

УДК 541.64:678.84

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

© 1994 г. Е. П. Мамуя, В. Д. Мишак, Г. М. Семенович, Е. В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины
252660 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 28.10.93 г.

Изучены характеристики полимер-древесных материалов на основе первичных и вторичных ПЭВД, ПС и смесей ПЭВД-ПС. Наличие активных реакционноспособных групп во вторичных полимерах приводит к возникновению химических и специфических взаимодействий на границе раздела фаз полимер-древесина и полимер-полимер, что повышает прочностные показатели этих материалов.

Одним из перспективных направлений, возникших в последнее время, является создание композиционных полимер-древесных материалов (ПДМ) на основе измельченной древесины и термопластичных полимеров [1, 2]. ПДМ представляют собой термопластичную полимерную матрицу, содержащую до 60 мас. % измельченной древесины различного фракционного состава [3]. Такие материалы обладают рядом особенностей сравнительно с композициями, содержащими минеральные наполнители [2]. Особый интерес вызывает получение ПДМ на основе вторичных термопластов и их смесей, поскольку в этом случае возможно создание композиций с необходимыми эксплуатационными характеристиками [4]. Цель настоящей работы – сравнительное исследование особенностей формирования структуры и свойств ПДМ на основе первичных и вторичных термопластов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали первичные ПЭВД и ПС и вторичные полимеры (ВПЭ и ВПС), представляющие собой отслужившую ПЭ-пленку для сельского хозяйства и промышленные отходы, образующиеся при переработке ПС в изделия, а также бинарные смеси этих полимеров в различном соотношении. Древесную часть ПДМ составляла древесная мука фракционного состава 0/0.2 мм в образцах ПДМ для ИК-спектроскопических и калориметрических исследований и древесная стружка-отходы фракции 0.5/3 мм в образцах ПДМ для механических испытаний.

Структурные исследования ПДМ проводили методами ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20 и ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М. В качестве оценочных критериев механических характеристик ПДМ принят предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{р}}$ и при статическом изгибе $\sigma_{\text{и}}$.

Образцы ПДМ готовили путем смешения расплава термопластов с древесным наполнителем в экструдере [1]. Экструдаты затем прессовали, получая плоские пластины, и из последних вырезали образцы для механических испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительные ИК-спектроскопические исследования первичных и вторичных полимеров показали (рис. 1, кривые 1 и 2), что первичные термопласти под воздействием внешних факторов (УФ-излучение, кислород, вода) в процессе эксплуатации претерпевают химические изменения и в них образуются реакционноспособные группы. Так, в ВПЭ установлено наличие ненасыщенных связей винильного типа $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, кетонов, простых эфирных групп типа $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$,

сложноэфирных групп $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$. В то же время

ИК-спектр ВПС практически не отличается от спектра первичного полимера, что объясняется стабильностью промышленного ПС и отсутствием длительного воздействия эксплуатационных факторов, которые приводят к протеканию фотохимических и термоокислительных процессов. Изучение смесей ПЭ-ПС показало, что при использовании вторичных полимеров происходит процесс взаимодействия ВПЭ и ВПС путем раскрытия двойных связей в группах $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Поскольку древесина содержит полярные активные группы $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ [6], естественно полагать, что компоненты ПДМ способны к специфическим взаимодействиям типа водородных связей и к химическому взаимодействию.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования ПДМ на основе ПЭ и ВПЭ, наполненных древесной мукой (рис. 1, кривые 3 - 5) показали,

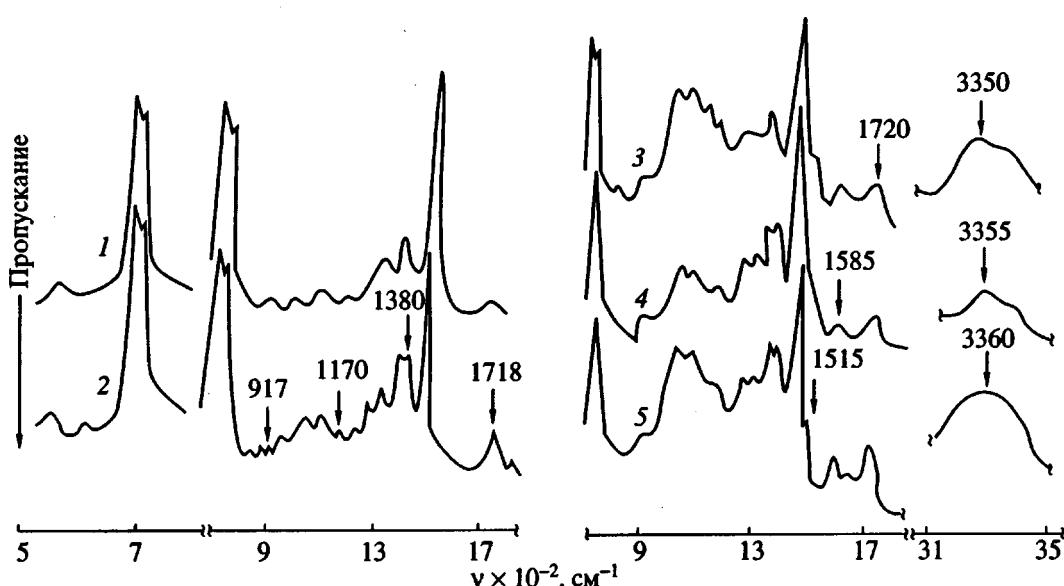


Рис. 1. ИК-спектры первичного и вторичного ПЭ (1, 2) и ПДМ на основе ПЭ (3), ВПЭ (4, 5). Содержание древесины 15 (3, 5) и 5 мас. % (4).

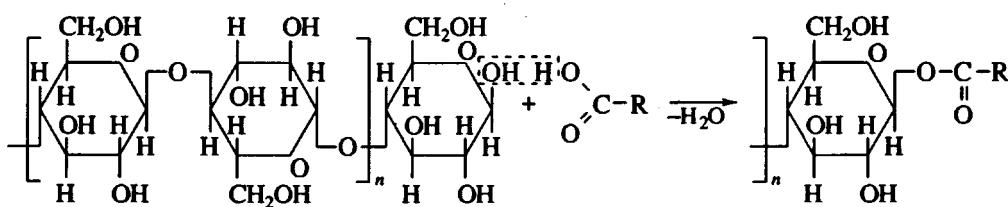
что между компонентами ПДМ образуются как химические, так и водородные связи. Сопоставление спектров между собой показывает, что в спектре образца наполненного ПЭ на фоне полос ПЭ присутствует спектр древесины, интенсивность которого с увеличением наполнения растет (кривые 4 и 5). Полосы 1515 и 1585 cm^{-1} обусловлены колебаниями C=C бензольных колец лигнина древесины, а полоса в спектре древесной муки при 1730 cm^{-1} связана с поглощением альдегидных групп.

В спектрах пропускания наполненного ВПЭ прежде всего обращает на себя внимание отсутствие четкого расщепления полосы 720 - 730 cm^{-1} , что вызвано, по-видимому, снижением степени кристалличности ВПЭ при наполнении. Следует отметить, что этот эффект наблюдается уже при 5%-ном наполнении древесиной, в то время как аналогичные образцы на основе первичного ПЭ не обнаруживают изменений этой полосы и при 15%-ном наполнении. Причиной снижения степени кристалличности ВПЭ является, очевидно, наличие химического взаимодействия между ВПЭ и целлюлозой. В пользу этого свидетельствует тот факт, что наряду с исчезновением расщепления полос 720 - 730 cm^{-1} снижается оптическая плотность полосы 720 cm^{-1} , которая связана с поглощением групп CH_2 в регулярных фрагментах макромолекул ВПЭ. Снижение регулярности макро-

молекул может быть обусловлено уменьшением подвижности цепей из-за химического взаимодействия между функциональными группами целлюлозы и ВПЭ. На то, что такое взаимодействие присутствует, указывают изменения в форме полосы карбонильного поглощения, максимум которой смешается к 1730 cm^{-1} , что свидетельствует об образовании альдегидов. Кроме того, появляется составляющая при 1710 cm^{-1} , обусловленная, очевидно, поглощением карбосильных групп.

Химическое взаимодействие между матрицей (ВПЭ) и наполнителем (древесной мукой) сопровождается перераспределением сетки водородных связей. Сопоставляя спектры пропускания наполненных ПЭ и ВПЭ, можно видеть, что положение максимума сложной широкой полосы валентных колебаний ассоциированных групп OH в них практически одинаково при 3350 cm^{-1} . Увеличение относительной интенсивности высокочастотного крыла при 3405 cm^{-1} связано с перераспределением спектра межмолекулярных водородных связей [7]. Естественно, что именно они перестраиваются в результате химических реакций между ВПЭ и древесным наполнителем.

Протекание реакций химического взаимодействия между карбосильными группами ВПЭ и гидроксилами целлюлозы с образованием сложноэфирной связи возможно следующим образом:



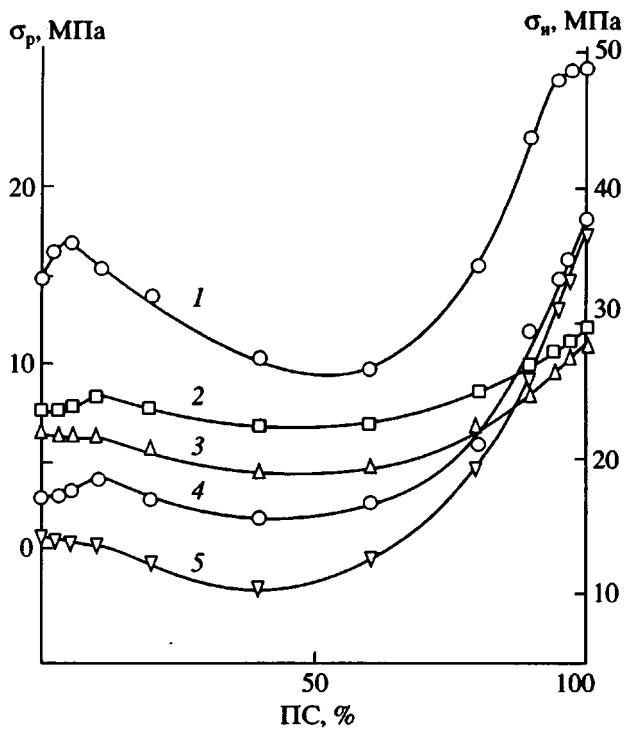
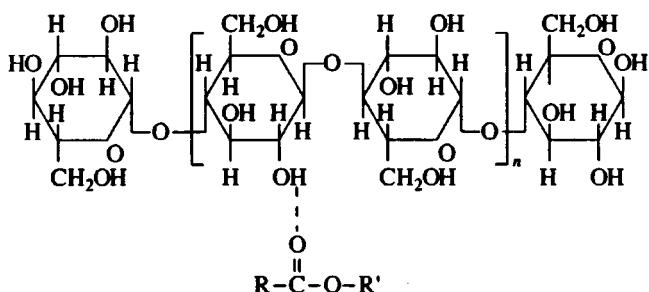


Рис. 2. Зависимости прочностных характеристик σ_p (1 - 3) и σ_u (4, 5) полимерной смеси ВПЭ-ВПС (1), ПДМ на основе смеси ВПЭ-ВПС (2, 4) и ПЭ-ПС (3, 5) от соотношения компонентов полимерной матрицы. Содержание древесины в ПДМ 60 мас. %.

Один из механизмов образования водородных связей между полярными эфирными группами полимерной матрицы и полярными группами целлюлозы можно представить так:



Удельная теплота плавления ΔH и предел прочности при растяжении σ_p первичного и вторичного ПЭ и ПДМ на их основе

Состав композиции	σ_p , МПа	ΔH , кДж/кг	$\frac{\Delta H_{\text{ПЭ}} - \Delta H_{\text{ПДМ}}}{\Delta H_{\text{ПЭ}}} \times 100\%$
100% ПЭ	12.6	108.9	-
100% ВПЭ	11.5	108.1	-
70% ПЭ + + 30% древесины	10.9	97.6	10.4
70% ВПЭ + + 30% древесины	13.8	93.3	14.0

Сравнительное калориметрическое исследование образцов ПДМ на основе ПЭ и ВПЭ показало, что древесный наполнитель по-разному влияет на их структурообразование. Из представленных в таблице данных следует, что удельная теплота плавления ПДМ ΔH снижается при увеличении содержания древесины, однако снижение ΔH для ПДМ на основе ВПЭ более существенно. Поскольку ΔH пропорциональна степени кристалличности полимера, изменение ΔH подтверждает данные ИК-спектроскопии о влиянии древесного наполнителя на процесс кристаллизации ПЭ. Возникновение химического взаимодействия между ВПЭ и древесиной приводит к подавлению структурообразования в кристаллической фазе ВПЭ.

Как следует из представленных в таблице результатов, введение древесного наполнителя в матрицу первичного ПЭ сопровождается снижением σ_p . В то же время наблюдается увеличение σ_p для ПДМ на основе ВПЭ, что свидетельствует об упрочняющем влиянии древесного наполнителя вследствие наличия взаимодействия между его поверхностью и полимерной матрицей ВПЭ.

На рис. 2 показана зависимость механических характеристик ПДМ на основе первичных и вторичных полимеров от состава полимерной матрицы. Видно, что свойства ПДМ на основе как ПС, так и ВПС почти одинаковы, тогда как σ_p и σ_u для ПДМ на основе первичного ПЭ меньше, чем для ПДМ на основе ВПЭ. Идентичность ИК-спектров ПС и ВПС, указывающая на отсутствие существенных химических и структурных изменений в ПС при его промышленной переработке, согласуется с этими результатами.

Если полимерная матрица представляет собой бинарную смесь ПЭ-ПС, то σ_p и σ_u проходят через минимум в области средних составов компонентов. Сравнивая характер изменения σ_p и σ_u на основе смеси ВПЭ-ВПС с аналогичной зависимостью для ненаполненной системы (кривые 2, 4 и 5), можно отметить, что они различаются несущественно, только присутствие высокой концентрации древесного наполнителя (60 мас. %) значительно снижает величину σ_p и σ_u по сравнению с ненаполненной системой. В смеси ВПЭ-ВПС в области малых добавок ВПС наблюдается экстремальный рост σ_p выше аддитивного значения (кривая 1), связанный с образованием упрочненного слоя в матрице ВПЭ вокруг включений ВПС [5]. В наполненной системе сохраняется тот же эффект (кривые 2 и 4). Следовательно, механические свойства ПДМ определяются взаимодействием как древесного наполнителя с полимерной матрицей, так и ее компонентов между собой. ПДМ на основе смеси ПЭ-ПС имеют худшие прочностные показатели и в них отсутствует эффект упрочнения при малых добавках ПС (кривые 3 и 5), что можно объяснить отсутст-

вием реакционноспособных групп в первичных ПЭ и ПС.

Таким образом, появление в полимерах активных реакционноспособных групп, образующихся при их переработке и эксплуатации, приводит к химическим и специфическим взаимодействиям на границе раздела фаз полимер–древесина и полимер–полимер в полимер–древесных материалах, что повышает их прочностные характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамуня Е.П., Мишак В.Д., Лебедев Е.В., Анненков В.Ф. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 39.
2. Мамуня Е.П., Мишак В.Д., Шумский В.Ф., Лебедев Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 11. С. 839.
3. Мамуня Е.П., Лебедев Е.В., Мишак В.Д., Прундар-Тудор О.К. // Лесн. журн. 1990. № 5. С. 92.
4. Мишак В.Д., Анненков В.Ф., Мамуня Е.П., Лебедев Е.В. // Экспресс-информ. Плиты и фанера. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. Вып. 7. С. 8.
5. Мамуня Е.П., Мишак В.Д., Семенович Г.М., Лебедев Е.В. // Пласт. массы. 1990. № 9. С. 49.
6. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия внутреннего отражения. М.: Химия, 1976.

Influence of Interaction between Components upon Properties of Polymer-Wood Compositions on the Basis of Secondary Thermoplasts

E. P. Mamunya, V. D. Mishak, G. M. Semenovich, and E. V. Lebedev

*Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 252660 Ukraine*

Abstract – The properties of polymer-wood materials on the basis of primary and secondary LDPE, PS, and LDPE-PS mixtures have been studied. Active reactive groups in secondary polymers bring about the appearance of chemical and specific interactions at the polymer-wood and polymer-polymer interphase, improving strength properties of these materials.