

ва, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2013. - Т. 16. - № 11. - С. 111-114.

7. Глухих, В. В. Синтез, свойства и применение продуктов полимеризации карданола (обзор) / В. В. Глухих, А. Е. Шкуро, О. Ф. Шишлов // Химия растительного сырья. - 2013. - № 1. - С. 5-14.

**В статьях, материалах и тезисах конференций:**

8. Шкуро, А. Е. Влияние содержания винилацетатных звеньев в сэвилене на краевой угол смачивания ДПК / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих // Леса России и хозяйства в них. - 2013. - № 44-1. - С. 147-149.

9. Шкуро, А. Е. Исследование возможности применения СЭВА в качестве полимерной матрицы для ДПК / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VII Всерос. науч.-техн. конф. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2012. - Ч. 2. - С. 234-235.

10. Шкуро, А. Е. Изучение влияния содержания винилацетатных звеньев полимерной матрице и способа ее получения на свойства ДПК/ А. Е. Шкуро, Н. М. Мухин, В. В. Глухих // Древесные пластики: теория и практика : 16 науч.-практ. конф. - Спб:СПБГЛТУ. - 2013. - С. 25-28.

11. Шкуро, А. Е. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на водопоглощение древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, Е. И. Останина // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. IX Всерос. науч.-техн. конф. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2013. - Ч. 2. - С. 159-162.

12. Лямина, А.О. Исследование возможности применения полиэтилена с прививкой винилацетата в качестве полимерной матрицы для ДПК / А. О. Лямина, А. Е. Шкуро // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. IX Всерос. науч.-техн. конф. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2013. - Ч. 2. - С. 132-135.

13. Сёмкина, Е.В. Исследование биодеградации образцов древесно-полимерных композитов в активном грунте / Е. А. Сёмкина, А. Е. Шкуро // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. IX Всерос. науч.-техн. конф. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2013. - Ч. 2. - С. 151-153.

На правах рукописи

Шкуро Алексей Евгеньевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ**

05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

A-1758

Подписано в печать 01.10.2013

Формат 60×88/16

01.10.2013

Объем 1, п. л.

Тираж 100 экз.

Заказ № 497

620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Отдел оперативной полиграфии.

Екатеринбург 2013

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс  
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Научный руководитель: **Глухих Виктор Владимирович,**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Сафин Рушан Гареевич**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заведующий кафедрой переработки древесных материалов

**Ветошкин Юрий Иванович**, кандидат технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» профессор кафедры механической обработки древесины

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»

Защита состоится «14» ноября 2013 года в 12 часов 30 минут, на заседании диссертационного совета Д. 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, аудитория 1-401.

A-1758

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Автореферат разослан «4» ноября 2013 г.

Научная библиотека  
УГЛТУ  
г. Екатеринбург

Учёный секретарь  
диссертационного совета

Куцубина Нелли Валерьевна

**Актуальность темы исследования.** Древесно-полимерные композиты (ДПК) обладают цennыми эксплуатационными свойствами, и их производство в мире динамично развивается. Наибольшее применение ДПК находят в строительстве, автомобилестроении, производстве мебели и упаковочных материалов.

Изделия из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерами и древесными наполнителями (ДПКТ) можно повторно перерабатывать, благодаря чему эти композиты называют «жидкое дерево».

Изделия из ДПКТ с полиолефиновыми матрицами обладают значительно лучшей водостойкостью по сравнению с аналогичными изделиями из цельной древесины. Так, водопоглощение таких ДПКТ за 24 ч составляет 0,7-3 %, а прессованной древесины – 24 %. Однако при более длительной выдержке в воде водопоглощение ДПКТ составляет уже 20-30 % (древесины - около 100 %). Водопоглощение ДПКТ может привести к следующим негативным явлениям, проявляющимся в изделиях: деформирование (разбухание, вслучивание), снижение модуля изгиба, разрушение, окисление. Причиной недостаточно высокой водостойкости ДПКТ при длительной выдержке в воде является неоднородность распределения в композите полимерной матрицы, плохая совместимость с древесным наполнителем, невысокая адгезия между матрицей и наполнителем. Для улучшения совместимости гидрофобных полиолефинов с гидрофильными наполнителями растительного происхождения применяют специальные добавки - компатibilизаторы (агенты совмещения).

Изделия из ДПКТ с полиолефиновыми матрицами и известными компатibilизаторами имеют и такой недостаток, как невысокая степень биодеградации изделий в грунте при их захоронении на полигонах.

Дороговизна и нестабильность действия известных компатibilизаторов приводит к необходимости поиска новых агентов совместимости. Другим перспективным методом является поиск термопластичных полимеров, которые обладают лучшей совместимостью с древесным наполнителем и повышенной биодеградацией в грунте.

Данная диссертационная работа выполнена по этим двум актуальным направлениям. В качестве полимерной матрицы и компатibilизаторов использовались сополимеры этилена с функциональными полярными сложноэфирными группами винилацетата, спиртовыми группами винилового спирта и карданола. Эти полимеры способны к образованию физико-химических связей с функциональными группами холоцеллюлозы и лигнина и более высокой биодеструкции по сравнению с полиэтиленом, благодаря наличию в составе атомов кислорода.

**Степень разработанности темы исследования.** Анализ научно-технической и патентной литературы показал очень низкую степень разработанности вопросов, связанных с закономерностями влияния содержания функциональных групп винилацетата, винилового спирта и карданола в полистиленовой матрице на её технологичность и физико-механические свойства ДПКТ. Отсутствуют данные о степени биодеградации в грунте ДПКТ с полимерными матрицами, содержащими функциональные группы винилацетата, винилового спирта и карданола.

**Цель и задачи работы.** Основной целью данной работы являлось получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов, обладающих повышенной водостойкостью и биоразлагаемостью в грунте, по сравнению с известным композитом с полиэтиленовой матрицей, и хорошими физико-механическими свойствами. Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

изучить реологические свойства используемых полимерных матриц и их смесей с хвойной древесной мукой марки 180 с массовым соотношением 50:50;

получить и изучить водостойкость, биодеградацию в грунте, физико-механические свойства ДПКТ с использованием в качестве полимерных матриц сopolимеров этилена и винилацетата (СЭВА), этилена и винилового спирта (СЭВС), этилена и карданола;

получить и изучить водостойкость, биодеградацию в грунте, физико-механические свойства ДПКТ с использованием в качестве полимерных матриц смесей полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с СЭВА и СЭВС;

найти закономерности влияния содержания функциональных групп винилацетата (ВА), винилового спирта (ВС) и карданола в полимерной матрице ДПКТ на водостойкость, биодеградацию в грунте, физико-механические свойства композитов;

выбрать наиболее рациональный способ получения функционализированной полимерной матрицы и рецептуру ДПКТ повышенной водостойкости и улучшенной биодеградации в грунте для практического применения;

разработать технологическую схему и техническую документацию для опытно-промышленной проверки выбранных рационального способа получения и рецептуры ДПКТ повышенной водостойкости и улучшенной биодеградации в грунте.

#### **Научная новизна работы:**

установлены закономерности изменения реологических свойств древесно-полимерных смесей (ДПС) с полимерной матрицей с функциональными группами винилацетата, винилового спирта и карданола при изменении температуры и скорости сдвига вязкого течения;

разработана методика получения ДПКТ с группировками винилацетата с повышенной водостойкостью и улучшенной биоразлагаемостью в грунте способом реактивной экструзии;

найдены закономерности влияния содержания в полимерной матрице ДПКТ функциональных групп винилацетата, винилового спирта и карданола на водостойкость, биодеградацию в грунте, физико-механические свойства композитов.

**Теоретическая значимость.** Теоретическая значимость работы заключается в получении новой информации и установлении закономерностей влияния химического состава полимерной матрицы на водостойкость, биодеградацию в грунте, физико-механические свойства ДПКТ.

**Практическая значимость.** Практическая значимость работы состоит в экспериментальном доказательстве возможности экономически целесообразного получения ДПКТ с повышенной водостойкостью и улучшенной биоразлагаемостью в грунте при введении в полиэтиленовую матрицу композита функциональных групп винилацетата, винилового спирта и карданола.

Разработана технологическая схема, описание технологического процесса и технические условия для опытно-промышленного производства внутреннего усилителя автомобильной двери из ДПКТ на основе полиэтиленовой полимерной матрицы с добавкой 5 % мас. СЭВС-14.

**Методология и методы исследования.** В работе использовались традиционная методология научных исследований и современные методы исследования: ИК Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

#### **На защиту выносятся:**

закономерности изменения реологических свойств древесно-полимерных смесей с полимерными матрицами, содержащими функциональные группы винилацетата, винилового спирта и карданола;

методика получения реактивной экструзией ДПКТ с группировками винилацетата с повышенной водостойкостью и улучшенной биоразлагаемостью в грунте по сравнению с известным композитом с полиэтиленовой матрицей;

закономерности влияния содержания в полимерной матрице ДПКТ функциональных групп винилацетата, винилового спирта и карданола на водостойкость, биодеградацию в грунте, физико-механические свойства композитов;

технология получения из ДПКТ изделий для автомобилестроения с повышенной водостойкостью и улучшенной биоразлагаемостью в грунте.

**Степень достоверности результатов исследований.** Степень достоверности результатов исследований обеспечена многократным повторением экспериментов, использованием поверенных средств измерений, применением методов статистической обработки.

#### **Апробация работы**

Результаты работы доложены и обсуждены на VIII международной научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу» (Екатеринбург, 2012), IX международной научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу» (Екатеринбург, 2013), 16 международной научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2013), IX международной научно-технической конференции «Лесные технопарки - дорожная карта инновационного лесного комплекса: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2013)

#### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и 6 научных работ.

#### **Объём работы**

Диссертация изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы и 40 рисунков. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 92 ссылки на отечественные и зарубежные работы, и 2 приложений на 2 страницах.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, показаны степень ее разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе представлен обзор информации на тему «Применение функционализированных термопластичных полимеров при получении древесно-полимерных композитов». Приведены результаты исследований и производственного опыта по получению ДПКТ с функционализированными полимерными матрицами. На основании анализа этих результатов изложено обоснование выбранного направления исследований.

Во второй главе приведены характеристики использованных в работе химических веществ и материалов, дано описание методик исследований.

В третьей главе описываются результаты изучения свойств ДПКТ с полиэтиленовой матрицей, содержащей функциональные сложноэфирные группы винилацетата, и древесной мукой хвойных пород марки 180. Были рассмотрены 3 способа введения винилацетатных групп в состав ДПКТ: применение в качестве полимерной матрицы сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА), использование СЭВА в качестве добавки к полиэтилену низкого давления (ПЭНД), прививка винилацетата к полиэтилену в процессе экструзии древесно-полимерных смесей (ДПС).

В качестве матриц при получении ДПКТ были использованы промышленные образцы СЭВА (сэвиленов) с содержанием винилацетатных группировок (ВА) 6, 12, 19 и 28 % мас. (условное название соответственно СЭВА-6, СЭВА-12, СЭВА-19 и СЭВА-28). Массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло 50:50. Смешение компонентов ДПК производили на лабораторном экструдере марки ЛЭРМ-1 при температуре 180-190°C. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры и гранулировали, после чего методом горячего прессования (190 °C, 15 МПа) изготавливали не менее 3 образцов композита каждого состава в форме дисков диаметром 90 мм толщиной 4 мм или пластин размером 150×100×5 мм. Для сравнения в аналогичных условиях были получены композиты с полиэтиленом низкого давления марки 273-83 без добавки и с добавкой 5 % мас. известного компатибилизатора малеинизированного полиэтилена марки Метален F-1018 (условное название матриц, ДПС и композитов соответственно ПЭНД и ПЭНД\*). У полученных образцов ДПКТ были определены следующие показатели их свойств: плотность, пределы прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) и изгибе ( $\sigma_u$ ), контактный модуль упругости (КМУ), относительное удлинение при растяжении ( $E$ ), твердость по Бринеллю ( $H_B$ ), ударная вязкость без надреза ( $a$ ) и с надрезом ( $a_u$ ), водопоглощение за 24 ч и после кипячения в течение 2 ч.

Для оценки технологических свойств сэвиленовых матриц в производстве ДПКТ были получены некоторые реологические характеристики СЭВА и соответствующих ДПС.

Результаты измерений показателя текучести расплава (ПТР) при 190 °C и нагрузке 49 Н представлены на рисунке 1. Текучесть древесно-полимерных смесей определяется вязкостью полимерной матрицы и растёт пропорционально содержанию звеньев винилацетата в СЭВА.

При увеличении нагрузки до 98 Н и температуры до 220 °C тенденция роста ПТР с увеличением

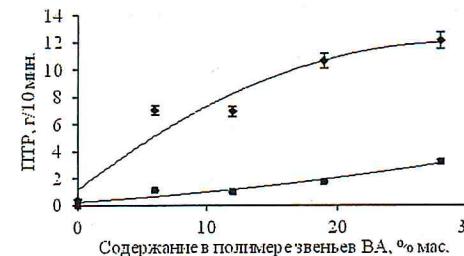


Рисунок 1 – ПТР СЭВА-28 (•) и его смесь (■) с древесной мукой при нагрузке 49 Н при температуре 190 °C

содержания винилацетатных звеньев в полимерной матрице сохраняется. Показатели текучести всех ДПС, полученных на основе сэвилена, превосходят показатель текучести ДПС с ПЭНД.

Найденные зависимости натуральных логарифмов сдвиговой вязкости смесей ( $\eta$ ) от натуральных логарифмов скорости сдвига ( $\gamma$ ) хорошо описываются линейными уравнениями.

Все ДПКТ с сэвиленовыми матрицами имеют показатель водопоглощения за 24 ч меньше в 2 раза, чем у композита ПЭНД, и на 20-30 % по сравнению с показателем композита ПЭНД\*. При этом закономерности изменения величины этого показателя от содержания ВА в ДПКТ не наблюдается. По показателю водопоглощения после кипячения в течение 2 часов только ДПКТ с матрицами СЭВА-6 и СЭВА-12 превосходят (в 2,5-3 раза) композиты ПЭНД и ПЭНД\*. Водопоглощение после кипячения в течение 2 ч ДПКТ возрастает пропорционально содержанию винилацетатных звеньев в полимерной матрице композита.

Краевой угол смачивания образцов ДПКТ водой, определенный методом взвешивания мениска, значительно увеличивается при введении в состав полимерной матрицы композита 6% винилацетатных звеньев. Дальнейшее увеличение содержания винилацетатных звеньев значение практически не оказывает влияние на величину краевого угла смачивания. Полученные данные указывают

на значительное снижение взаимодействия с водой поверхности древесно-полимерных композитов на основе СЭВА.

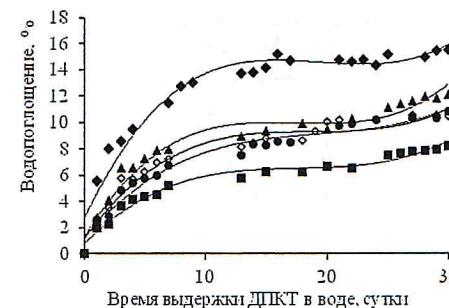


Рисунок 2 – Водопоглощение ДПКТ с содержанием ВА в полимерной матрице (%): ♦ - 0, ■ - 6, ▲ - 12, ● - 19, △ - 28

Все образцы композитов с матрицами на основе сэвилена показали более низкое водопоглощение по сравнению с образцами ДПКТ на основе ПЭНД и при более длительном контакте с водой (рисунок 2). Самое низкое водопоглощение за 30 суток наблюдается у композита СЭВА-6, вероятно, из-за наименьшего содержания звеньев ВА в полимерной матрице в ряду использованных сэвиленов.

Низкое водопоглощение композитов СЭВА можно объяснить лучшим распределением сэвиленов на поверхности древесных частиц и большей степенью изоляции полимерной матрицы капилляров древесины и её функциональных групп от взаимодействия с водой.

Изучение морфологии сколов ДПКТ методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствует, что структура ДПКТ на основе СЭВА более однородна по сравнению с композитом ПЭНД и практически не имеет древесных частиц, не покрытых полимерной матрицей.

Результаты изучения других физико-механических свойств ДПКТ с сэвиленовыми матрицами показали, что эти композиты по сравнению с ПЭНД и ПЭНД\* являются более эластичными и ударостойкими, что можно объяснить свойствами СЭВА. Влияние содержания ВА в сэвиленовой матрице ( $x$ , % мас.) на некоторые физико-механические свойства ДПКТ хорошо описывается параболическими уравнениями с соответствующими коэффициентами аппроксимации ( $R^2$ ):

$$\begin{aligned}\sigma_p (\text{МПа}) &= -8,0648 + 1,5309x - 0,0304x^2 (R^2 = 1); \\ \sigma_u (\text{МПа}) &= 6,5459 - 0,1345x + 0,0074x^2 (R^2 = 0,71); \\ KML (\text{МПа}) &= 311,19 - 6,7791x + 0,0271x^2 (R^2 = 0,91); \\ a (\text{кДж/м}^2) &= 6,5459 - 0,1345x + 0,0074x^2 (R^2 = 0,71); \\ a_u (\text{кДж/м}^2) &= 6,611 - 0,2735x + 0,0164x^2 (R^2 = 0,99).\end{aligned}$$

Замена ПЭНД на СЭВА в качестве матрицы приводит к снижению твердости композита в 4 раза, модуля упругости более чем в 2 раза, увеличению показателей ударной вязкости.

Присутствие винилацетатных звеньев в сэвиленовых матрицах ДПКТ увеличивает способность композитов к биоразложению в грунте, о чём свидетельствуют результаты определения изменений водопоглощения за 24 ч и ударной вязкости композитов после их экспонирования в активном грунте в течение 7 суток (рисунок 3).

Таким образом, ДПКТ с сэвиленовыми матрицами являются более водостойкими, биоразлагаемыми в грунте, эластичными, по сравнению с композитом ПЭНД и могут представлять практический интерес для получения изделий сложной формы для автомобилестроения.

Для снижения себестоимости ДПКТ, содержащих ВА, могут быть использованы матрицы из смесей ПЭНД и СЭВА. Были получены и изучены полимерные матрицы ДПКТ с добавками СЭВА-28 к ПЭНД в количестве 5, 15, 25 и 50 % мас. (условное название матриц, ДПС и ДПКТ соответственно ДПС-1, ДПС-2, ДПС-3 и ДПС-4).

Измерения показателя текучести расплава (ПТР) при 190 °C и нагрузках 22 и 49 Н свидетельствуют, что вязкость полимерной матрицы уменьшается

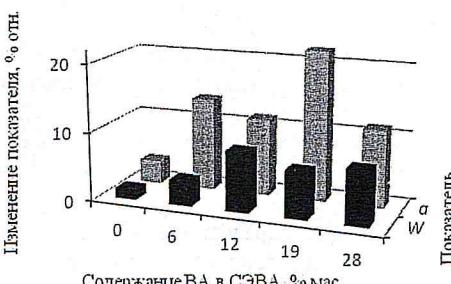


Рисунок 3 - Изменение свойств ДПКТ после выдержки в грунте 7 суток

пропорционально содержанию в ней добавки СЭВА-28, что связано с лучшей текучестью сэвилена по сравнению с ПЭНД.

Все ДПКТ, содержащие добавки СЭВА-28 к ПЭНД (за исключением ДПС-4 с содержанием в полимерной матрице 50 % добавки), показали более низкое водопоглощение за сутки и после кипячения в воде 2 ч по сравнению с композитами ПЭНД и ПЭНД\*. Наблюдалось (рисунок 4) прямо пропорциональное увеличение водопоглощения ДПКТ за 30 суток ( $W_{30}$ ) с ростом массовой доли добавки ( $z$ , %) в полимерной матрице композита.

Наименьшее водопоглощение за 30 суток продемонстрировал композит ДПС-1 (5 % добавки СЭВА-28). Значения водопоглощения для этого ДПКТ в 2 раза меньше по сравнению с композитом СЭВА-6 и практически в 4 раза меньше в сравнении с композитом ПЭНД.

Закономерностей влияния содержания добавок СЭВА-28 в композите на показатели контактного модуля упругости и твердости по Бринеллю ДПКТ выявлено не было. Наблюдается удовлетворительная параболическая регрессионная зависимость прочности ДПКТ при растяжении ( $\sigma_p$ ) от содержания добавки СЭВА-28 ( $z$ , % мас.) в полимерной матрице от 0 до 50 % мас.:  $\sigma_p = 11,0 - 0,28z + 0,0027z^2 (R^2 = 0,90)$ . ДПКТ с полимерными матрицами, полученными добавлением к ПЭНД 5 и 15 % СЭВА-28, имеют меньшую прочность при растяжении по сравнению с композитом ПЭНД без добавок, но не уступают по этому показателю композиту с матрицей СЭВА-28.

Показатели ударной вязкости без надреза и с надрезом и относительное удлинение ДПКТ при растяжении с повышением доли добавки СЭВА-28 в полимерной матрице увеличиваются по следующим параболическим зависимостям:

$$\begin{aligned}E &= 2,38 + 0,20z - 0,0041z^2 (R^2 = 0,81); \\ a &= 4,87 + 0,017z + 0,0014z^2 (R^2 = 0,92); \\ a_u &= 4,28 - 0,079z + 0,0049z^2 (R^2 = 0,99).\end{aligned}$$

Использование СЭВА-28 в качестве добавки к ПЭНД в полимерной матрице ДПКТ приводит к незначительному росту биоразложения композита в грунте. Так, у композита ДПС-4 увеличение водопоглощения за 7 суток после выдержки в активном грунте в течение 30 суток составило 3,3 %, а у композита на основе ПЭНД - 1,5.

Были исследованы свойства образцов композитов с добавкой к ПЭНД 5 % мас. и других сэвиленов с содержанием винилацетатных звеньев: 6, 12 и 19 % мас.

Все ДПКТ, содержащие добавки к ПЭНД 5 % сэвиленов с содержанием винилацетата от 6 до 28 % мас., показали более низкое водопоглощение за 30 суток по сравнению с композитом ПЭНД. Так же образцы ДПКТ с добавками

5 % СЭВА к полимерной матрице показали лучшую стойкость к кипячению в воде по сравнению с композитом ПЭНД и ПЭНД\*.

ДПКТ с добавками сэвиленов по показателям жёсткости являются более эластичными по сравнению с композитами ПЭНД и ПЭНД\*. При этом в ряду ДПКТ с добавками 5 % сэвиленов наибольшую жесткость имеет композит с добавкой СЭВА-6. Этот ДПКТ превосходит по показателям ударной вязкости и прочности при изгибе остальные композиты с добавками сэвиленов и композит ПЭНД. С увеличением содержания ВА в полимерной матрице показатель прочности при изгибе композита снижается.

Найденные закономерности изменения механических свойств ДПКТ с добавками сэвиленов можно объяснить соответствующими свойствами сэвиленов. Эффект снижения водопоглощения у всех ДПКТ, содержащих добавки сэвиленов, по сравнению с композитом ПЭНД, возможно, связан с более полным покрытием древесного наполнителя полимерной матрицей в силу её лучшей текучести и совместимости.

*Учитывая более высокую стоимость сэвиленов по сравнению с ПЭНД, для получения и практического применения перспективными являются ДПКТ с добавкой 5 % мас. СЭВА-6 к ПЭНД.*

С целью уменьшения стоимости производства изделий из ДПКТ методом реактивной экструзии были получены и изучены образцы композитов (ДПКТ<sub>рз</sub>) с добавками мономерного винилацетата (МВА) в количестве 6, 10 и 20 % от массы ПЭНД. При получении ДПС в экструдер одновременно загружали необходимые количества древесной муки, ПЭНД, винилацетата и пероксида бензоила (0,2 % от массы МВА). Полученные ДПС и ДПКТ в соответствии с содержанием МВА в композите были условно названы ПЭВА-3, ПЭВА-5 и ПЭВА-10.

Все композиты с добавками винилацетата показали значительно более низкое водопоглощение за 24 часа, 30 суток и после кипячения в воде 2 ч по сравнению с композитом ПЭНД и ПЭНД\*. С увеличением содержания МВА в составе композита показатели водопоглощения ДПКТ незначительно возрастают. Наименьшее значение показателей водопоглощения имеет композит ПЭВА-3.

Способность ДПКТ<sub>рз</sub> к биоразложению в грунте растёт пропорционально количеству введенного в состав композита винилацетата.

Введение винилацетата в ДПКТ методом реактивной экструзии приводит к более высоким значениям предела прочности при растяжении и изгибе, контактного модуля упругости и твердости по Бринеллю по сравнению с композитами с сэвиленовыми матрицами и добавками сэвиленов к ПЭНД. Более высокие значения показателей прочностных свойств и жёсткости композитов, полученных при введении в их состав ВА реактивной экструзией, возможно, связано с химической модификацией винилацетатом древесного наполнителя. Снимки сколов ДПКТ<sub>рз</sub>, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют об улучшении совместимости древесного наполнителя с полимерной матрицей.

Использование винилацетата для введения ВА в состав ДПКТ методом реактивной экструзии сопровождалось технологическими трудностями: залипанием шнека экструдера и газовыми выбросами МВА (запахами).

*Таким образом, установлено, что введение винилацетатных звеньев в состав ДПКТ (независимо от способа) приводит к повышению показателей водостойкости композитов, их биодеградации в грунте и ударной вязкости без надреза. При этом происходит снижение жесткости ДПКТ (увеличение относительного удлинения при растяжении, снижение контактного модуля упругости и твёрдости по Бринеллю). Некоторые из этих эффектов зависят от содержания ВА в композите.*

В четвертой главе описываются результаты изучения свойств ДПКТ с полимерными матрицами, содержащими гидроксильные группы винилового спирта (ВС) и карданола.

Для введения гидроксильных групп в состав ДПКТ были применены следующие способы: использование в качестве полимерной матрицы сopolимеров этилена и винилового спирта; смешение с полиэтиленом добавок сopolимеров этилена и винилового спирта; смешение с полиэтиленом добавок поливинилового спирта; прививка карданола к полиэтилену.

В качестве матриц при получении ДПКТ были использованы лабораторные образцы сopolимеров этилена и винилового спирта (СЭВС) с содержанием ВС примерно 3, 6, 9,5 и 14 % мас. (условное название соответственно СЭВС-3, СЭВС-6, СЭВС-9,5 и СЭВС-14). Лабораторные образцы СЭВС были получены гидролизом промышленных образцов сэвиленов. На основании данных ИК Фурье спектроскопии было сделан вывод, что степень гидролиза превращения винилацетатных групп сэвиленов в группы винилового спирта составила не менее 90 %

Результаты измерений показателя текучести расплава при 190 °C и нагрузке 49 и 98 Н показали, что вязкость СЭВС уменьшается пропорционально содержанию в ней звеньев винилового спирта ( $x$ , мас. %) по следующим параболическим зависимостям:

$$\text{ПТР}_{49} \text{ (г/10 мин.)} = -2,3212 + 3,3546x - 0,0327x^2 \quad (R^2 = 0,96);$$

$$\text{ПТР}_{90} \text{ (г/10 мин.)} = 3,0147 + 1,9561x + 0,3374x^2 \quad (R^2 = 0,99).$$

Подобные тенденции сохраняются и для древесно-полимерных смесей. Показатели текучести расплава всех ДПС, полученных на основе СЭВС, значительно превосходят показатель текучести расплава ДПС на основе ПЭНД и СЭВА.

Образцы композитов с матрицами на основе СЭВС показали значительно более низкое водопоглощение при выдержке в воде до 30 суток и при кипячении в воде 2 ч по сравнению с образцами ДПКТ на основе ПЭНД, сопоставимое с ДПКТ с сэвиленовыми матрицами. С увеличением содержания ВС в полимерной матрице композита показатель водопоглощения после кипячения возрастает.

Использование СЭВС в качестве полимерной матрицы ДПКТ по сравнению с композитом на основе ПЭНД (также как и использование сэвиленовых матриц) приводит к повышению показателей ударной вязкости пропорционально содержанию в полимере звеньев ВС.

Влияние содержания ВС в сэвиленовой матрице ( $x$ , % мас.) на ударную вязкость ДПКТ хорошо описывается следующими параболическими уравнениями:

$$\sigma_p = 4,5516 - 0,3057x + 0,0642x^2 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$\sigma_u = 4,2934 + 0,2049x + 0,047x^2 \quad (R^2 = 0,91).$$

ДПКТ с СЭВС-6 и СЭВС-9,5 превосходят композит на основе ПЭНД по показателю прочности при разрыве. Все композиты с СЭВС с содержанием в них ВС до 9,5 % включительно незначительно уступают ДПКТ с ПЭНД по прочности при изгибе, но превосходят по этому показателю композиты с сэвленовыми матрицами.

С ростом содержания ВС в полимерной матрице ДПКТ значительно увеличивается биоразложение композита в грунте.

*Таким образом, использование СЭВС вместо ПЭНД в качестве матриц ДПКТ по сравнению с сэвленовыми матрицами также приводит к получению композитов повышенной водостойкости, но с более высокой биодеградацией, повышенной механической прочностью при разрыве и изгибе и ударной прочностью.*

Для снижения себестоимости матриц, содержащих ВС, исследовали влияние добавок поливинилового спирта и СЭВС-14 к ПЭНД.

Введение ВС в состав ДПКТ посредством добавки поливинилового спирта к ПЭНД оказалось неэффективным способом и не может быть рекомендовано к промышленному применению, главным образом, из-за низкой водостойкости получаемых композитов.

Более предпочтительным оказалось использование для получения ДПКТ матриц, полученных смешением ПЭНД и добавок СЭВС-14 в количестве 3, 5 и 10 % мас. (условное название матриц, ДПС и ДПКТ соответственно СПМ-3, СПМ-5 и СПМ-10). Результаты измерений показателя текучести расплава при 190 °C и нагрузках 49 и 98 Н показали, что вязкость полимерной матрицы уменьшается пропорционально содержанию в ней СЭВС.

С ростом содержания в полимерной матрице ВС происходит увеличение краевого угла смачивания композитов водой, что позволило предположить увеличение водостойкости полученных ДПКТ по сравнению с композитом ПЭНД. Композиты с добавкой СЭВС-14 показали более низкое водопоглощение за 30 суток по сравнению с образцами ДПКТ на основе ПЭНД. Однако этот эффект уменьшается пропорционально росту содержания СЭВС-14 в композите от 3 до 10 % мас.

Все образцы ДПКТ с добавками СЭВС-14 показали более высокую стойкость к кипячению по сравнению с композитами ПЭНД и ПЭНД\*. С увеличением содержания добавки СЭВС в полимерной матрице композита показатель водопоглощения после кипячения уменьшается.

Для некоторых показателей физико-механических свойств полученных образцов ДПКТ наблюдаются следующие зависимости от массовой доли СЭВС-14 в композите до 10 % (x):

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

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

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

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

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

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

По нашему мнению, повышенная водостойкость ДПКТ с СЭВС связано не с химическим составом, а физическим фактором лучшего распределения полимерной матрицы на поверхности древесного наполнителя, что подтверждается фотографиями СЭМ (рисунок 5).

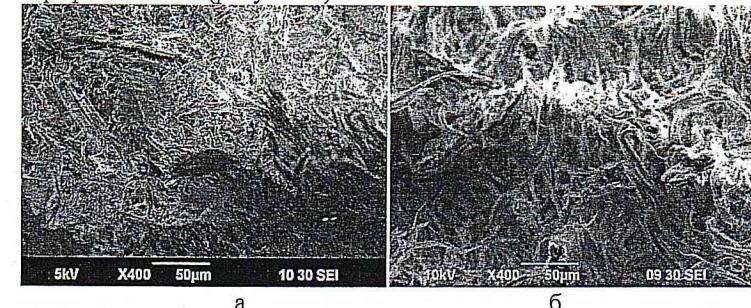
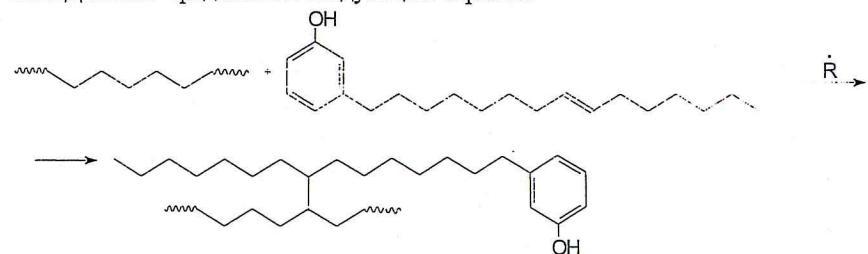


Рисунок 5 - Фотографии СЭМ (увеличение 400x) сколов образцов: а – ПЭНД, б - композит СПМ-5

*В целом можно отметить, что добавки СЭВС-14 к ПЭНД позволяют получать ДПКТ с более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с композитами с матрицами только из СЭВС. При этом ДПКТ с добавками СЭВС-14 до 5 % мас. превосходят композит ПЭНД по показателям прочности при изгибе, ударной вязкости и водопоглощения.*

*К практическому применению для производства ДПКТ с улучшенной водостойкостью, ударной вязкостью и прочностью при изгибе можно рекомендовать композит на основе ПЭНД с добавкой 5 % мас. СЭВС-14.*

Для оценки функционализации полиэтиленовой матрицы ароматическим спиртом (фенолом) прививкой к ПЭНД были получены сополимеры с содержанием карданола 10 и 15 % мас. условно обозначенные соответственно ПЭК-10 и ПЭК-15 (аналогичное обозначение было использовано для ДПС и ДПКТ, полученных на их основе). Прививку карданола проводили с использованием механо-химической активации путём перемешивания ПЭНД, карданола и пероксида бензоила (0,1 % мас.) в лабораторной мельнице. Химизм прививки карданола к ПЭНД можно представить следующим образом:



Прививка карданола к ПЭНД приводит к росту показателя текучести расплава полимерной матрицы примерно в 5 раз по сравнению с исходным полимером.

На рисунке 6 представлены зависимости водопоглощения полученных композитов от времени выдержки в воде. Образцы ДПКТ, содержащие карданол

в полимерной матрице, показали значительно меньшее водопоглощение по сравнению с композитами ПЭНД и ПЭНД\*. При введении карданола в полимерную матрицу водопоглощение ДПКТ за 30 суток снижается более чем в три раза.

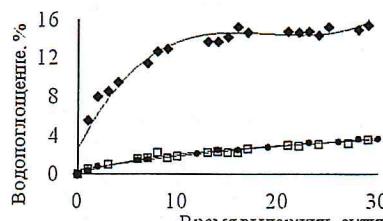


Рисунок 6 – Водопоглощение ДПКТ: ♦ - ПЭНД, ● - ПЭК-10, □ - ПЭК-15

ствие карданола в полимерной матрице снижает значения таких свойств композита, как контактный модуль упругости, твердость по Бринеллю, предел прочности при растяжении.

Влияния прививки карданола к полимерной матрице ДПКТ на показатель прочности композита при изгибе выявлено не было. Даже при высоком содержании карданольных звеньев в полимерных матрицах полученных образцов ДПКТ (до 15% мас.) показатель прочности при изгибе оставался на уровне композита ПЭНД.

Рост биоразлагаемости в грунте ДПКТ с полимерной матрицей, содержащей карданол, менее заметен по сравнению с композитами, содержащими СЭВА и СЭВС.

*Таким образом, установлено, что прививка карданола к ПЭНД приводит к значительному росту показателя текучести расплава полимерной матрицы, повышению водостойкости ДПКТ, его эластичности и ударостойкости. Композиты с карданолом по водостойкости находятся на уровне лучших ДПКТ, содержащих СЭВА и СЭВС, но уступают им по механической прочности и биодеградации в грунте.*

В пятой главе предложена технология получения внутреннего усилителя автомобильной двери из ДПКТ с полимерной матрицей на основе ПЭНД с добавкой 5 % мас. СЭВС-14 (далее изделие) на технологической линии ЗАО «ПСК Технократ». Выполнена оценка изменения себестоимости производства изделия на базе ООО ПСК "Технократ" при использовании предложенного состава композита.

## ВЫВОДЫ

1. Введение в состав древесно-полимерных композитов полярных функциональных групп винилацетата, винилового спирта и карданола позволяет значительно повысить такие эксплуатационные свойства как водостойкость, эла-

стичность, ударную стойкость и биодеградацию в грунте по сравнению с известным композитом с полиэтиленовой матрицей.

2. На основании данных сканирующей электронной микроскопии эффекты повышения водостойкости композитов с изученными функционализированными полимерными матрицами объяснены их лучшим распределением на поверхности древесного наполнителя и большей степенью изоляции полимерной матрицей капилляров древесины и её функциональных групп от взаимодействия с водой.

3. Найдены закономерности влияния содержания функциональных групп в полимерной матрице на физико-механические свойства ДПКТ в форме уравнений регрессии. Некоторые из выявленных закономерностей зависят от способа введения функциональных групп в состав ДПКТ.

4. На основании комплекса технологических и эксплуатационных свойств и экономических расчётов для практического применения рекомендовано использование ДПКТ с полимерной матрицей, полученной смешением полиэтилена низкого давления с 5 % мас. сopolимера этилена и винилового спирта СЭВС-14. Предложена технология и техническая документация для изготовления внутреннего усилителя автомобильной двери методом горячего компрессионного прессования в ЗАО «ПСК ТехноКрат». При этом ориентировочный годовой экономический эффект составит 3,5 миллиона рублей за счёт снижения затрат на компатибилизатор.

## Основные положения диссертации опубликованы в работах

### В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. Глухих, В.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) / В. В. Глухих, А. Е. Шкуро, Т. А. Гуда, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2012. - № 9. - С. 75-82.
2. Шкуро, А. Е. Влияние содержания винилацетатных звеньев в этилен-винилацетатном сopolимере на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, Е. И. Останина, И. Г. Григоров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2012. - Т. 15. - № 14. - С. 150-153.
3. Шкуро, А. Е. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, Е. И. Останина, И. Г. Григоров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2012. - Т. 15. - № 17. - С. 92-95.
4. Шкуро, А. Е. Влияние содержания карданола в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, И. Г. Григоров, О. Ф. Шишлов, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2012. - Т. 15. - № 22. - С. 97-100.
5. Шкуро, А. Е. Свойства древесно-полимерных композитов с сopolимером этилена и винилового спирта / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, А. В. Брагин, И. Г. Григоров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2013. - Т. 16. - № 3. - С. 92-94.
6. Шкуро, А. Е. Влияние содержания сopolимера этилена и винилового спирта на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, Е. В. Сёмкина, А. О. Лямина, И. Г. Григоров, А. И. Кидрячев