

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

## СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С СОПОЛИМЕРОМ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Ключевые слова:* древесно-полимерные композиты, полиэтилен, сополимер этилена с виниловым спиртом, физико-механические свойства.

*В настоящей работе исследовалась возможность использования сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС) в качестве полимерной матрицы древесно-полимерных композитах (ДПК). Образцы СЭВС получены гидролизом сэвиленов. Было оценено влияние содержания звеньев винилового спирта (ВА) в составе полимерной матрицы на физико-механические свойства композита.*

*Key words:* wood plastic composites, polyethylene, ethylene – vinyl alcohol copolymer, mechanical properties.

*In this paper the possibility of using ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVA) as the polymer matrix of wood-plastic composites (WPC) was investigated. The samples of EVA were obtained by hydrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA). The effect of the content of vinyl alcohol (VA) groups in the polymer matrix on physical and mechanical properties of composite was evaluated.*

### Введение

В последнее время большой интерес для исследователей 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]. Получены интересные данные [3-9] по применению в качестве полимерной матрицы и компатибилизаторов сэвиленов - сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА). В ряде публикаций приведены результаты исследований по получению и свойствам ДПК с гидроксилсодержащими полимерами, когда в качестве полимерной матрицы использовались полимеры и сополимеры винилового спирта. Описаны способы получения и свойства ДПК с полимерной матрицей, полученной из поливинилового спирта (ПВС), химически модифицированного ПВС и смесей ПВС с другими полимерами [10-19]. Известно [20-24] применение для получения ДПК сополимеров этилена и винилового спирта (СЭВС), которые получают в промышленных условиях гидролизом сэвиленов. J.-P.Kim с коллегами [20] изучили влияние содержания звеньев винилового спирта в СЭВС и их доли в рецептуре композиции на механические свойства образцов ДПК, полученных горячим прессованием в течение 5 минут при температуре 160 °С под давлением 3,5 МПа. Показано, что эффекты добавок СЭВС отличаются от сэвиленов. Показано, что наилучшие значения механических свойств ДПК с линейным полиэтиленом низкой плотности (ЛПЭНП) и сосновым опилом (1:1) получаются при использовании СЭВС, содержащего 15% мол. звеньев винилового спирта, при содержании СЭВС в композите 3% от массы древесины. В целом авторы исследований считают, что использование СЭВС в качестве добавки улуч-

шающей адгезию ЛПЭНП к древесному наполнителю, более эффективно чем СЭВА.

Целью данной работы является изучение влияния содержания звеньев винилового спирта (ВС) в сополимере с этиленом на физико-механические свойства ДПК с древесной мукой хвойных пород.

### Экспериментальная часть

В качестве компонентов для получения полимерной матрицы ДПК использовались полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 производства ОАО «Казаньоргсинтез» (ГОСТ 16338-85), сэвилены марок 11104-030, 11306-075, СЭВА 11607-040 и 12508-150 производства ОАО «НефтеХимСэвилен» (ТУ 6-05-1636-97). Сополимеры этилена с виниловым спиртом были получены гидролизом сэвиленов по методике ТУ 6-05-1636-78. Необходимое количество сэвилена растворялось в кипящем ксилоле в присутствии спиртового раствора гидроксида калия. Реакция гидролиза продолжалась в течение 30 минут, после чего продукт реакции осаждался в этиловом спирте. Полученный осадок высушивался до постоянной массы. Контроль степени гидролиза сэвилена проводили по данным ИК-Фурье спектроскопии по методике ТУ 6-05-1636-78. ИК-Фурье спектры регистрировали на спектрофотометре TENSOR фирмы BRUKER в диапазоне длин волн 0-4500 см<sup>-1</sup>. Полученные сополимеры в соответствии с массовым содержанием в них звеньев винилового спирта были обозначены СЭВС-3, СЭВС-6, СЭВС-9,5 и СЭВС-14. Характеристика использованных для получения ДПК полимеров приведена в таблице 1.

В качестве наполнителя при получении ДПК применялась древесная мука хвойных пород марки 180 (ГОСТ 16361-87), производитель ООО «Юнайт». При получении ДПК массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло 50:50. Смешение компонентов ДПК производилось на лабораторном экструдере марки ЛЭРМ-1 при температуре 180 - 190 °С. Полученная

смесь после экструдирования (ДПС) охлаждалась до комнатной температуры, а затем подвергалась грануляции. После этого методом горячего прессования из ДПС при температуре 190<sup>0</sup>С и давлении 15 МПа изготавливались ДПК в форме дисков диаметром 90 мм толщиной 5 мм для испытания физико-механических свойств полученных композитов. Было получено по 4 образца дисков из ДПС с каждым образцом СЭВС и ПЭНД.

