

А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин,
И. Г. Григоров, О. Ф. Шишлов, О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРДАНОЛА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, полиэтилен, карданол, физико-механические свойства.

В настоящем исследовании для улучшения совместимости полимерной матрицы и наполнителя в древесно-полимерных композитах (ДПК) рассматривалось применение полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с привитым карданолом. Были получены образцы ДПК с сосновой древесной мукой с различным содержанием карданола в полимерной матрице. Для полученных образцов были измерены показатели твердости, прочности, модуля упругости, ударной вязкости, относительное удлинение при растяжении и водопоглощение. Анализ свойств полученных ДПК показал, что прививка карданола к ПЭНД приводит к значительному росту показателя текучести расплава древесно-полимерной смеси и резкому снижению водопоглощения композита. Кроме того для ДПК наблюдается рост показателя относительного удлинения при разрыве при незначительном падении предела прочности. Введение 20 % масс. карданола в состав полимерной матрицы композита приводит к увеличению показателей ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом более чем в 2 раза. В тоже время присутствие карданола в ДПК снижает показатели твердости и модуля упругости композитов.

Key words: wood plastic composites, polyethylene, cardanol, physicomechanical properties.

Present study examined the improvement of compatibility of the polymer matrix and filler in wood-plastic composites (WPC). Questions of application of cardanol grafted high-density polyethylene (HDPE) were considered. WPC samples were obtained with pine wood flour and different cardanol contents in the polymer matrix. Hardness, strength, elastic modulus, impact strength, elongation at break and water absorption of these samples were measured. Analysis of the properties of obtained WPC showed that the graft of cardanol to HDPE leads to significant increase in the melt flow index of wood-polymer mixture and a sharp reduction in water absorption of the composite. It also leads to increase in index of elongation at break with a slight fall of tensile strength. The presence of 20 wt% cardanol in the polymer matrix of the composite leads to increase of the indicators of impact strength and notched impact strength is more than 2 times. At the same time, the presence cardanol in the WPC reduces the hardness and elastic modulus of the composites.

Введение

В последнее время большой интерес для исследователей [1,2] представляет изучение возможности и целесообразности применения в производстве древесно-полимерных композитов (ДПК) сополимеров этилена, содержащих способные к взаимодействию с целлюлозой и лигнином полярные группы (ангидридные, карбоксильные, гидроксильные, эфирные и другие). Промышленное применение в качестве компатибилизирующих добавок к полиолефинам нашли сополимеры этилена и пропилена с малеиновым ангидридом [1]. В ряде публикаций приведены результаты исследований по получению и свойствам ДПК с алифатическими гидроксилсодержащими полимерами, когда в качестве полимерной матрицы использовались сополимеры винилового спирта. Известно [3-8] применение для получения ДПК сополимеров этилена и винилового спирта, которые получают в промышленных условиях гидролизом сэвиленов (сополимеров этилена и винилацетата). Большой интерес представляет изучение термостабильных полимерных матриц для ДПК, содержащих в своём составе карданол (фенол природного происхождения, имеющий в боковом заместителе двойные связи [9,10]). Имеются экспериментальные данные о возможности полимеризации карданола по двойным связям бокового заместителя по радикальному и ионному механизму и его пластифицирующим эффектам [11-16]. В работе Chen Q.,

Xue H., Lin J. [11] было показано, что использование в качестве полимерной матрицы ДПК полипропилена с привитым радикальной полимеризацией приводит к значительному улучшению некоторых свойств композитов с бамбуковой мукой.

Целью данной работы является изучение влияния содержания карданола в полиэтиленовой матрице на физико-механические свойства ДПК с древесной мукой хвойных пород.

Экспериментальная часть

В работе использовались полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производитель ОАО «Казаньоргсинтез», карданол технический производитель Southern Agro Phenols limited, пероксид бензоила технический (ГОСТ 14888-78, 1-й сорт). Характеристика карданола, использованного в работе приведена в таблице 1. В качестве наполнителя в ДПК применялась древесная мука хвойных пород марки ДМ-180 (ГОСТ 16361-87) производитель ООО «Юнайт».

Прививка карданола к полиэтилену (полимер 1) осуществлялась методом механохимической активации в лабораторной мельнице A1 Basic в присутствии 0,5 % пероксида бензоила от массы полимерной матрицы. Были получены образцы композитов с содержанием карданола в полимерной матрице 20 и 30 % от массы полимерной матрицы, которые назвали соответственно ПЭК-20 (полимер 2) и ПЭК-

30 (полимер 3). Совмещение полимерной матрицы и наполнителя производилось с помощью лабораторного экструдера марки ЛЭРМ-1 при температуре 180 – 190 °С. Массовое соотношение наполнителя и полимерной матрицы ДПК составляло 50:50. Полученная древесно-полимерная смесь (ДПС) после экструдирования охлаждалась до комнатной температуры, затем гранулировалась. После этого методом горячего прессования из ДПС при температуре 190 °С и давлении 15 МПа изготавливались диски диаметром 90 мм толщиной 5 мм для испытания физико-механических свойств полученных композитов.

