

УДК 678

А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, Е. В. Семкина,
А. О. Лямина, И. Г. Григоров, А. И. Кидрячева, О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, полиэтилен, добавки, сополимер этилена с виниловым спиртом, физико-механические свойства, сканирующая электронная микроскопия.

В настоящем исследовании рассматривалось применение сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС) в качестве добавки к полиэтиленовой матрице в древесно-полимерных композитах (ДПКТ). Были получены образцы композитов с древесной мукой хвойных пород и смесями СЭВС с полиэтиленом низкого давления в различных пропорциях. Для полученных образцов были измерены показатели твердости, прочности, модуля упругости, прочности при изгибе, ударной вязкости, относительного удлинения при растяжении и водопоглощения. Анализ свойств полученных композитов показал, что добавка СЭВС к полиэтиленовой матрице ДПКТ приводит к увеличению ударной вязкости, прочности при изгибе и снижению водопоглощения.

Keywords: wood plastic composites, polyethylene, additives, ethylene vinyl alcohol copolymer, physic mechanical properties, scanning electron microscopy.

The present study examined the application of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) as additive to the polyethylene matrix of wood-plastic composites (WPC). Composite samples were prepared with softwood sawdust and mixtures of EVOH with polyethylene in various proportions. The hardness, tensile strength, elastic modulus, flexural strength, toughness, tensile elongation, and water absorption of this samples were measured. Analysis of the properties of obtained composites showed that EVOH additive to the polyethylene matrix WPC increases toughness, flexural strength and reducing water absorption.

Введение

При получении древесно-полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей (ДПКТ) широко используются специальные добавки для улучшения свойств изделий, получаемых различными методами: экструзией, литьём под давлением, горячим прессованием и др. При этом отмечается [1], что нет общих закономерностей влияния добавок на свойства ДПКТ при использовании в составе композитов различной полимерной матрицы и наполнителей, что обуславливает необходимость детального изучения «состав-свойство» в большинстве случаев.

Как отмечалось ранее [2], присутствие в полиолефиновой матрице звеньев винилового спирта улучшает некоторые свойства композитов.

Sailaja R.R.N. и Chanda M. [3] использовали сополимер этилена и винилового спирта (полученный при степени гидролиза 89 % сополимера этилена и винилацетата) в качестве добавки (агента совмещения) при получении смесей полиэтилена высокого давления и пластифицированного крахмала. Содержание агента совмещения варьировалось от 0 до 25 % от массы пластифицированного крахмала. Сравнение свойств показало, что ударная вязкость смеси значительно улучшается при добавлении агента совмещения даже с высоким содержанием в ней пластифицированного крахмала (40 и 50 % по весу). Изучение методом сканирующей электронной микроскопии морфологии смесей свидетельствует о тонкой дисперсии крахмала в матрице полиэтилена.

Kim J.-P. с коллегами [4] считают, что использование сополимеров этилена с виниловым спиртом в качестве добавки улучшающей адгезию линейного полиэтилена низкой плотности к древесному наполнителю, более эффективно, чем добавки сополимера этилена и винилацетата. В их исследовании показано, что наилучшие значения механических свойств ДПКТ с линейным полиэтиленом низкой плотности и сосновым опилом (1:1) получаются при использовании сополимера этилена и винилового спирта (СЭВС), содержащего 15% мол. звеньев винилового спирта, при содержании СЭВС в композите 3% от массы древесины.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния количества добавки сополимера этилена и винилового спирта к полиэтилену низкого давления на физико-механические свойства ДПКТ с древесной мукой хвойных пород.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы ДПКТ использовались полиэтилен низкого давления марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (ПЭНД) и сополимер этилена с виниловым спиртом, полученный гидролизом сэвилена марки 12508-150 (ТУ 6-05-1636-97), производства ОАО «НефтеХимСэвилен» с содержанием звеньев винилацетата 28 % мас. (СЭВА-28).

Для гидролиза СЭВА-28 необходимое количество сэвилена растворялось в кипящем ксилоле в присутствии спиртового раствора гидроксида калия.

Гидролиз продолжался 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. Полученный сополимер в соответствии с массовым содержанием винилового спирта в полимерной матрице был обозначен СЭВС-14.

В качестве наполнителя при получении ДПКТ применялась древесная мука хвойных пород марки 180 (ГОСТ 16361-87), производитель ООО «Юнайт».

Массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло 50:50. Смешение компонентов ДПКТ производилось на лабораторном экструдере марки ЛЭРМ-1 при температуре 180 – 190 °С. Полученная после экструдирования древесно-полимерная смесь (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 пластины размером 150×100×5 мм.

Из этих пластин изготавливались образцы для испытаний физико-механических свойств полученных композитов. Для каждого испытания изготавливалось не менее 3 образцов ДПКТ с каждой полимерной матрицей. Условные обозначения и состав полученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав ДПС

Условное обозначение ДПКТ	Массовая доля компонентов в ДПС, %		
	ПЭНД	СЭВС-14	Древесная мука
ПЭНД	50	0	50
СПМ-3	47	3	50
СПМ-5	45	5	50
СПМ-10	40	10	50

ИК-Фурье спектры регистрировались на спектрофотометре TENSOR фирмы BRUKER в диапазоне длин волн 0-4500 см⁻¹.

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

Для определения ударной вязкости (УВ) ДПКТ готовились образцы размером 15×10 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”.

Для определения показателя прочности при изгибе (σ_u) готовились образцы размером 15×10 мм.

Испытания проводились на приборе “Динстат-Дис” при консольном закреплении образца.

Определение относительного удлинения при растяжении (Е) и предела прочности при разрыве (σ_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 ДПКТ готовили в виде лопаточек с длиной 100 мм и шириной рабочей части 6 мм.

Краевой угол смачивания образцов ДПКТ водой (θ) измерялся методом взвешивания мениска. Теоретическим обоснованием этого метода служит равновесие трехфазной границы, описываемое уравнением Юнга [5]. Сила втягивания твердого образца в жидкость (F) описывается уравнением:

$$F = L \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta,$$

где L – периметр смачивания, $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости, а θ – краевой угол смачивания образца. Сила втягивания определялась как разница масс образца свободно висающего над поверхностью жидкости и образца касающегося жидкости.

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

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний образцов ДПКТ показали, что добавки СЭВС-14 к ПЭНД не оказывают влияния на относительное удлинение при растяжении, которое составляет 2-3 %. Для остальных показателей физико-механических свойств полученных образцов ДПКТ наблюдаются следующие параболические зависимости (рисунки 1-2) от массовой доли СЭВС-14 в композите до 10 % (x) с соответствующими коэффициентами аппроксимации (R^2):

$$\sigma_p \text{ (МПа)} = 12,375 - 0,9926x + 0,0565x^2 \quad (R^2 = 0,67);$$

$$\sigma_u \text{ (МПа)} = 19,519 + 2,1997x - 0,2304x^2 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$\text{КМУ (МПа)} = 809,46 - 109,44x + 5,7247x^2 \quad (R^2 = 0,92);$$

$$\text{ТБ (МПа)} = 0,9514x^2 - 15,431x + 85,816 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$\text{УВ (кДж/м}^2\text{)} = 4,6508 - 0,1464x + 0,0293x^2 \quad (R^2 = 0,97);$$

$$\text{УВН (кДж/м}^2\text{)} = 0,0446x^2 - 0,043x + 4,2498 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$\theta \text{ (градус)} = 59,945 + 1,7877x - 0,09x^2 \quad (R^2 = 1,0).$$

Из данных рисунка 1 следует, что пропорционально содержанию добавки СЭВС-14 в композите до 10 мас. % уменьшаются прочность ДПКТ при разрыве, контактный модуль упругости и твердость по Бринеллю. Прочность при изгибе возрастает на 20 % при увеличении содержания СЭВА-14 в композите до 5 мас. %, а затем падает. Использование СЭВС-14 в качестве добавки по сравнению с композитом на основе ПЭНД приводит к повышению ударной вязкости пропорционально содержанию в полимерной матрице звеньев винилового спирта. Ударная вязкость с надрезом у ДПКТ возрастает только при содержании СЭВС-14 в композите более 5 мас. %.

С ростом содержания в полимерной матрице звеньев винилового спирта происходит увеличение краевого угла смачивания образцов водой (рисунок 1б), что позволило предположить увеличение водостойкости полученных композитов по сравнению с ДПКТ на основе ПЭНД.

Образцы композитов с добавкой СЭВС-14 показали более низкое водопоглощение по сравнению с образцами ДПКТ на основе ПЭНД (рисунок 2). Однако этот эффект уменьшается пропорционально росту содержания СЭВС-14 в композите от 3 до 10 мас. %.

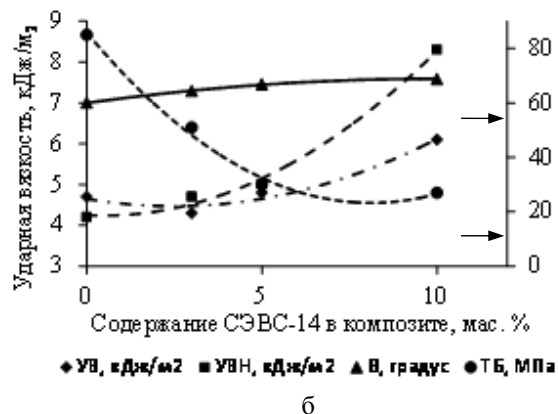
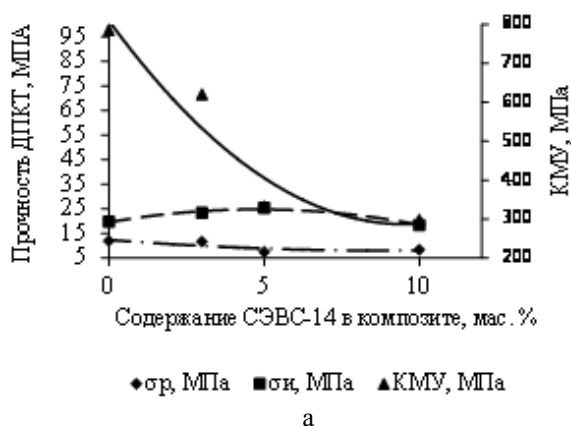


Рис. 1 – Физико-механические свойства ДПКТ

Противоположно направленные тенденции изменений краевого угла смачивания (рисунок 1б) и водопоглощения (рисунок 2) связаны, возможно, с различной степенью химического взаимодействия гидроксильных групп СЭВС с функциональными группами наполнителя на поверхности композита и в его объеме. Известно, что при горячем прессовании древесных плит температура на поверхности композита значительно больше температуры его внутренних слоёв [6].

Анализируя фотографии сколов ДПКТ, полученные сканирующей электронной микроскопией (рис. 3), более низкое водопоглощение композитов с добавкой СЭВС-14 к полимерной матрице по сравнению с композитом на основе ПЭНД без добавок [2] можно объяснить лучшим распределением полимерной фазы на поверхности древесных частиц и большей степенью изоляции полимерной матрицей капилляров древесины и её функциональных групп от взаимодействия с водой.

Но при этом во внутренних слоях композита из-за более низкой температуры при горячем прессовании по сравнению с поверхностными слоями не все гидроксильные группы СЭВС вступают в химическое взаимодействие с функциональными группами древесного наполнителя и количество непрореагировавших гидрофильных гидроксильных групп полимерной матрицы (пропорциональное доле СЭВС-14) приводит к росту водопоглощения композита.

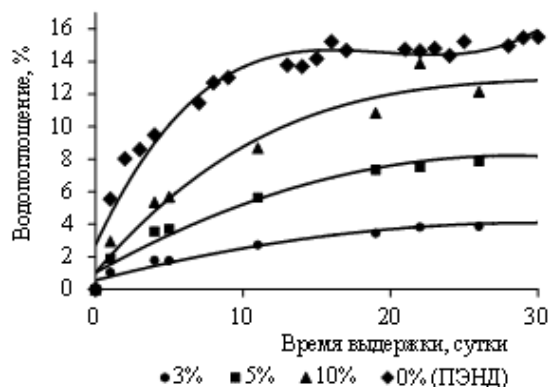


Рис. 2 – Водопоглощение ДПКТ с различным содержанием СЭВС-14 в композите

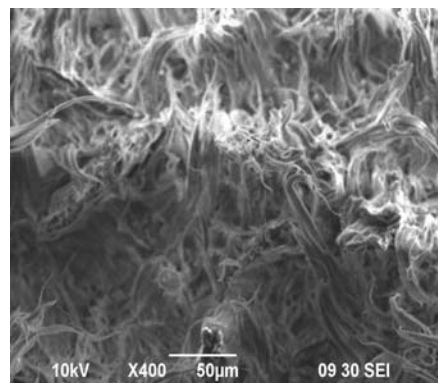


Рис. 3 - Фотографии СЭМ (увеличение 400) сколов образца композита СПМ-5

Заключение

Древесно-полимерные композиты с добавкой к полиэтиленовой матрице СЭВС-14 имеют заметные отличия в физико-механических свойствах по сравнению с ДПКТ на основе полиэтилена низкого давления. Влияние добавок СЭВС-14 на физико-механические свойства ДПКТ описывается параболическими зависимостями. Композиты с добавкой СЭВС-14 обладают меньшим водопоглощением по сравнению с ДПКТ 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. А.Е.Шкуро, В.В.Глухих, Н.М.Мухин, А.В.Брагин, И.Г.Григоров, О.В.Стоянов, Вестник Казанского технологического университета, **16**, 3, 92-94 (2013).
3. R.R.N. Sailaja, M.Chanda, J. Appl. Polym. Sci., **86**, 3126-3134 (2002)
4. J.-P.Kim, T.-H.Yoon, S.-P.Mun, J.-M.Rhee, J.-S.Lee, Bioresource Technology, **97**, 494-499 (2006).
5. Ю.В.Сумм, Б.Д.Горюнов, *Физико-химические основы смачивания и растекания*, Химия, М, 1976. 232 с.
6. А.А.Леонович, *Физико-химические основы образования древесных плит*, ХИМИЗДАТ, СПб, 2003. 192 с.

© **А. Е. Шкуро** - асп. каф. технологии переработки пластических масс, Уральский госуд. лесотехнический ун-тет, zj@weburg.me; **В. В. Глухих** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры; **Н. М. Мухин** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, nik_muchin@mail.ru; **Е. В. Семкина** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **А. О. Лямина** – студ. того же вуза; **И. Г. Григоров** - канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, grigorov@ihim.uran.ru; **А. И. Кидрячева** – студ., Уральский госуд. лесотехнический ун-тет; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.