

А. А. Шабарин, А. М. Кузьмин

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СРЕД НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ключевые слова: древесно-полимерный композит, полиэтилен, древесная мука, прочность, водопоглощение.

Проведено исследование влияния кислотно-основных сред на упруго-прочностные характеристики древесно-полимерных композитов. В качестве объекта исследования выбраны полиэтилен высокого давления марки 15303-003 производства ПАО «Казаньоргсинтез», в качестве наполнителя – предварительно высушенную и измельченную на роторно-ножевой мельнице РМ 120 древесную муку (из древесины хвойных пород). В качестве компонента, обеспечивающего термодинамическую совместимость смеси полиэтиленов и наполнителя, в композит вводили сэйвилен марки 12206-007 производства ОАО «Нефтехимсэйвилен». Рассмотрены образцы композитов с содержанием древесной муки от 10 до 30 % по массе. Исследование композитов на водопоглощение проводили согласно ГОСТ 56652-2015. Установлено, что по мере увеличения времени экспонирования композитов в дистиллированной воде водопоглощение увеличивается. Насыщение композитов водой происходит после двадцати первых суток. Исследование влияния кислотно-основных сред проводили согласно ГОСТ 12020-2018. Исследовано влияние 5 % растворов HCl и KOH на изменение масс композитов. Установлено, что по мере увеличения содержания наполнителя происходит возрастание массы композитов после экспозиции в растворах HCl и NaOH. Увеличение массы сохраняется и после сушки композитов в течение суток на воздухе. По мере возрастания содержания наполнителя предел прочности и модуль упругости возрастают, относительное удлинение при растяжении уменьшается. Данная тенденция сохраняется как для исходных композитов, так и для композитов подвергшихся химической обработке. При этом упруго-прочностные характеристики исходных композитов несколько выше в сравнении с композитами, экспонированными в 5 % растворах HCl и NaOH, что по-видимому, связано с гидролизом основных компонентов древесины. Это приводит к частичному разрыву полимерных связей в макромолекулах целлюлозы и лигнина. Также установлено, что кислотные и основные среды оказывают незначительное влияние на упруго-прочностные характеристики древесно-полимерных композитов при наполнении древесной мукой до 30 %.

А. А. Shabarin, A. M. Kuzmin

INFLUENCE OF ACID-BASE ENVIRONMENTS ON ELASTIC-STRENGTH CHARACTERISTICS OF WOOD-POLYMER COMPOSITES

Key words: wood-polymer composite, polyethylene, wood flour, strength, water absorption.

A study was conducted of the influence of acid-base media on the elastic-strength characteristics of wood-polymer composites. High-pressure polyethylene grade 15303-003 produced by Kazanorgsintez PJSC was selected as the object of study, and wood flour (from coniferous wood) was pre-dried and crushed in a rotary knife mill PM 120 as a filler. As a component ensuring the thermodynamic compatibility of the mixture of polyethylenes and filler, Sevilen grade 12206-007 produced by Neftekhimsevilen OJSC, functionalized by the alcoholysis method, was introduced into the composite. Samples of composites containing wood flour from 10 to 30% were examined. The study of composites for water absorption was carried out in accordance with GOST 56652-2015. It has been established that as the exposure time of composites in distilled water increases, water absorption increases. Composites are saturated with water after the first twenty days. The study of the influence of acid-base media was carried out in accordance with GOST 12020-2018. The effect of 5% solutions of HCl and KOH on the change in mass of composites was studied. It has been established that as the filler content increases, the mass of the composites increases after exposure to HCl and NaOH solutions. The increase in mass persists even after drying the composites for 24 hours in air. As the filler content increases, the tensile strength and elastic modulus increase, and the tensile elongation decreases. This trend persists both for the original composites and for the composites that have undergone chemical treatment. At the same time, the elastic-strength characteristics of the original composites are slightly higher in comparison with composites exposed in 5% solutions of HCl and NaOH, which is apparently due to the hydrolysis of the main components of wood. This leads to partial rupture of polymer bonds in cellulose and lignin macromolecules. It has also been established that acidic and basic environments do not have a significant effect on the elastic-strength characteristics of wood-polymer composites when filled with wood flour up to 30%.

Введение

Композиты, состоящие из смесей полиэтилена и древесной муки (ДМ) подробно описаны в работах [1-5]. Такие материалы характеризуются хорошими эксплуатационными свойствами, проявляют устойчивость к воздействиям окружающей среды и агрессивным средам до окончания срока эксплуатации. Все эти качества важны для упаковочных материалов, работающих в сложных условиях окружающей среды. Следует отметить, что полиэтилен является одним из основных матричных

полимеров, используемых при производстве древесно-полимерных композитов (ДПК).

В последнее время уделяется большое внимание организации производства и применению биоразлагаемых композитов с различным типом наполнителей [6-11], в том числе на основе древесной муки [4,5].

Одним из распространенных наполнителей биополимеров является крахмал [7,9]. Проводимые ранее исследования показывают высокие эксплуатационные и технологические

характеристики композиционных материалов, наполненных крахмалом. Однако крахмал является ценным пищевым продуктом, что может являться ограничивающим фактором при использовании его как наполнителя полимеров. Альтернативным вариантом является применение в качестве наполнителей растительных отходов, в частности древесной муки, соломы злаковых культур, лузги подсолнечника, рисовой лузги, пивной дробины и др.

В настоящий момент на территории РФ промышленностью производится древесная мука с различной дисперсностью. Древесная мука состоит из природных полимеров – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы [5,14].

В результате собственных исследований [6,8,11] выявлено, что для производства упаковочных изделий оптимальной концентрацией растительного наполнителя является 10...30%. При таком наполнении наблюдаются незначительные изменения механических свойств композитов.

В публикации [12] отмечается, что на биodeградацию ДПК и изделий на их основе оказывает влияние очень большое число производственных и эксплуатационных факторов.

Поэтому актуальной задачей при производстве, а также исследовании эксплуатационных свойств подобных композитов является необходимость осуществлять прогноз на основе продолжительных испытаний этих материалов в различных агрессивных средах.

Целью настоящей работы является изучение влияния кислотно-основных сред на упруго-прочностные характеристики древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования нами выбраны: полиэтилен высокого давления марки 15303-003 производства ПАО «Казаньоргсинтез», в качестве наполнителя – предварительно высушенная и измельченная на роторно-ножевой мельнице РМ 120 древесная мука (из древесины хвойных пород). Дисперсность частиц древесной муки составляла менее 250 мкм, влажность – менее 7%. Для совместимости смеси полиэтиленов и растительного наполнителя, в композит вводили сэйилен марки 12206-007 производства ОАО «Нефтехимсэйилен» [13]. Содержание древесного наполнителя в образцах составляла 10, 20, и 30 % по массе. Ранее [13] на примере картофельного крахмала установлено, что оптимальное содержания (СЭВА Ф) в композите должно составляет 10% по массе.

Смешивание полиолефинов с мукой древесины хвойных пород проводили на лабораторном смесителе HAAKE PolyLab Rheomix 600 OS с роторами Banbury. Температура в смесительной камере составляла 150 °С, ротора вращались со скоростью 50 об/мин. Смешение проводилось в два этапа. На первом этапе происходило расплавление и смешивание полиэтилена и СЭВА Ф, на втором этапе – ввод древесной муки. Компаундирование проводилось в течение 15 минут до постоянных

значений температуры и крутящего момента на валу ротора. Полученную однородную смесь выгружали в лоток, охлаждали до комнатной температуры и прессовали на термопрессе Gibitre при давлении 3 МПа и температуре 180 °С. Полученные после прессования пластины размером 200×200×1 мм выдерживали в течении суток на воздухе при комнатной температуре. Для упруго-прочностных испытаний штанцем вырубали образцы размером 160×15×1 мм.

Определение физико-механических характеристик образцов ДПК проводили на разрывной машине UAI-7000 M при комнатной температуре согласно ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 9550-81. Скорость движения зажимов разрывной машины составляла 10 мм/мин.

Испытание композиционных материалов на способность поглощать дистиллированную воду проводили согласно ГОСТ 4650-80 (метод А). Экспонирование образцов в H₂O продолжалась в течение 1, 3, 7, 14, 21, и 30 суток. Испытание в 5 % по массе растворах HCl и KOH проводили согласно ГОСТ 12020-2018. Экспозиционные растворы заменяли каждые 10 суток.

Обсуждение результатов

При получении биоразлагаемых композитов на основе полиэтилена целесообразно применение растительных наполнителей способных к взаимодействию с окружающей средой. С этой точки зрения перспективным является в качестве наполнителя применять легкодоступные отходы деревообрабатывающей промышленности.

Вещества, входящие в состав древесины различных пород могут существенно колебаться. Однако следует отметить, что для древесины хвойных пород на целлюлозу приходится от 48 до 56 %, на лигнин от 26 до 30 %, на гемицеллюлозу от 23 до 26 % [14]. Данные компоненты древесины способны хорошо накапливать влагу.

Таблица 1 – Водопоглощение ДПК

Table 1 – Water absorption of WPC

Время, сутки	Содержание наполнителя (древесная мука), % (масс)		
	10	20	30
1	0,20±0,01	0,30±0,01	0,41±0,01
3	0,30±0,02	0,91±0,03	2,11±0,03
7	0,51±0,02	1,11±0,03	2,91±0,04
14	0,89±0,03	1,62±0,04	4,22±0,05
21	1,20±0,03	2,10±0,05	5,70±0,07
30	1,21±0,04	2,12±0,05	5,73±0,07

Исследование композитов на поглощение влаги проводили согласно ГОСТ 56652-2015. Пластины образцов композитов в количестве по 5 штук были предварительно взвешены и опущены в дистиллированную воду с расчетом 8 мл на 1 см². В ходе эксперимента контрольные взвешивания проводили на первый, третий, седьмой, четырнадцатый, двадцать первый и в тридцатый день

нахождения в воде. Данные по исследованию водопоглощения представлены в таблице 1.

Для исследования влияния кислотных и основных сред на состояние ДПК были проведены следующие исследования.

Предварительно взвешенные образцы композитов (160 : 15 : 1 мм) помещали в 5 % по массе растворы HCl и NaOH на 7, 20 и 30 суток. В каждой параллельной пробе анализировалось по 5 образцов.

Образцы были выдержаны в данных агрессивных средах при комнатной температуре (23 ± 2). После выдержки пластинки были извлечены из растворов, протерты ветошью и взвешены, затем высушены в течение суток при комнатной температуре и снова взвешены. Динамика изменения масс образцов композитов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Увеличение массы ДПК при экспонировании в HCl и NaOH

Table 2 – Increase in WPC weight upon exposure to HCl and NaOH

Наполнитель (ДМ), %	*	Увеличение массы композита, % (масс)					
		Время экспонирования, сутки					
		HCl			NaOH		
		7	20	30	7	20	30
10	А	0,7±0,1	1,1±0,2	1,3±0,2	0,8±0,1	1,1±0,2	1,3±0,2
	Б	0,4±0,1	0,7±0,1	1,0±0,2	0,4±0,1	0,6±0,1	0,8±0,1
20	А	1,3±0,2	1,9±0,3	2,4±0,3	1,9±0,2	2,6±0,3	2,9±0,3
	Б	0,6±0,2	1,3±0,3	1,9±0,3	0,6±0,1	1,7±0,3	1,9±0,3
30	А	3,1±0,3	4,8±0,5	5,7±0,05	9,6±0,6	13,1±0,8	14,2±0,9
	Б	1,4±0,3	2,9±0,4	4,9±0,4	3,9±0,4	6,2±0,5	8,0±0,6

* А – увеличение массы композита до сушки, Б – увеличение массы композита после сушки (24 ч. на воздухе).

Исходя из данным эксперимента можно сделать вывод, что увеличение массы больше у тех образцов, которые находились в растворе NaOH. Подобная, тенденция наблюдалась и после сушки композитов в течении суток при температуре 23 ± 2 °C. Это, по-видимому, вызвано тем, что раствор гидроксида натрия имеет большее сродство к компонентам древесины, чем раствор HCl. При этом в 10 % растворах NaOH происходит частичное растворение низкомолекулярной гемицеллюлозы [15]. В нашем

случае концентрация NaOH составляет 5 % по массе, что способствовало лишь набуханию гемицеллюлозы.

Композиционные материалы, полученные методом компрессионного прессования, испытывали на упруго-прочностные свойства. При этом испытания проводили как исходных образцов, так и выдержанных в течение 30 суток в 5 % по массе растворах HCl и NaOH. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Упруго-прочностные характеристики древесно-полимерных композитов до и после воздействия 5 по массе растворов HCl и NaOH в течении 30 суток

Table 3 – Elastic-strength characteristics of wood-polymer composites before and after exposure to 5 by weight solutions of HCl and NaOH for 30 days

Содержание наполнителя, % (масс)	Предел прочности при растяжении, МПа		Модуль упругости при растяжении, МПа		Относительное удлинение, %	
	Исходный	в HCl	Исходный	в HCl	Исходный	в HCl
0	10,9±0,7	10,7±0,3	115±20	119±35	347±39	340±27
10	9,8±0,3	9,2±0,4	160±81	160±24	31±11	46,5±18,6
20	9,5±0,1	8,3±0,1	270±73	235±28	8±5	13,2±4,5
30	11,1±0,6	9,3±0,2	480±33	530±24	8±2	5,1±0,5
	Исходный	в NaOH	Исходный	в NaOH	Исходный	в NaOH
0	10,9±0,7	10,8±0,2	115±20	120±30	347±39	337±34
10	9,8±0,3	9,4±0,2	160±81	170±15	31±11	44,7±6,9
20	9,5±0,1	9,0±0,6	270±73	225±47	8±5	15,0±3,9
30	11,1±0,6	8,3±0,6	480±33	470±81	8±2	6,6±0,9

Видно, что по мере возрастания содержания наполнителя в композите предел прочности и модуль упругости увеличиваются, относительное удлинение при растяжении уменьшается. Данная зависимость сохраняется как для исходных композитов, так и для композитов, подвергшихся химической обработке. При этом упруго-прочностные характеристики химически не обработанных композитов несколько выше в сравнении с композитами, экспонированными в масс. 5 % растворах HCl и NaOH. Это, по-видимому, связано с гидролизом основных компонентов древесины. Что приводит к частичному разрыву полимерных связей в макромолекулах целлюлозы и лигнина.

Таким образом, установлено, что набухание ДПК в растворах NaOH значительно выше, чем в растворах HCl. При этом и кислотные, и основные среды оказывают не значительное влияние на упруго-прочностные характеристики древесно-полимерных композитов при наполнении древесной мукой до 30 %.

Литература

1. А.А. Шабарин, А.М. Кузьмин, Ю.И. Матюшкина, И.А. Шабарин, *Химия растительного сырья*, 2, 307–314 (2022).
2. Т.С. Выдрина, А.В. Артёмов, А.Е. Шкуро, П.С. Кривоногов, *Вестник Технологического университета*, 23, 1, 28-32 (2020)
3. Т.С. Выдрина, А.В. Савиновский, А.Е. Шкуро, А.В. Артёмов, П.С. Кривоногов, *Вестник Технологического университета*, 23, 5, 84-88 (2020).
4. В.В. Глухих, А.Е. Шкуро, Т.А. Гуда, О.В. Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 9, 75-82 (2012).
5. Н.Н. Колесникова, А.В. Королева, А.Н. Лихачев, Ю.К. Луканина, П.В. Пантюхов, А.А. Попов, А.В. Хватов, О.А. Стоянов, Г.Е. Заиков, Х.С. Абзальдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 21, 164-167 (2013).
6. А.А. Шабарин, А.А. Шабарин, В.Н. Водяков, А.М. Кузьмин, *Вестник Технологического университета*, 19, 17, 67-70 (2016).
7. Е.Н. Подденежный, Е.Н. Дробышевская, А.А. Бойко, В.М. Шаповалов, Н.С. Дробышевский, Т.Ф. Ашрапова, *Вестник Гомельского государственного технологического университета им. П.О. Сухого*, 1 (84), 53-60 (2021).
8. А.А. Шабарин, А.М. Кузьмин, В.Н. Водяков, И.А. Шабарин, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, 64, 4, 73-78 (2021).
9. А.В. Папленок, О.В. Давыдова, Е.Н. Дробышевская, Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, В.М. Шаповалов, *Вестник Гомельского государственного технологического университета им. П.О. Сухого*, 1 (72), 38-46 (2018).
10. А.А. Шабарин, А.М. Кузьмин, И.А. Шабарин, В.В. Бутяйкин, *Экология и промышленность России*, 7, 4-9 (2022).
11. А.А. Шабарин, А.А. Шабарин, В.Н. Водяков, А.М. Кузьмин, *Техника и оборудование для села*, 7, 14-19 (2017).
12. Е.Е. Масталыгина, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов, *Перспективные материалы*, 9, 39-52 (2015).
13. Ч.Н. Нгуен, А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов, *Пластические массы*, 1-2, 3-6 (2023).
14. А.А. Попов, А.К. Зыкова, Е.Е. Масталыгина, *Химическая физика*, 39, 6, 71-80 (2020).
15. А.Ю. Анпилова, Е.Е. Масталыгина, Н.П. Храмеева, А.А. Попов, *Химическая физика*, 39, 1, 66-74 (2020).

References

1. A.A. Shabarin, A.M. Kuzmin, Y.I. Matyushkina, I.A. Shabarin, *Chemistry of plant raw materials*, 2, 307-314 (2022).
2. T.S. Vydrina, A.V. Artyomov, A.E. Shkuro, P.S. Krivonogov, *Herald of Technological University*, 23, 1, 28-32 (2020)
3. T.S. Vydrina, A.V. Savinovsky, A.E. Shkuro, A.V. Artyomov, P.S. Krivonogov, *Herald of Technological University*, 23, 5, 84-88 (2020).
4. V.V. Glukhikh, A.E. Shkuro, T.A. Guda, O.V. Stoyanov, *Herald of Kazan Technological University*, 15, 9, 75-82 (2012).
5. N.N. Kolesnikova, A.V. Koroleva, A.N. Likhachev, Y.K. Lukanina, P.V. Pantukhov, A.A. Popov, A.V. Khvatov, O.A. Stoyanov, G.E. Zaikov, H.S. Abzaldinov, *Herald of Kazan Technological University*, 16, 21, 164-167 (2013).
6. A.A. Shabarin, A.A. Shabarin, V.N. Vodyakov, A.M. Kuzmin, *Herald of Technological University*, 19, 17, 67-70 (2016).
7. E.N. Poddenyozhny, E.N. Drobyshevskaya, A.A. Boyko, V.M. Shapovalov, N.S. Drobyshevsky, T.F. Ashrapova, *Bulletin of P.O. Sukhoi Gomel State Technological University*, 1 (84), 53-60 (2021).
8. A.A. Shabarin, A.M. Kuzmin, V.N. Vodiakov, I.A. Shabarin, *Izvestiya Vuzov. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 64, 4, 73-78 (2021).
9. A.V. Paplenok, O.V. Davydova, E.N. Drobyshevskaya, E.N. Poddenyozhny, A.A. Boyko, V.M. Shapovalov, *Bulletin of P.O. Sukhoi Gomel State Technological University*, 1 (72), 38-46 (2018).
10. A.A. Shabarin, A.M. Kuzmin, I.A. Shabarin, V.V. Butyaikin, *Ecology and Industry of Russia*, 7, 4-9 (2022).
11. A.A. Shabarin, A.A. Shabarin, V.N. Vodyakov, A.M. Kuzmin, *Technics and Equipment for Rural Areas*, 7, 14-19 (2017).
12. E.E. Mastalygina, N.N. Kolesnikova, A.A. Popov, *Perspective Materials*, 9, 39-52 (2015).
13. C.N. Nguyen, A.A. Pykhtin, I.D. Simonov-Yemelyanov, *Plastic Masses*, 1-2, 3-6 (2023).
14. A.A. Popov, A.K. Zyкова, E.E. Mastalygina, *Chemical Physics*, 39, 6, 71-80 (2020).
15. A.Y. Anpilova, E.E. Mastalygina, N.P. Khrameeva, A.A. Popov, *Chemical Physics*, 39, 1, 66-74 (2020).

© А. А. Шабарин - кандидат химических наук, доцент, кафедра Неорганической и аналитической химии, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, shab_aa@mail.ru; А. М. Кузьмин – кандидат технических наук, доцент, кафедра Механизации переработки с/х продукции, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, kuzmin.a.m@yandex.ru.

© А. А. Shabarin – PhD (Chemical Sci.), Associate professor, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, shab_aa@mail.ru; А. М. Kuzmin – PhD (Technical Sci.), Associate professor, Department of Mechanization of Processing of Agricultural Products, National Research Mordovia State University, kuzmin.a.m@yandex.ru.