

Введение В последнее время большой интерес для исследователей [1,2] 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]. В ряде публикаций приведены результаты исследований по получению и свойствам ДПК с алифатическими гидроксилсодержащими полимерами, когда в качестве полимерной матрицы использовались сополимеры винилового спирта. Известно [3-8] применение для получения ДПК сополимеров этилена и винилового спирта, которые получают в промышленных условиях гидролизом сэвиленов (сополимеров этилена и винилацетата). Большой интерес представляет изучение термопластичных полимерных матриц для ДПК, содержащих в своём составе карданол (фенол природного происхождения, имеющий в боковом заместителе двойные связи [9,10]). Имеются экспериментальные данные о возможности полимеризации карданола по двойным связям бокового заместителя по радикальному и ионному механизму и его пластифицирующим эффектам [11-16]. В работе Chen Q., Xue H., Lin J. [11] было показано, что использование в качестве полимерной матрицы ДПК полипропилена с привитым радикальной полимеризацией приводит к значительному улучшению некоторых свойств композитов с бамбуковой мукой. Целью данной работы является изучение влияния содержания карданола в полиэтиленовой матрице на физико-механические свойства ДПК с древесной мукой хвойных пород. Экспериментальная часть В работе использовались полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производитель ОАО «Казаньоргсинтез», карданол технический производитель Southern Agro Phenols limited, пероксид бензоила технический (ГОСТ 14888-78, 1-й сорт). Характеристика карданола, использованного в работе приведена в таблице 1. В качестве наполнителя в ДПК применялась древесная мука хвойных пород марки ДМ-180 (ГОСТ 16361-87) производитель ООО «Юнайт». Прививка карданола к полиэтилену (полимер 1) осуществлялась методом механохимической активации в лабораторной мельнице A1 Basic в присутствии 0,5 % пероксида бензоила от массы полимерной матрицы. Были получены образцы композитов с содержанием карданола в полимерной матрице 20 и 30 % от массы полимерной матрицы, которые назвали соответственно ПЭК-20 (полимер 2) и ПЭК-30 (полимер 3). Совмещение полимерной матрицы и наполнителя производилось с помощью лабораторного экструдера марки ЛЭРМ-1 при температуре 180 – 190 0С. Массовое соотношение наполнителя и полимерной матрицы ДПК составляло 50:50. Полученная древесно-полимерная смесь (ДПС) после экструдирования охлаждалась до комнатной температуры,

затем гранулировалась. После этого методом горячего прессования из ДПС при температуре 190 0С и давлении 15 МПа изготавливались диски диаметром 90 мм толщиной 5 мм для испытания физико-механических свойств полученных композитов. Таблица 1 – Свойства карданола

Наименование показателя	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %	не менее 99,5
Вязкость динамическая при 20±1 0С, сПз	67,2
Плотность при 20±1 0С, г/см ³	0,928
Показатель преломления при 20±1 0С	1,512

Регистрация ИК спектра полученных сополимеров осуществлялась на ИК-Фурье спектрометре TENSOR (фирма BRUKER) в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹. Показатель текучести расплава (ПТР) используемых в работе полимеров и ДПС определялся на приборе ИИРТ-А (ГОСТ 11645-73) при температуре 190 0С, внутреннем диаметре капилляра 2,095 мм, нагрузках 49 и 98 Н. Твердость и модуль упругости образцов дисков определяли на твердомере модели БТШПСР У42 по вдавливаю индентора диаметром 5 мм при нагрузке 132 Н. Для определения ударной вязкости ДПК из полученных дисков вырубались образцы размером 15,0×10,0 мм. Для определения ударной вязкости с надрезом поперек образца композита бритвенным лезвием наносился надрез на глубину 1,5 мм. Испытания проводились на приборе “Динстат-Дис”. Определение относительного удлинения при растяжении и предела прочности при растяжении образцов производилось на разрывной машине для испытания пластмасс модели 2166 Р-5 (точность измерения усилия 0,1 Н, скорость нагружения 100 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), дополнительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения). Результаты и обсуждение

Прививка карданола к полиэтилену была подтверждена данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Полученные сополимеры были предварительно отмыты этиловым спиртом от невступившего в реакцию прививки к ПЭНД карданола. В спектре полиэтиленов с привитым карданолам появляется пик в области 910 см⁻¹, характерный для деформационных колебаний групп RHC=CH₂, а так же пик в области 1640 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям связи C=C в RHC=CH₂ боковой цепи карданола [11,14,17]. Рис. 1 – ИК-спектры ПЭНД (1) и ПЭК-30 (2) Результаты измерений показателя текучести расплава полученных привитых сополимеров при температуре 190 0С и нагрузках 49 Н и 98 Н представлены на рисунке 2. Прививка карданола к ПЭНД приводит к значительному росту показателя текучести расплава полимеров (в 3-5 раз). Рис. 2 – ПТР полимеров при различных нагрузках Модификация полимерной матрицы ДПК карданолам приводит к значительному увеличению показателей ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве. В то же время присутствие карданола снижает значения таких свойств композита, как контактный модуль

упругости, твердость по Бринеллю, а так же предел прочности при растяжении (таблица 2). На рисунке 3 представлены зависимости водопоглощения полученных композитов от времени выдержки в воде. Образцы ДПК содержащие карданола в полимерной матрице показали значительно меньшее водопоглощение по сравнению с ДПК на основе ПЭНД. При введение 20 % карданола в полимерную матрицу водопоглощение ДПК за 30 суток снижается более чем в три раза, что можно объяснить известными водоотталкивающими свойствами карданола и лучшей текучестью привитого полиэтилена. Для подтверждения этого предположения нами была изучена смачиваемость ДПК водой и их морфология. Таблица 2 – Физико-механические свойства ДПК Полимер

Предел прочности при растяжении, МПа	Контактный модуль упругости, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ² без надреза	Ударная вязкость, кДж/м ² с надрезом
11,9	785	2	85,0	4,75	4,24
2	8,6	525	6	44,2	9,73
8,84	3	8,0	328	7	32,3
10,34	9,44				

Рис. 3 – Водопоглощение образцов ДПК с полимерными матрицами ПЭНД (а); ПЭК-20 (·); ПЭК-30 (D) Смачиваемость водой полученных образцов ДПК измерялась методом взвешивания мениска [18]. Сила втягивания твердого образца в жидкость описывается уравнением $F=L\sigma_{ж-г}\cos\theta$, где L – периметр смачивания, $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости, а θ – краевой угол смачивания образца. Сила втягивания определяется разницей масс образца, свободно висящего над поверхностью жидкости, и этого же образца, касающегося поверхности жидкости. Краевой угол смачивания образцов композита на основе ПЭНД составил 47,4 градуса, а образцов ПЭК-20 и ПЭК-30 73,7 и 69,6 градуса соответственно, что подтверждает лучшие гидрофобные свойства ДПК с полимерной матрицей модифицированных карданола. Данные сканирующей электронной микроскопии сколов ДПК (рисунок 4) показывают, что структура композитов с добавками ПЭК более однородна и гомогенна по сравнению с ПЭНД и имеет значительно меньшую поверхность древесных частиц, не покрытых полимерной матрицей. Заключение В результате проведенных исследований установлено, что прививка карданола к ПЭНД приводит к значительному росту показателя текучести расплава ДПС и резкому снижению водопоглощения композита. Кроме того для ДПК наблюдается рост показателя относительного удлинения при разрыве при незначительном падении предела прочности. Введение 20 % масс. карданола в состав полимерной матрицы композита приводит к увеличению показателей ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом более чем в 2 раза. В тоже время присутствие карданола в ДПК снижает показатели твердости и модуля упругости композитов. (а) (б) Рис. 4 – Фотографии (увеличение 100 мкм) сколов ДПК: а – ПЭНД, б – ПЭК-30