

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 °C 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 улучшающей 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). Соплимеры 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⁻¹. 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 - 1900С. Полученная смесь после экструдирования (ДПС) охлаждалась до комнатной температуры, а затем подвергалась грануляции. После этого методом горячего прессования из ДПС при температуре 1900С 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 оС, внутреннем диаметре капилляра 2,095 мм, нагрузках 49 и 98 Н (ГОСТ 11645-73). Твердость по Бринелю (ТБ) и контактный модуль упругости (КМУ) образцов дисков определяли на твердомере модели БТШПСП У42 по вдавливанию 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 (σ_р) 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 0С и нагрузке 49 и 98 Н (рис. 1) показали, что вязкость полимерной матрицы уменьшается пропорционально содержанию в ней звеньев винилового спирта. При увеличении нагрузки до 98 Н тенденция роста ПТР с увеличением содержания звеньев винилового спирта в полимерной матрице сохраняется. 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
σ _р , МПа		11,9	8,5	13,7	13,5	4,8
КМУ, МПа		785	494	630	461	191
E, %		2	5	3	8	5
ТБ, МПа		85	42	52	40	20
УВ, кДж/м ²		4,75	5,14	5,40	12,70	15,74
УВН, кДж/м ²		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 показателей 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 твёрдости 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.