Таблица 1 – Свойства карданола

Наименование показателя	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	99,5
Вязкость динамическая при 20±1 °С, сПз	67,2
Плотность при 20±1 °С, г/см ³	0,928
Показатель преломления при 20±1 °С	1,512

Регистрация ИК спектра полученных сополимеров осуществлялась на ИК-Фурье спектрометре TENSOR (фирма BRUKER) в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹.

Показатель текучести расплава (ПТР) используемых в работе полимеров и ДПК определялся на приборе ИИРТ-А (ГОСТ 11645-73) при температуре 190 °С, внутреннем диаметре капилляра 2,095 мм, нагрузках 49 и 98 Н.

Твердость и модуль упругости образцов дисков определяли на твердомере модели БТШПСР У42 по вдавлению индентора диаметром 5 мм при нагрузке 132 Н.

Для определения ударной вязкости ДПК из полученных дисков вырубались образцы размером 15,0×10,0 мм. Для определения ударной вязкости с надрезом поперек образца композита бритвенным лезвием наносился надрез на глубину 1,5 мм. Испытания проводились на приборе “Динстат-Дис”.

Определение относительного удлинения при растяжении и предела прочности при растяжении образцов производилось на разрывной машине для испытания пластмасс модели 2166 Р-5 (точность измерения усилия 0,1 Н, скорость нагружения 100 мм/мин). Образцы ДПК готовили в виде лопаточек с длиной 100 мм и шириной рабочей части 6 мм.

Для изучения морфологии сколов образцов ДПК методом сканирующей электронной микроскопии использовался растровый электронный микроскоп марки JSM-6390LA (JEOL, Япония), дополнительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения).

Результаты и обсуждение

Прививка карданола к полиэтилену была подтверждена данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Полученные сополимеры были предвари-

тельно отмыты этиловым спиртом от невступившего в реакцию прививки к ПЭНД карданола. В спектре полиэтиленов с привитым карданолом появляется пик в области 910 см⁻¹, характерный для деформационных колебаний групп RHC=CH₂, а так же пик в области 1640 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям связи C=C в RHC=CH₂ боковой цепи карданола [11,14,17].

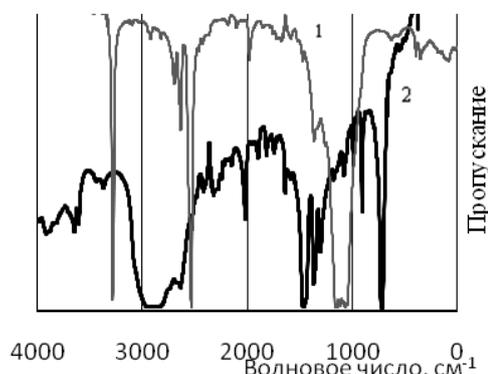


Рис. 1 – ИК-спектры ПЭНД (1) и ПЭК-30 (2)

Результаты измерений показателя текучести расплава полученных привитых сополимеров при температуре 190 °С и нагрузках 49 Н и 98 Н представлены на рисунке 2. Прививка карданола к ПЭНД приводит к значительному росту показателя текучести расплава полимеров (в 3-5 раз).

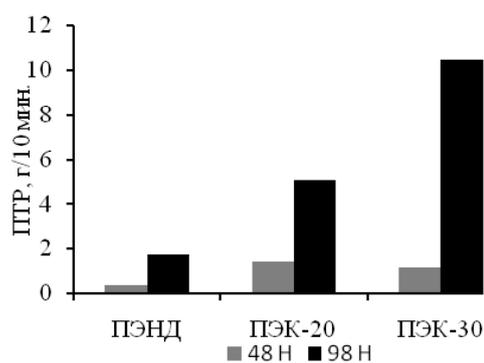


Рис. 2 – ПТР полимеров при различных нагрузках

Модификация полимерной матрицы ДПК карданола приводит к значительному увеличению показателей ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве. В то же время присутствие карданола снижает значения таких свойств композита, как контактный модуль упругости, твердость по Бринеллю, а так же предел прочности при растяжении (таблица 2).

На рисунке 3 представлены зависимости водопоглощения полученных композитов от времени выдержки в воде. Образцы ДПК содержащие карданола в полимерной матрице показали значительно меньшее водопоглощение по сравнению с ДПК на основе ПЭНД. При введение 20 % карданола в полимерную матрицу водопоглощение ДПК за 30 суток снижается более чем в три раза, что можно объяснить известными водоотталкивающими свойствами карданола и лучшей текучестью привитого

полиэтилена. Для подтверждения этого предположения нами была изучена смачиваемость ДПК водой и их морфология.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ДПК

Полимер	Предел прочности при растяжении, МПа	Контактный модуль упругости, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	
					без надреза	с надрезом
1	11,9	785	2	85,0	4,75	4,24
2	8,6	525	6	44,2	9,73	8,84
3	8,0	328	7	32,3	10,34	9,44

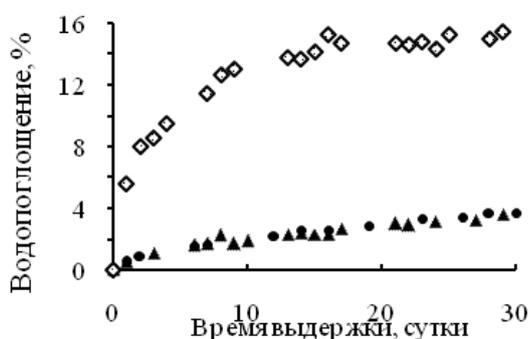


Рис. 3 – Водопоглощение образцов ДПК с полимерными матрицами ПЭНД (◇); ПЭК-20 (●); ПЭК-30 (Δ)

Смачиваемость водой полученных образцов ДПК измерялась методом взвешивания мениска [18]. Сила втягивания твердого образца в жидкость описывается уравнением

$$F=L\sigma_{ж-г}\cos\theta,$$

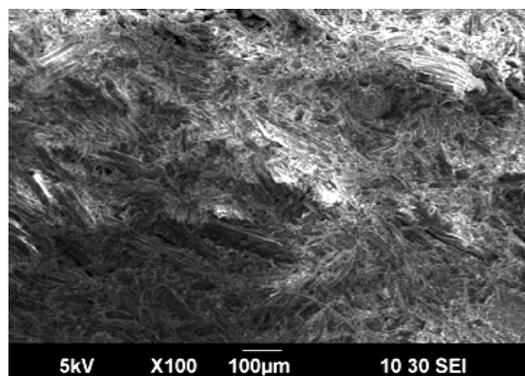
где L – периметр смачивания, $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости, а θ – краевой угол смачивания образца. Сила втягивания определяется разницей масс образца, свободно висящего над поверхностью жидкости, и этого же образца, касающегося поверхности жидкости. Краевой угол смачивания образцов композита на основе ПЭНД составил 47,4 градуса, а образцов ПЭК-20 и ПЭК-30 73,7 и 69,6 градуса соответственно, что подтверждает лучшие гидрофобные свойства ДПК с полимерной матрицей модифицированных карданолом.

Данные сканирующей электронной микроскопии сколов ДПК (рисунок 4) показывают, что структура композитов с добавками ПЭК более однородна и гомогенна по сравнению с ПЭНД и имеет значительно меньшую поверхность древесных частиц, не покрытых полимерной матрицей.

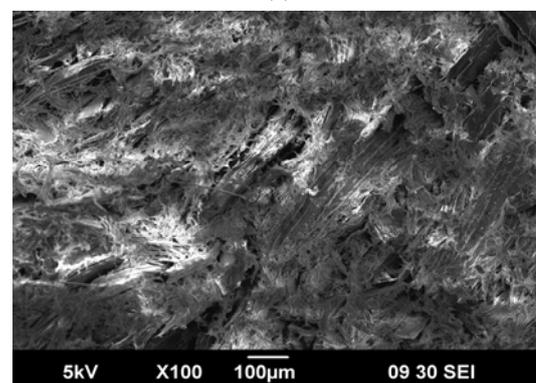
Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что прививка карданолом к ПЭНД приводит к значительному росту показателя текучести расплава ДПС и резкому снижению водопоглощения

композита. Кроме того для ДПК наблюдается рост показателя относительного удлинения при разрыве при незначительном падении предела прочности. Введение 20 % масс. карданолом в состав полимерной матрицы композита приводит к увеличению показателей ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом более чем в 2 раза. В тоже время присутствие карданолом в ДПК снижает показатели твердости и модуля упругости композитов.



(а)



(б)

Рис. 4 – Фотографии (увеличение 100 мкм) сколов ДПК: а – ПЭНД, б – ПЭК-30

Литература

1. Клёсов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А.А.Клёсов. - СПб: Научные основы и технологии, 2010. - 736 с.
2. Глухих, В.В. Получение, свойства и применение био-разлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) / В.В.Глухих, А.Е.Шкуро, Т.А.Гуда, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 9. - С. 75-82.
3. Vargas, A. Extruded/Injection-Molded Composites Containing Unripe Plantain Flour, Ethylene-Vinyl Alcohol, and Glycerol: Evaluation of Mechanical Property, Storage Conditions, Biodegradability, and Color / A.Vargas, J.-J.Berrios, B.-S. Chiou, D.Wood, L.A.Bello, G.M.Glenn, S.H.Imam // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. - V. 124. – P. 2632-2639.
4. Kim, J.-P. Wood polyethylene composites using ethylene vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter / J.-P.Kim, T.-H.Yoon, S.-P.Mun, J.-M.Rhee, J.-S.Lee // Bioresource Technology. – 2006. – V. 97.- P. 494-499.
5. Sailaja, R.R.N. Use of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) as Compatibilizer in LDPE/Thermoplastic Tapioca Starch Blends / R.R.N.Sailaja, M.Chanda // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. - V. 86. – P. 3126-3134.

6. Girija, B. G. Mechanical and Thermal Properties of Eva Blended with Biodegradable Ethyl Cellulose / B. G. Girija, R. R. N. Sailaja, S. Biswas, M. V. Deepthi // *J Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V. 116. – P. 1044–1056.
7. Araujo, M. A. Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in prostheses: identification of the degradation products in solution / Araujo M. A., Cunha A. M., Mota M. // *Biomaterials.* – 2004. – V. 25. – P. 2687–2693.
8. Rosa, M. F. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites / M. F. Rosa, Bor-sen Chiou, E. S. Mecleiros, D. F. Wood, T. G. Williams, L. H. C. Mattoso, W. J. Orts, S. H. Imam // *Bioresource Technology.* – 2009. – V. 100 – P. 5196–5202.
9. Talbiersky, J. Phenols from Cashew Nut Shell Oil as a Feedstock for Making Resins and Chemicals / J. Talbiersky, J. Polaczek, Rajaraman R., Shishlov O. // *OIL GAS European Magazine.* - 2009. - № 1. - P. 33-39.
10. Шишлов, О.Ф. Синтез, свойства и применение продуктов поликонденсации карданола с формальдегидом (обзор) / О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // *Химия растительного сырья.* - 2011. - № 1. - С. 5-16.
11. Chen, Q. Preparation of Polypropylene-graft-Cardanol by Reactive Extrusion and Its Composite Material with Bamboo Powder / Q. Chen, H. Xue, J. Lin // *J Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V. 115. – P. 1160–1167.
12. Antony, R. GPC Studies on The Cationic Polymerization of Cardanol Initiated by Borontrifluoridediethyletherate / R. Antony, C. K. S. Pillai // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1990. - V. 41. - No. 7-8. - P. 1765-1775.
13. John, G. Grafting of bio-monomers. 1. Cationic graft copolymerisation of cardanol using borontrifluoridediethyletherate onto cellulose / G. John, C. K. S. Pillai // *Polym. Bull.* - 1989. - V. 22. - No 1. - P. 89-94.
14. Manjula, S. Kinetics and Mechanism of Oligomerization of Cardanol Using Acid Catalysts / S. Manjula, V. G. Kumar, C. K. S. Pillai // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1992. - V. 45. - No. 2. - P. 309-315.
15. Glukhikh, V. Aushärtungsverhalten von Phenol-Cardanol-Formaldehyd-Harzen / V. Glukhikh, O. Shishlov, J. Talbiersky // *Holztechnologie.* - 2010. - V. 51. - Bd. 1. - S. 22-26.
16. Шишлов, О.Ф. Влияние отвердителей на кинетику отверждения резольных фенолкарданолформальдегидных смол / Шишлов О.Ф., Баулина Н.С., Глухих В.В. // *Вестник Казанского технологического университета.* - 2012. - Т. 15. - № 6. - С. 38-41.
17. Купцов, А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
18. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. М: Химия, 1976. - 232 с.

© **А. Е. Шкуро** - асп. каф. технологии переработки пластических масс Уральского госуд. лесотехнич. ун-та, zj@weburg.me; **В. В. Глухих** - д-р техн. наук, проф. технологии переработки пластических масс Уральского госуд. лесотехнич. ун-та, vvg@usfeu.ru; **Н. М. Мухин** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры; **И. Г. Григоров** - канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Института химии твердого тела Уральского отд-я РАН, grigov@ihim.uran.ru; **О. Ф. Шишлов** - канд. техн. наук, дир. по науке и развитию ОАО «Уралхимпласт»; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ.