УДК 67.678

Н. С. Шмакова, О. А. Сдобникова, В. А. Панкратов, А. В. Канарский

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПАВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, полиэтилен, полипропилен, пленочные материалы.

Показано, что катионные ПАВ совместимы с полиэтиленом и полипропиленом и позволяют перерабатывать полимерные композиции методом экструзии. Применение четвертичных аммониевых солей улучшает физико-механические свойства пленок из полиэтилена и полипропилена, повышают их прочность и деформационные характеристики.

Key words: quaternary ammonium salts, polyethylene, polypropylene, film materials.

It is shown that cationic surfactants are compatible with polyethylene and polypropylene and allow for processing of polymeric compositions by extrusion. Application of Quaternary ammonium salts improve physical and mechanical properties of polyethylene and polypropylene films, increase their strength and deformation characteristics.

Актуальность

Среди большого разнообразия изделий из полимерных материалов значительное место занимают материалы, получаемые экструзией - пленки, листы, панели, трубы, профильные погонажные изделия, различные уплотнители из эластичных полимеров. Широкие области применения экструзионных изделий предполагают использование большого ассортимента полимерных материалов и добавок к ним [1].

Как полимерные материалы для экструзии, так и добавки характеризуются разнообразием по технологическим и техническим свойствам. Выбор материала определяется требованиями, предъявляемыми к изделиям: прочностью, упругостью, прозрачностью, твердостью, внешним видом [2].

В зависимости от области применения к экструзионным изделиям могут предъявляться и специфические требования. Например, для пленочных - термоусаживаемость, скручиваемость (твист-эффект), - возможность печати, устойчивость к действию внешних факторов. Основным сырьем для производства экструзионных изделий являются крупнотоннажные синтетические полимеры - полиэтилен, полипропилен.

Для упаковки пищевых продуктов самым распространенным материалом в течение последних десятилетий был и остается полиэтилен, это обусловлено его низкой стоимостью, безопасностью при контакте с пищевыми продуктами, пригодностью к переработке в пленки разной толщины [3]. В настоящее время для изготовления пленочных и других упаковочных материалов наблюдается тенденция применения изотактического полипропилена. В отличие от полиэтилена пленки из полипропилена обладают жиростойкостью [4].

Перспективным направлением в области модификации полиолефинов является создание биоразлагаемых полимерных композиций [5]. Для улучшения биоразлагаемости в качестве наполнителя предлагают использовать крахмал. Однако, применение этого биополимера существенно повышает вязкость расплава, что ухудшает перерабатываемость материала [6].

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в технологиях синтеза и переработки полимеров. В основном поверхностно-активные вещества используются при создании композиционных материалов. Наиболее целесообразно вводить подобные добавки непосредственно в расплав полимерной композиции при экструзии, т.к. при экструзии происходит гомогенизация расплава полимера с добавкой. ПАВ способствуют лучшему распределению ингредиентов, их совместимости, что приводит к облегчению перерабатываемости смесей и изменению физико-механических свойств материалов [7].

Практически, все промышленные ПАВ представляют собой жидкости, пасты или легкоплавкие твердые вещества, их трудно использовать в переработки полимеров методом экструзии. Исключение составляют катионные ПАВ (КПАВ), главные представители которых – четвертичные аммониевые соли (ЧАС), в чистом виде, - твердые кристаллические вещества. ЧАС являются совместимыми веществами с полисахаридами и эластомерами [8, 9, 10]. В последнее время среди катионных ПАВ широкое распространение получили соли с двумя гидрофобными радикалами [11]. Как и моночетвертичные соли, эти вещества обладают высокой поверхностной активностью [12]. Применение четвертичных аммониевых солей может решить существующие проблемы при получении пленочных материалов из полиолефинов методом экструзии. Однако, в настоящее время нет рекомендаций о получении пленочных и других материалов из полиолефинов с добавкой ПАВ.

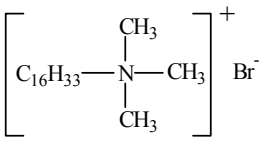
Цель работы – изучение влияния четвертичных аммониевых солей на реологические свойства расплавов полиэтилена и полипропилена и

физико-механические свойства пленочных материалов на их основе.

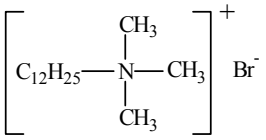
Материалы и методы исследования

В качестве полимерной основы использовались полиэтилен высокой плотности марки Hostalen ACP 9255 и изотактический полипропилен марки HP 52 2H компании Basel. Изучалось влияния выше указанных четвертичных аммониевых солей на свойства этих полиолефинов.

