

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

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

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, полиэтилен, сополимер этилена и винилацетата, компатибилизатор, содержание, физико-механические свойства, сканирующая электронная микроскопия.

В настоящем исследовании рассматривалось применение сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена) в качестве агента улучшающего совместимость полимерной матрицы и наполнителя (компатибилизатора) в древесно-полимерных композитах (ДПК). Были получены образцы древесно-полимерных композитов с сосновой древесной мукой с различным содержанием сэвилена в смесях с полиэтиленом. Для полученных образцов были измерены показатели твердости, прочности, модуля упругости, ударной вязкости, относительное удлинение при растяжении и водопоглощение. Анализ свойств полученных ДПК показал, что показатели ударной вязкости и относительное удлинение при разрыве растут с увеличением доли СЭВА в полимерной матрице, а прочность при растяжении падает. Добавки СЭВА в полимерную матрицу снижают водопоглощение ДПК.

Keywords: wood-polymer composites, polyethylene, ethylene vinyl acetate copolymer, compatibilizer, content, the mechanical properties, scanning electron microscopy.

Present study examined the usage of ethylene vinyl acetate (sevilene) as an agent improves the compatibility of the polymer matrix and filler (compatibilizer) in wood-plastic composites (WPC). Samples of wood-polymer composites were obtained from pine wood flour with different content of sevilene. For these samples were measured hardness, strength, modulus of elasticity and tensile elongation, impact strength and water absorption. Analysis of the properties of the WPC showed that indicators of impact strength and elongation at break increase with the proportion of EVA in the polymer matrix, and the tensile strength decreases. EVA additives into the polymer matrix reduces the water absorption of WPC.

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 объемов 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 биодegradации 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.

Alexy 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 со-

держание 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 характеристиками:

плотность, кг/м^3 – 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.

Таблица 1 – Состав ДПС

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

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 БТШПС У42 по вдавливаю 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 °С 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.

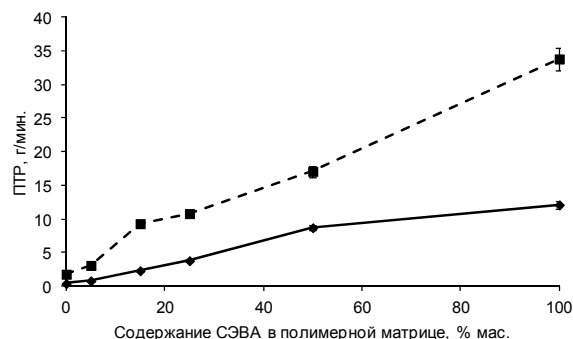


Рис. 1 – Зависимость ПТР полимерной матрицы ДПК от содержания в ней СЭВА при нагрузках: 49Н (—) и 98Н (- -)

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_p) от содержания СЭВА в полимерной матрице (x): $\sigma_p = 11,07 - 0,29x + 0,0033x^2$ ($R^2 = 0,81$).

Показатели ударной вязкости без надреза ($\eta_{бн}$) и с надрезом ($\eta_{сн}$) и относительное удлинение при растяжении ($L_{отн.}$) изменяются по следующим

параболическим зависимостям с увеличением доли СЭВА в полимерной матрице:

$$L_{отн.} = 2,38 + 0,20x - 0,0041x^2 \quad (R^2 = 0,81);$$

$$\eta_{би} = 4,87 + 0,017x + 0,0014x^2 \quad (R^2 = 0,92);$$

$$\eta_{си} = 4,28 - 0,079x + 0,0049x^2 \quad (R^2 = 0,99).$$

Таблица 2 – Физико-механические свойства ДПК

ДПК	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %	Твердость по Бринеллю, МПа	Контактный модуль упругости, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	
					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).

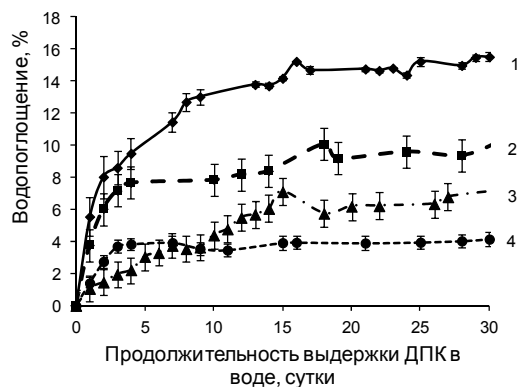
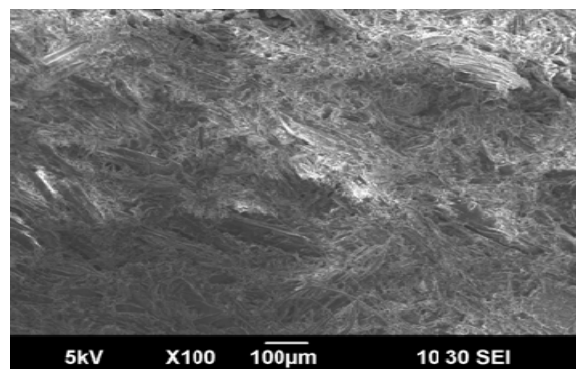


