанный лигнин; Б – исходная и обработанная ПДК древесная мука

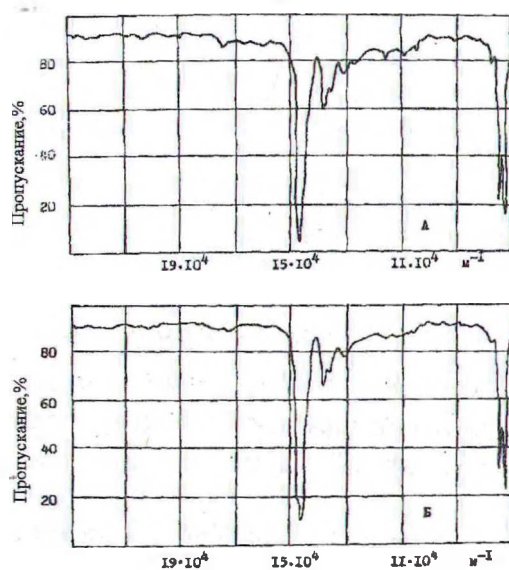


Рис. 3. ИК-спектры исходного (А) и сшитого (Б) полиэтилена высокой плотности. Толщина пленки 50 мкм

При 91000 м^{-1} и 99000 м^{-1} имеет место уменьшение интенсивности полосы поглощения, что свидетельствует о снижении числа концевых групп $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. При структурировании полиэтилена пероксидом снижается также интенсивность полосы поглощения при 88800 м^{-1} , ответственной за поглощение боковых метиленовых групп [2]. Полосу средней интенсивности при 115000 м^{-1} , вероятно, можно отнести к образованию соединений типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$. Наличие полос при 125500 м^{-1} следует отнести к увеличению разветвленности $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$. Полосы при 102500 м^{-1} и 85500 м^{-1} соответствуют, скорее всего, продуктам разложения пероксида.

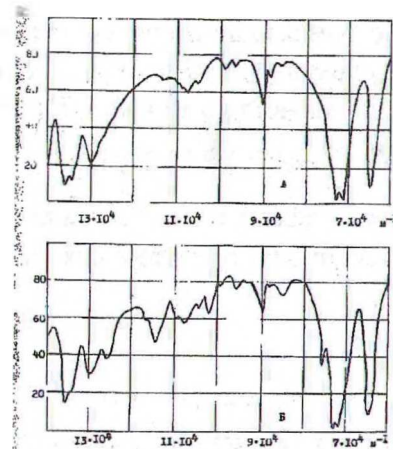


Рис. 4. ИК-спектры исходного (А) и шитого полиэтилена высокой плотности (В). Толщина пленки 200 мкм

ИК-спектры наполненных пленок полиэтилена аналогичны спектру полиэтилена, с учетом появления полос поглощения, вносимых наполнителем. Появление новых полос поглощения, ответственных за образование связей между наполнителем и полимером, обнаружить не удалось.

Однако на основании полученных данных рано делать вывод, что такие связи вообще не образуются. Дело в том, что органическая природа наполнителей весьма сложна, поэтому спектры поглощения также достаточно сложны во всех областях длин волн. Для примера ИК-спектры полиэтилена, наполненного керогеном -70, и спектр керогена, снятый в КВг, приведены на рис. 5.

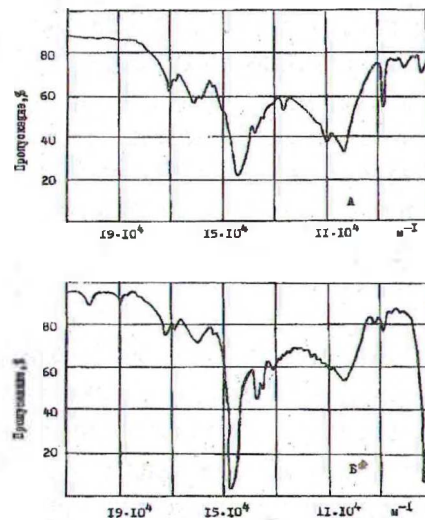


Рис. 5. ИК-спектры керогена-70 (А) и полиэтилена высокой плотности, шитого и наполненного керогеном-70 (В)

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования показали, что при структурировании полиэтилена под действием пероксида дикумила в полиэтилене изменяется содержание концевых $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ групп, а также происходит изменение ненасыщенности и разветвленности. ИК-спектры, снятые для наполненных систем, не

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. Горщарик, науч. сотрудник

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

In the process of composite production the investigation between chemically treated 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).