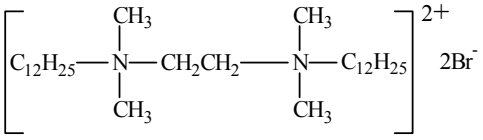
В настоящей работе использовали промышленный образец КПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), а также синтезированные нами моно - и бис-четвертичные аммониевые соли. На рис. 1 приводятся структурные формулы ЧАС, которые применялись в настоящей работе.



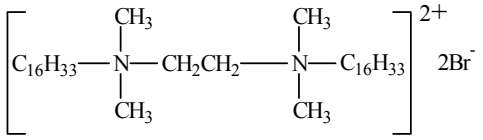
ЦТАБ



ТМ-120



ЭД-120



ЭД-160

Рис. 1 - Структурные формулы ЧАС

Для предварительной оценки минимально необходимого количества ЧАС в полимерах, определяли критические концентрации мицелообразования (ККМ) и предельные адсорбции (Γ_{max}) синтезированных веществ в растворах [13, 14]. Расчеты велись методом построения изотерм поверхностного натяжения и по моделям Стюарта-Бриглеба [15]. Установлено, что для исследованных ЧАС ККМ варьируется в пределах $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а предельная адсорбция – $2 \div 6 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

Влияние добавок ЧАС на реологические свойства полиэтилена определялось на приборе ИИРТ методом капиллярной вискозиметрии при t = 260 °С и нагрузке 5 кг [16]. Определение вязкости необходимо для оценки возможности получения пленочных материалов методом экструзии. Так же определялся показатель текучести расплава (ПТР) по ГОСТ 11645-80. Температура в экструзионной камере составляла 190 °С, масса нагрузки 5 кг. В таблицах 1 и 2 приведены составы исследованных полимерных композиций.

Таблица 1 - Массовые соотношения компонентов композиций с ПЭВП

Компоненты композиции	ПЭВП	ТМ-120	ЦТАБ	ЭД-120	ЭД-160
1	100	-	-	-	-
2	99,5	0,5	-	-	-
3	98	2	-	-	-
4	99,5	-	0,5	-	-
5	97	-	3	-	-
6	99,5	-	-	0,5	-
7	98	-	-	2	-
8	99,5	-	-	-	0,5
9	97	-	-	-	3

Таблица 2 - Массовые соотношения компонентов композиций с ПП

Компоненты композиции	ПП	ЦТАБ	ЭД-120	ЭД-160
1	100	-	-	-
2	99,5	-	0,5	-
3	99	-	1	-
4	98	-	2	-
5	99,5	-	-	0,5
6	99	-	-	1
7	98	-	-	2
8	99,5	0,5	-	-
9	99	1	-	-
10	98	2	-	-

Пленочные материалы были изготовлены на базе Учебно-научно-методического центра «Упаковка. Новые материалы и оборудование» на лабораторном экструдере. Полиэтиленовую пленку получали экструзией с раздувом рукава, а полипропиленовую – плоскощелевой экструзией. Температура по зонам в цилиндре экструдера постепенно повышалась от 175 до 240 °С, а в головке 235 °С. Были получены пленки толщиной 25 - 30 мкм.

Сравнительные испытания проводились на разрывной машине «Инстрон» по ГОСТ 14236-69. Базовая длина образца 50 мм, ширина 10 мм. Испытания проводились в режиме одноосного растяжения при температуре 20 ± 3 °С, скорость деформации – 10 мм/мин.

Результаты и обсуждение

Из представленных в таблице 3 данных видно, что введение добавок не вызывает резкого

повышения вязкости расплава и, следовательно, позволяет получать пленки методом экструзии при тех же параметрах что и для чистого материала.

Таблица 3 - Реологические свойства композиций на основе полиэтилена

Состав композиций на основе ПЭВП	Вязкость, $Пз \cdot 10^5$	ПТР, г/10 мин
Контроль	1,3	0,8
0,5 % ЦТАБ	1,9	1,0
2 % ЦТАБ	-	0,9
3%ЦТАБ	1,9	-
0,5 % ТМ-120	-	0,7
2 % ТМ-120	-	0,9
0,5 % ЭД-120	-	0,5
2 % ЭД-120	-	1,2
0,5% ЭД-160	1,2	-
3% ЭД-160	0,9	-

В то же время, эти добавки заметно улучшают физико-механические свойства полученных полимерных пленок. Влияние добавок ЧАС на прочность и относительное удлинение при разрыве полиэтилена показано на рис. 1, 2 и в таблице 4.

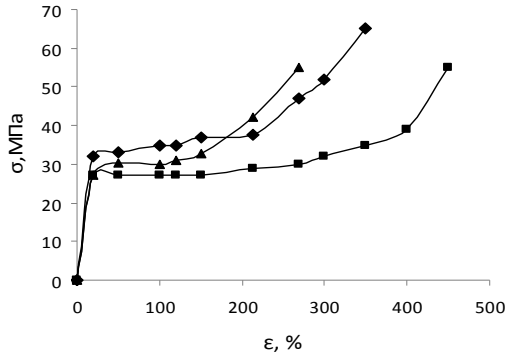


Рис. 1 - Кривые растяжения для пленок из ПЭВП с добавкой моночетвертичной соли: ▲- Чистый ПЭВП; ♦- ПЭВП+0,5% ЦТАБ; ■- ПЭВП+ 3% ЦТАБ

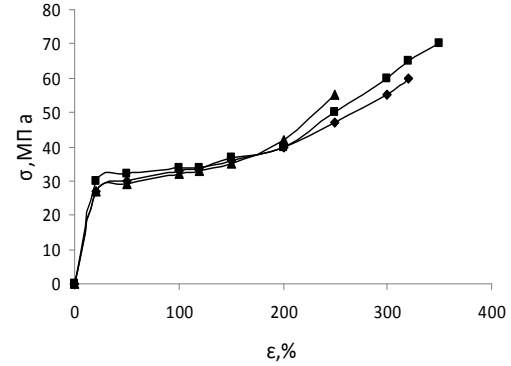


Рис. 2 - Кривые растяжения для пленок из ПЭВП с добавкой бисчетвертичной соли: ▲- чистый ПЭВП; ♦-ПЭВП+0,5% ЭД-160; ■ - ПЭВП+3%ЭД-160

Таблица 4 - Физико-механические характеристики пленок

Rомпозиция	Разрушающее напряжение σ_r, МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_r, %
ПЭВП	55±10	250±20
ПЭВП+0,5%ЦТАБ	65±5	350±30
ПЭВП+2%ЦТАБ	43±10	450±50
ПЭВП+3%ЦТАБ	55±10	500±50
ПЭВП+0,5%ТМ-120	40±10	350±10
ПЭВП+2% ТМ-120	30±5	400±50
ПЭВП+ЭД-160 0,5%	60±10	320±50
ПЭВП+ЭД-160 3%	70±7	350±50
ПЭВП+0,5% ЭД-120	40±5	350±10
ПЭВП+2% ЭД-120	29±10	450±50
ПП	45±5	300±50
ПП+0,5%ЦТАБ	23±10	500±50
ПП+1%ЦТАБ	20±10	450±50
ПП+2%ЦТАБ	17±10	500±50
ПП+0,5%ЭД-120	75±10	300±50
ПП+1%ЭД-120	105±5	525±50
ПП+2%ЭД-120	52±10	450±50
ПП+0,5%ЭД-160	37±10	250±50
ПП+1%ЭД-160	50±5	550±50
ПП+2%ЭД-160	40±10	550±50

Из данных, представленных на графиках 1 и 2 и таблицы 3, видно, что как моно- так и бис-четвертичные аммониевые соли в концентрации 0,5 % значительно повышают относительное удлинение полиэтиленовой пленки. Увеличение содержания ЧАС до 2 – 3 % несколько повышает прочность, однако при этом наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве.

Добавка в полипропилен моночетвертичной соли ЦТАБ не привела к улучшению механических свойств. Введение бис-четвертичных солей положительно влияет на прочностные свойства материала, что можно видеть из результатов, представленных в таблице 4.

Графики, отражающие взаимосвязь прочностных характеристик и относительного удлинения для пленочных материалов из полипропилена, как правило, характеризуются пиком напряжения при относительном удлинении в 5 – 10 %. Это связано с перестройкой надмолекулярной структуры кристаллической фазы полимера.

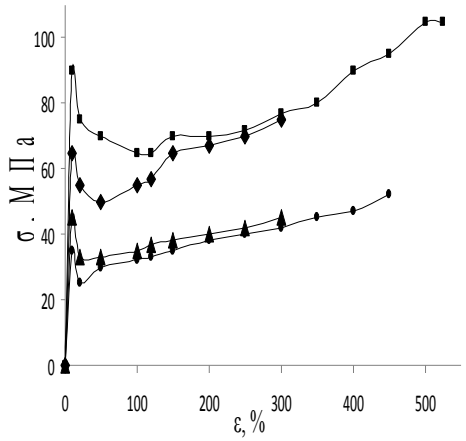


Рис. 3 - Кривые растяжения для пленок из ПП с добавкой ЭД-120: ▲ – чистый ПП, ♦ - ПП + 0,5% ЭД-120, ■ - ПП + 1% ЭД-120, ● – ПП + 2% ЭД-120 м

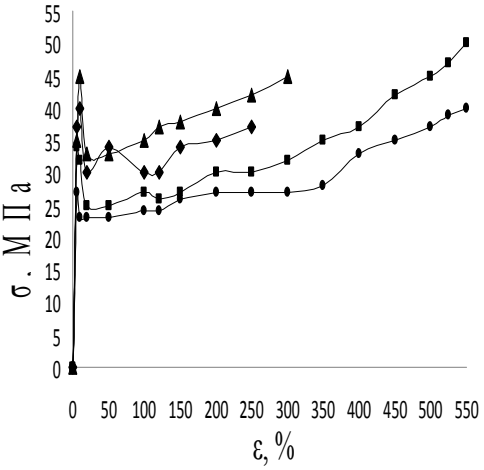


Рис. 4 - Кривые растяжения для пленок из ПП с добавкой ЭД-160: ▲ – чистый ПП, ♦ - ПП + 0,5% ЭД-160, ■ - ПП + 1% ЭД-160, ● – ПП + 2% ЭД-160

Как видно из графиков, добавки бисчетвертичных солей в концентрации 0,5 % практически не оказывают влияния на механические свойства пленок. Оптимальным является содержание добавок в количестве 1 %. Ведение 1 % ЭД-120 повышает прочность материала в 2,5 раза и увеличивает относительное удлинение при разрыве до 500 %. При дальнейшем повышении концентрации добавок до 2 % прочностные свойства материала ухудшаются.

Выводы

Катионные ПАВ совместимы с ПЭВП и ПП и позволяют перерабатывать полимерные композиции методом экструзии. Применение четвертичных аммониевых солей улучшают физико-механические свойства пленок из полиэтилена и полипропилена, повышают их прочность и деформационные характеристики.

Литература

1. *В. Л. Авраменко, А. В. Близнюк.* Экструзия, 1, (2005).
2. Пат. РФ, 2349611, (2009).
3. *М. Нагорный, О. Федотова, Э. Донцова.* Тара и упаковка. 2, 42 - 43 с., (2013).
4. *Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой.* Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Пер. с анг., Профессия, Санкт-Петербург. 2006. 250 с.
5. *Васильева Н.Г.* Вестник Казанского технол. университета, 16, 22, 156 - 158 с., (2013).
6. *А. А. Тагер*. Физико-химия полимеров. 4-е изд., перераб. и доп.- М.: Научный мир. 2007. 573 с.
7. Пат. РФ., 2184749, (2002).
8. *Н.С. Шмакова, О.А. Сдобникова, В.А. Панкратов, А.В. Канарский,* Вестник Казанского технол. университета, 16, 10, 204-207 с., (2013).
9. *Т.В. Панина, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, Т.И. Аксенова.* Мясная индустрия, 5, 45-46 с., (2011).
10. *Панкратов В.А., Романова Т.В., Фомин А.Г., Фонский Д.Ю.*, Каучук и резина, 3, 17-20 с., (1995).
11. Пат. США, 7.393.817 В 2 (2008).
12. *Reiko Oda, Ivan Huc, Dganit Danino, and Yashayahu Talmon*, Langmuir 16, (2000).
13. *В.А. Волков*. Электронный учебник. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства, (2005).
14. *К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с анг. – М., БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2007, 528 с.
15. *К.Р. Ланге*. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение: Профессия, СПб., 2007. 240 с.
16. *В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Патов*, Практикум по основам технологии переработки пластических масс: Ред. издат. Комплекс ВлГУ, Владимир, 2005, 65 с.

© **Н. С. Шмакова** – асп. каф. биотехнология и пищевая химия, Московский гос. унив. пищевых производств, natashashmakov@yandex.ru ;**О. А. Сдобникова** - канд. тех. наук, старший научный сотрудник, проблемная научно-исследовательская лаборатория переработки, модификации и применения полимеров, Московский гос. унив. пищевых производств, ipb-soa@mail.ru; **В. А. Панкратов** – д-р хим. наук, проф. каф. биотехнология и пищевая химия, Московский гос. унив. пищевых производств, vital93@bk.ru; **А. В. Канарский** – д-р тех. наук, проф. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, alb46@mail.ru.