

Введение В последние годы во многих странах мира интенсивно развивается производство древесно-полимерных композитов (ДПК, WPC), которые преимущественно получают из древесной муки и термопластичных полимеров: полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида [1]. В Китае ежегодный прирост объёмов производства ДПК составлял 30 % и по прогнозу к 2015 году должен достигнуть 5 млн. тонн [2]. Одной из проблем при производстве ДПК является плохая совместимость полимерной матрицы и древесного наполнителя и слабая адгезия между ними. Это вынуждает производителей ДПК вводить в их состав дорогостоящие агенты совместимости (агенты адгезии, компатибилизаторы), что приводит к значительному удорожанию композитов и дополнительным технологическим трудностям. Наиболее широкое применение в ряду разнообразных компатибилизаторов нашли блок-сополимеры полиэтилена или полипропилена с малеиновым ангидридом [1]. Учитывая современные требования к биodeградации полимерных материалов, в том числе и к ДПК [3], поиск более дешёвых и экологически безопасных компатибилизаторов является актуальным. Несомненный интерес для использования в качестве компатибилизаторов для ДПК представляют сэвилены (СЭВА) – сополимеры этилена и винилацетата (ВА), которые обладают хорошей адгезией к различным материалам [4-8]. В промышленности производят сэвилены с содержанием звеньев ВА от 5 до 40 % мас. Свойства сэвиленов зависят от содержания в них звеньев ВА [9]. В составе этих сополимеров присутствуют полярные и способные к химическому взаимодействию с различными наполнителями сложноэфирные и гидроксильные группы. Сэвилены достаточно хорошо изучены как компатибилизаторы в составе различных композитов, за исключением ДПК. Имеются публикации о влиянии добавок СЭВА к полиэтилену и полипропилену для ДПК с наполнителями растительного происхождения: багассой [10,11], гидролизным лигнином дуба [12], древесной мукой тополя [13]. При этом использовались сэвилены, содержащие не менее 28 % мас. звеньев ВА. Alexu P. с коллегами [10] исследовали влияние СЭВА, содержащего 28 % мас. звеньев ВА с различным показателем текучести расплава (ПТР), на механические свойства композитов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и фракционированного гидролизного лигнина бука. Установлено, что добавка 10 % мас. СЭВА в качестве компатибилизатора приводит к значительному улучшению механических свойств композита, содержащего 27 % мас. лигнина: в два раза увеличивается прочность при разрыве и в 13 раз возрастает относительное удлинение при растяжении. При этом СЭВА с высоким значением ПТР (400 г/10 мин.) обладает более высокой эффективностью действия на совместимость ПЭВД и лигнина, по сравнению с сополимером, имеющим ПТР 6 г/10 мин. Li D., Li L., Li J. [11] изучали термическую устойчивость и механические свойства ДПК, полученных из смесей древесной муки тополя, полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и шести образцов СЭВА, содержащих 28, 33 и 40 % мас. звеньев ВА, с

различными значениями ПТР от 6 до 400 г/10 мин. В ДПК массовое соотношение древесного наполнителя и полимерной матрицы составляло 70:30, а содержание СЭВА – 30 % от массы древесной муки. Результаты исследований показали, что СЭВА может улучшать тепловую стойкость древесной муки и механические свойства ДПК. Механические свойства композитов увеличиваются с повышением содержания в СЭВА звеньев ВА и значения индекса расплава. Целью настоящей работы являлось изучение влияния на механические свойства ДПК с древесной мукой хвойных пород количества добавки к полиэтилену высокой плотности сэвилена, содержащего 28 % мас. звеньев ВА.

1. Экспериментальная часть

При получении ДПК наполнителем являлась древесная мука хвойных пород марки ДМ-180 (ГОСТ 16361-87) производитель ООО «Юнайт». В качестве полимерной матрицы ДПК использовали полиэтилен низкого давления марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производитель ОАО «Казаньоргсинтез» и сэвилен марки 12508-150 (ТУ 6-05-1636-97), производитель ОАО «НефтеХимСэвилен», содержащий 28 % мас. звеньев винилацетата. Полимеры имели соответственно следующие характеристики: плотность, кг/м³ – 950 (ПЭНД 273-83) и 946 (СЭВА 12508-150); предел прочности при разрыве, МПа – 23,8 и 7,5; относительное удлинение при разрыве, % - 800 и 600; показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин., при 190 °С и нагрузке: а) 49 Н – 0,4 и 12,3; б) 98 Н – 1,8 и 33,8

При получении ДПК массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло 50:50. Содержание СЭВА в полимерной матрице изменялось от 0 до 25% мас. 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 °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 6 образцов дисков с каждым составом полимерной матрицы. Условные обозначения и состав полученных образцов представлены в таблице 1.

Условное обозначение ДПК	Массовая доля компонентов в ДПС, %	ПЭНД	СЭВА	Древесная мука
ПЭНД-100	50	50	0	0
СПМ-5	47,5	2,5	50	0
СПМ-15	42,5	7,5	50	0
СПМ-25	37,5	12,5	50	0

Показатель текучести расплава (ГОСТ 11645-73) используемых в работе полимеров и ДПС 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 контактный модуль упругости (по формуле Герца) образцов дисков определяли на твердомере модели БТШПСР У42 по вдавливанию индентора диаметром 5 мм при нагрузке 132 Н. Для определения ударной вязкости ДПК готовились образцы размером 15,0×10,0мм. Для определения ударной вязкости с надрезом 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 при растяжении и предела прочности при разрыве образцов композитов 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 использовался растровый электронный микроскоп марки JSM-6390LA (JEOL, Япония). 2.

Результаты и обсуждение Результаты измерений показателя текучести расплава (ПТР) полимерной матрицы при 190 0С и нагрузках 49 и 98 Н (рисунок 1)

показали, что её вязкость уменьшается пропорционально содержанию СЭВА в полимерной матрице, что связано с лучшей текучестью сэвилена по сравнению с ПЭНД. Рис. 1 – Зависимость ПТР полимерной матрицы ДПК от содержания в ней СЭВА при нагрузках: 49Н (–) и 98Н (- -) По значениям показателей прочности при

растяжении, контактного модуля упругости и твердости по Бринеллю образцы ДПК с добавками СЭВА уступают композиту на основе ПЭНД (табл. 2). Из данных таблица 2 следует, что нет закономерностей влияния содержания СЭВА в

композите на показатели контактного модуля упругости и твердости по Бринеллю ДПК. Наблюдается удовлетворительная параболическая

регрессионная зависимость уменьшения прочности ДПК при разрыве (σ) от содержания СЭВА в полимерной матрице (x): $\sigma = 11,07 - 0,29x + 0,0033x^2$ ($R^2 = 0,81$). Показатели ударной вязкости без надреза ($\eta_{бн}$) и с надрезом ($\eta_{сн}$) и

относительное удлинение при растяжении ($Lo_{тн.}$) изменяются по следующим параболическим зависимостям с увеличением доли СЭВА в полимерной матрице:

$Lo_{тн.} = 2,38 + 0,20x - 0,0041x^2$ ($R^2 = 0,81$); $\eta_{бн} = 4,87 + 0,017x + 0,0014x^2$ ($R^2 = 0,92$); $\eta_{сн} = 4,28 - 0,079x + 0,0049x^2$ ($R^2 = 0,99$). Таблица 2 – Физико-

механические свойства ДПК ДПС Предел прочно- сти при разрыве, МПа

Относительное удлинение при растяжении, % Твер-дость по Бринеллю, МПа

Контактный модуль упругости, МПа Ударная вязкость, кДж/м² без надреза с

надрезом ПЭНД-100 11,9 2 85 785 4,8 4,2 СПМ-5 8,2 4 38 441 5,2 4,1 СПМ-15 8,4 4

48 488 5,3 4,1 СПМ-25 5,5 5 42 600 6,3 5,4 Все ДПК, содержащие добавки СЭВА,

показали значительно более низкое водопоглощение, по сравнению с

композитом ПЭНД-100. При этом эффект снижения водопоглощения ДПК

уменьшался пропорционально доле сэвилена в полимерной матрице (рис. 2). Рис.

2 – Водопоглощение ДПК: 1- ПЭНД-100, 2 – СПМ-25; 3 – СПМ-15, 4 – СПМ-5

Найденные закономерности изменения механических свойств ДПК с добавками

СЭВА можно объяснить соответствующими свойствами сэвилена. Эффект

снижения водопоглощения возможно связан с более полным покрытием

древесного наполнителя полимерной матрицей, содержащей СЭВА, в силу её

лучшей текучести (рисунок 1) и совместимости. Подтверждением лучшей

совместимости древесного наполнителя с полимерной матрицей, содержащей

добавки СЭВА, являются фотографии, полученные при сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) сколов ДПК. Так, например, на рисунке 3 видно, что структура скола композита СПМ-5 более однородна и гомогенна по сравнению с ПЭНД-100 и практически не имеет древесных частиц, не покрытых полимерной матрицей. а Рис. 3 – Фотографии СЭМ сколов ДПК (увеличение x100 мкм): а – ПЭНД-100, б – СПМ-5 б Заключение Применение добавок сополимера этилена и винилацетата, содержащего 28 % мас. винилацетатных звеньев, при получении древесно-полимерных композитов с сосновой древесной мукой и полиэтиленом низкого давления приводит к изменению физико-механических свойств ДПК. Получены закономерности влияния компатибилизирующего действия сэвилена на следующие показатели свойств ДПК: прочность при разрыве, относительное удлинение при растяжении, ударная вязкость и водопоглощение за 30 суток.