Рис. 2 – Водопоглощение ДПК: 1- ПЭНД-100, 2 – СПМ-25; 3 – СПМ-15, 4 – СПМ-5

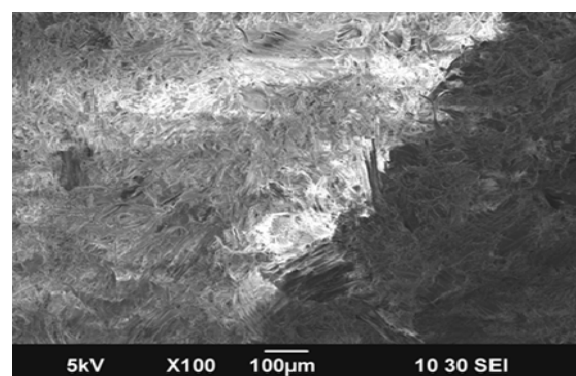
Найденные закономерности изменения механических свойств ДПК с добавками СЭВА можно объяснить соответствующими свойствами сэвилена. Эффект снижения водопоглощения возможно связан с более полным покрытием древесного наполнителя полимерной матрицей, содержащей СЭВА, в силу её лучшей текучести (рисунок 1) 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



б

Рис. 3 – Фотографии СЭМ сколов ДПК (увеличение x100 мкм): а – ПЭНД-100, б – СПМ-5

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.

Литература

1. Клёсов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А.А.Клёсов. - СПб: Научные основы и технологии, 2010. - 736 с.
2. Li, D. Effects of VA Content and Melt Index of EVA on Mechanical Properties of Wood Plastic Composites / D.Li, L.Li, J.Li // Advanced Materials Research Vols. - 2010. - No 139-141. - P129-132.
3. 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. - № 9. - С. 75-82.
4. Стоянов, О.В. Повышение адгезионных и физико-механических свойств сэвиленовых покрытий / Стоянов О.В., Русанова С.Н., Петухова О.Г. // Лакокрасоч. матер. и их применение. - 2001. - N 11. - С. 10-13, 40.

5. Хузаханов, Р.М. Влияние состава сэвиленовых композиций на прочность их адгезионного соединения со сталью / Мухамедзянова А.Р., Стоянов О.В., Никитина Н.Н., Заикин А.Е., Капицкая Я.В. // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 1. - С. 337-340.
6. Сечко, Е.В. Исследование адгезионных материалов на основе модифицированного полиэтилена / Сечко Е.В., Хузаханов Р.М., Капицкая Я.В., Стоянова Л.Ф., Дебердеев Р.Я., Стоянов О.В. // Вестник Казанского технологического университета. - 2006. - № 5. - С. 67-69.
7. Чалых, А.Е. Адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата / Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Щербина А.А., Балашова Е.Г. // Клеи. Герметики. Технол. - 2008. - N 7. - С. 2-10.
8. Старостина, И.А. Влияние кислотно-основных свойств металлов, полимеров и полимерных композиционных материалов на адгезионное взаимодействие в металл-полимерных системах / Старостина И.А., Бурдова Е.В., Сечко Е.К., Хузаханов Р.М., Стоянов О.В. // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. - № 3. - С. 85-95.
9. Розенберг, М.Э. Полимеры на основе винилацетата / М.Э.Розенберг Л.: Химия. - 1983. - 176 с.
10. Stael, G.C. Carbon-13 high resolution solid state NMR study of natural fibres obtained from sugar cane without treatment and their composites with EVA / G.C.Stael, J.R.M d'Almeida, S.M.C de Menezes, M.I.B Tavares // Polymer Testing. - 1998V. 17. - No 3. - P. 147-152.
11. Stael, G.C. Impact behavior of sugarcane bagasse waste-EVA composites/G.C Stael, M.I.B Tavares, J.R.M d'Almeida//Polymer Testing -2001. -V.20. -No 8. - P. 869-872.
12. Alexy, P. Modification of Lignin-Polyethylene Blends with HighLignin Content Using Ethylene-Vinylacetate Copolymer as Modifier P.Alexy, B.Košiková, G.Crkonová, A.Gregorová, P.Martiš // J. Appl. Polymer Sci. - 2004. - V. 94. -P. 1855-1860.
13. Li, D. Effects of VA Content and Melt Index of EVA on Mechanical Properties of Wood Plastic Composites / D.Li, L.Li, J.Li // Advanced Materials Research Vols. - 2010. - No 139-141. - P129-132.

© **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, vvg@usfeu.ru; **Н. М. Мухин** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, nik_muchin@mail.ru; **Е. И. Останина** – магистр той же кафедры; **И. Г. Григоров** – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, grigorov@ihim.uran.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru.