

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 оС. 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 оС 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	50
СЭВС-14	50
Древесная мука	50
ПЭНД	0
СПМ-3	47
СПМ-5	45
СПМ-10	40
ИК-Фурье	50

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 оС, 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 БТШПСП У42 по вдавливанию 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_i) готовились образцы размером 15×10 мм. Испытания проводились на приборе “Динстат-Дис” при консольном закреплении образца. Определение относительного удлинения при растяжении (E) и предела прочности при разрыве (σ_r) 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 висящего 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): σ_r (МПа) = $12,375 - 0,9926x + 0,0565x^2$ ($R^2 = 0,67$); $\sigma_{и}$ (МПа) = $19,519 + 2,1997x - 0,2304x^2$ ($R^2 = 0,98$); КМУ (МПа) = $809,46 - 109,44x + 5,7247x^2$ ($R^2 = 0,92$); ТБ (МПа) = $0,9514x^2 - 15,431x + 85,816$ ($R^2 = 0,99$); УВ (кДж/м²) = $4,6508 - 0,1464x + 0,0293x^2$ ($R^2 = 0,97$); УВН (кДж/м²) = $0,0446x^2 - 0,043x + 4,2498$ ($R^2 = 0,99$); θ (градус) = $59,945 + 1,7877x - 0,09x^2$ ($R^2 = 1,0$). 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. %.

а б

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 водопоглощения 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.