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

Твердость по Бринеллю (ТБ) и контактный модуль упругости (КМУ) образцов дисков определяли на твердомере модели БТШПСР У42 по вдавливаю индентора диаметром 5 мм при нагрузке 132 Н.

Для определения ударной вязкости ДПК (УВ) готовились образцы размером 15,0×10,0 мм. Для определения ударной вязкости с надрезом (УВН) поперек образца композита полотном для резки металлов наносился надрез шириной 0,7 мм на глубину 1,5 мм. Испытания проводились на приборе “Динстат-Дис”.

Определение относительного удлинения (Е) и предела прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ) образцов производилось на разрывной машине для испытания пластмасс модели 2166 Р-5 (точность измерения усилия 0,1 Н, скорость нагружения 50 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 (СЭМ) использовался растровый электронный микроскоп марки JSM-6390LA (JEOL, Япония), дополнительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения).

### Анализ результатов

Результаты измерений показателя текучести расплава при 190 °С и нагрузке 49 и 98 Н (рис. 1) показали, что вязкость полимерной матрицы уменьшается пропорционально содержанию в ней звеньев винилового спирта.

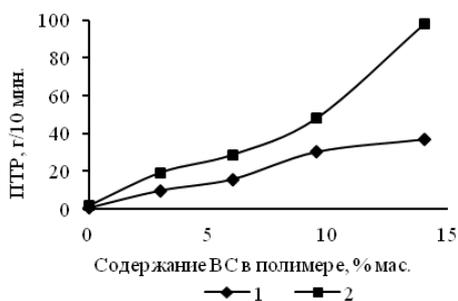


Рис. 1 - ПТР полимеров при 190 °С и нагрузке: 1 - 49 Н, 2 - 98 Н

При увеличении нагрузки до 98 Н тенденция роста ПТР с увеличением содержания звеньев винилового спирта в полимерной матрице сохраня-

ется. Следует отметить, что показатели текучести расплава всех ДПС, полученных на основе СЭВС, значительно превосходят показатель текучести ДПС на основе ПЭНД и СЭВА.

Физико-механические свойства полученных образцов ДПК представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства образцов ДПК

Свойства	Содержание ВС в полимере, % мас.				
	0	3	6	9,5	14
$\sigma_p$ , МПа	11,9	8,5	13,7	13,5	4,8
КМУ, МПа	785	494	630	461	191
Е, %	2	5	3	8	5
ТБ, МПа	85	42	52	40	20
УВ, кДж/м <sup>2</sup>	4,75	5,14	5,40	12,70	15,74
УВН, кДж/м <sup>2</sup>	4,24	4,78	5,20	6,75	13,10

Использование СЭВС в качестве полимерной матрицы ДПК по сравнению с композитом на основе ПЭНД приводит к повышению показателям ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом пропорционально содержанию в полимере ВА. Все композиты с СЭВС (в сравнении с ПЭНД) имеют меньшие значения контактного модуля упругости и твердости при более высоком относительном удлинении при разрыве. ДПК с СЭВС-6 и СЭВС-9,5 превосходят композит с ПЭНД по прочности при разрыве.

Образцы композитов с матрицами на основе СЭВС показали значительно более низкое водопоглощение по сравнению с образцами ДПК на основе ПЭНД (рис. 2).

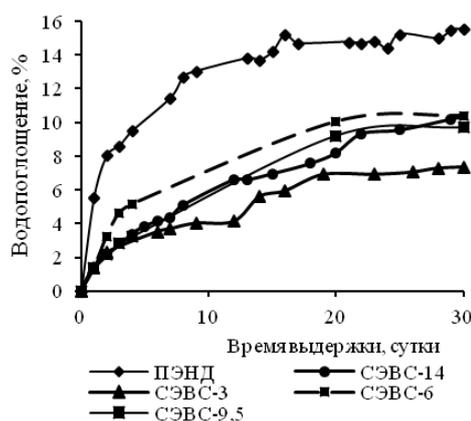
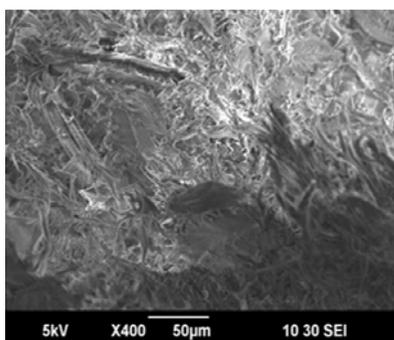
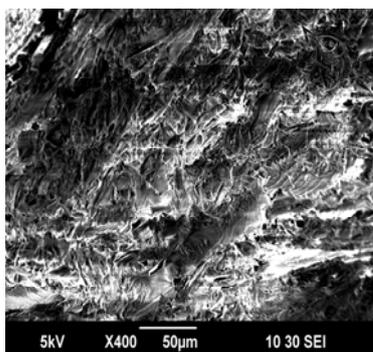


Рис. 2 – Водопоглощение образцов ДПК

Анализируя фотографии сколов ДПК, полученные сканирующей электронной микроскопией (рис. 3), более низкое водопоглощения композитов на основе СЭВС можно объяснить лучшим распределением полимерной фазы на поверхности древесных частиц и большей степенью изоляции матрицей капилляров древесины и её функциональных групп от взаимодействия с водой.



а



б

**Рис. 3 - Фотографии СЭМ (увеличение 100 мкм) сколов ДПК с полимерной матрицей: а - ПЭНД, б - СЭВА-19**

### Заключение

Древесно-полимерные композиты с СЭВС имеют заметные отличия в физико-механических свойствах по сравнению с ДПК с полиэтиленовой матрицей. Существует пропорциональная зависимость показателей ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом композитов от содержания ВА в полимерной матрице ДПК. Композиты на основе СЭВС обладают значительно меньшим водопоглощением по сравнению с ДПК на основе ПЭНД, вероятно, из-за лучшей адгезии полимерной матрицы к древесному наполнителю.

### Литература

1. А. А. Клёсов, *Древесно-полимерные композиты. Научные основы и технологии*, СПб, 2010. 736 с.

2. В.В.Глухих, А.Е.Шкуро, Т.А.Гуда, О.В.Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 9, 75-82 (2012).
3. M.E.Malunka, A.S.Luyt, H.Krump, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1607-1617 (2006).
4. Dikobe D. G., Luyt A. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3645-3654 (2007).
5. D.G.Dikobe, A.S.Luyt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3206-3213 (2007).
6. D.G.Dikobe, A.S.Luyt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 3193-3201 (2007).
7. D.Li, L.Li, J.Li, *Forestry Studies in China*, **12**, 2, 90-94 (2010).
8. А.Е.Шкуро, В.В.Глухих, Н.М.Мухин, Е.И.Останина, И.Г.Григоров, О.В.Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 14, 150-153 (2012).
9. А.Е.Шкуро, В.В.Глухих, Н.М.Мухин, Е.И.Останина, И.Г.Григоров, О.В.Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 17, 92-95 (2012).
10. A.Chakraborty, M.Sain, M.Kortschot *Holzforchung*, **60**, 53-58 (2006).
11. B.Ramaraj, P.Poomalai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3862-3867 (2006).
12. Q.Cheng, S.Wang, T. G.Rials, S.-H.Lee, *Cellulose*, **14**, 593-602 (2007).
13. C.Tang, M.Wu, Y.Wu, H.Liu, *Composites: Part A*, **42**, 1100-1109 (2011).
14. Заявка 1630195 ЕПВ (2005).
15. W.Zhang, X.Yang, C.Li, M.Liang, C.Lu, Y.Deng, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 257-263 (2011).
16. Пат. 6.548.577 США (2001).
17. Sailaja R. R. N., Chanda M., *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 3126-3134 (2002).
18. Заявка CN101885231 (A) ЕПВ (2009).
19. A.Vargas, J.-J.Berrios, B.-S. Chiou, D.Wood, L.A.Bello, G.M.Glenn, S.H.Imam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2632-2639 (2012).
20. J.-P.Kim, T.-H.Yoon, S.-P.Mun, J.-M.Rhee, J.-S.Lee, *Bioresource Technology*, **97**, 494-499 (2006).
21. R.R.N.Sailaja, M.Chanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3126-3134 (2002).
22. B. G. Girija, R. R. N. Sailaja, S.Biswas, M. V. Deepthi, *J Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1044-1056 (2010).
23. Araujo M. A., Cunha A. M., M. Mota, *Biomaterials*, **25**, 2687-2693 (2004).
24. 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, *Biore-source Technology*, **100**, 5196-5202 (2009).

© А. Е. Шкуро – асп. каф. технологии переработки пластических масс Уральского госуд. лесотехнического ун-та, zj@weburg.me; В. В. Глухих – д-р техн. наук. проф. той же кафедры, gvictor@e1.ru; Н. М. Мухин – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, nik\_muchin@mail.ru; А. В. Брагин – студ. Уральского госуд. лесотехнического ун-та; И. Г. Григоров – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, grigorov@ihim.uran.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук. проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ.