

УДК 678.5.03

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК*Р.Р. Амиров, Л.М. Амирова, О.Н. Беззаметнов, В.В. Горбачук***Аннотация**

Разработаны составы и способы совмещения древесно-полимерных композитов на основе различных марок полипропилена (и сополимеров пропилена и этилена) и древесной муки. В ряде композиций в качестве совмещающего агента использован раствор натриевой соли полиаминополифосфоновой кислоты. Найдены рабочие условия компаундирования, сушки и смешения компонентов. Оценены реологические, теплофизические и механические свойства полученных композитов.

Ключевые слова: полипропилен, древесная мука, древесно-полимерный композит, натриевая соль полиаминополифосфоновой кислоты, реологические свойства, теплофизические свойства, механические свойства.

Введение

Композиционные материалы на основе термопластичных связующих имеют ряд преимуществ по сравнению с композитами, имеющими терморезистивную матрицу: высокие ударопрочность, трещиностойкость, низкое водопоглощение и др. Полипропилен (ПП) и его сополимеры особенно интересны в этом плане благодаря комплексу ценных свойств [1]. Одним из способов улучшения эксплуатационных свойств композитов, а также удешевления производства, является введение в их состав наполнителей, в первую очередь природного происхождения. Среди последних главными являются различные минеральные материалы, а также природные волокна растительного происхождения. Особый интерес к древесно-полимерным композитам (ДПК) возник на волне поиска путей развития экологически чистых технологий и материалов, а также из-за оскудения мировых лесных ресурсов. В последнее время одним из основных направлений в исследованиях таких материалов является достижение максимальных степеней наполнения полимерной матрицы. В то же время введение больших количеств наполнителей может ухудшать прочностные характеристики получаемых материалов и ряд других свойств. Кроме того, актуальной остается проблема повышения теплостойкости полимерных композиций.

При разработке наполненных композитов значительное внимание уделяется улучшению совместимости частиц наполнителя с матрицей полимера [2]. Из литературных данных по эксплуатационным свойствам ДПК на основе полиолефинов было установлено, что наиболее распространенным способом является химическая модификация частиц наполнителя компаундирующей добавкой. В обзоре [3] обсуждены различные подходы, преимущественно с точки зрения образования

химических связей в результате модификации поверхности различных натуральных волокон, используемых в качестве армирующих материалов при изготовлении полимерных композитов. Авторы отмечают, что химическая обработка в большинстве случаев приводит даже к ухудшению прочностных свойств композитов вследствие того, что образование новых химических связей разрушает прежние связи между волокнами. Для улучшения совмещения наполнителя с матрицей полиолефинов чаще всего используют полипропилен с привитыми фрагментами малеинового ангидрида (МАПП) [4, 5].

Авторы работы [6] вводили МАПП в количествах 1, 2 или 3 мас. % от общей массы материала в полипропилен, наполненный древесной пылью (размер частиц менее 1 мм) или измельченную рисовую шелуху (0.5 мм) в количестве 50, 60 и 70 мас. %. С ростом содержания наполнителя (максимальный эффект при 50 мас. %) возрастали модуль упругости при растяжении и при изгибе. В то же время предел прочности при растяжении, ударная вязкость по Изоду, удлинение при разрыве и предел прочности при изгибе снижались. Причиной такого ухудшения является слабое взаимодействие поверхности наполнителя с матрицей полипропилена.

В настоящее время идет поиск новых совмещающих агентов, в частности рассматриваются низкомолекулярные кремнийорганические соединения (винилтрис(2-метоксиэтокси)силан и (3-аминопропил)триэтоксисилан) [7], полимеры (полиэтиленимин [8, 9]).

Литературные данные о влиянии различных факторов на свойства ДПК показывают, что основное внимание уделяется методам модификации древесных наполнителей. При этом в качестве матрицы обычно выбирается полипропилен одной марки, и зачастую даже не указывается его тип (гомополимер, сополимер и т. д.). Между тем очевидно, что природа полимерной матрицы в значительной мере определяет свойства конечного композита. Так, лишь в работе [10] обсуждаются вопросы влияния молекулярной массы полипропилена на свойства композита с древесной мукой, обработанной МАПП. Установлено, что при степени наполнения 30 мас. % максимальный эффект совмещающего агента приходится на его содержание 10 мас. %. При этом для образцов композита с полипропиленом с максимальной молекулярной массой получены наибольшая совместимость с древесным наполнителем, а также наиболее высокие значения предела прочности при растяжении и других характеристик.

Данных по влиянию содержания в блок-сополимерах пропилена и этилена фрагментов последнего, их размера и степени упорядоченности расположения в полимерной цепи на свойства ДПК в открытой литературе не обнаружено. Возможно, такое положение дел вызвано недостаточной информацией о разнообразии новых марок полипропилена, выпускаемых, в том числе и в нашей стране, на новых производствах. В связи с этим и производители пластмасс и композиционных материалов зачастую не могут сориентироваться в этом многообразии марок полипропиленов при выборе наиболее подходящей марки для получения материалов с необходимыми свойствами, в том числе наполненных древесными волокнами. Таким образом, исследование свойств высоконаполненных пластмасс на основе различных марок полипропиленов и древесной муки, является весьма актуальной задачей.

Табл. 1

Паспортные характеристики образцов полипропилена различных марок

| Марки ПП | Показатель текучести расплава (при 2.16 г/230 °С), г/10 мин | Модуль упругости при изгибе, МПа | Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² | | Предел прочности при растяжении на пределе текучести, МПа | Относительное удлинение при пределе текучести, % | Температура размягчения по Вика в жидкой среде под действием силы 10 Н, °С |
|---|---|----------------------------------|---|--------|---|--|--|
| | | | 23 °С | -20 °С | | | |
| Гомополимеры пропилена | | | | | | | |
| PP1500J | 3.5 | 1400 | 4.6 | – | 34 | 10 | 150 |
| PP1525J | 3.1 | 1650 | 4.5 | – | 34 | 12 | 151 |
| Статистические сополимеры пропилена и этилена | | | | | | | |
| PP4345S | 45 | 950 | 4.5 | – | 25 | 10 | 117 |
| Блоксополимеры пропилена и этилена | | | | | | | |
| PP8300G | 1.3 | 1350 | 73 | 10.5 | 26 | 15 | 153 |
| PP8300M | 13 | 1280 | 8.5 | 5.1 | 26 | 7 | 154 |
| PP9240M | 8.3 | 1230 | 70 | 10.5 | 22 | 7 | 155 |
| PP9240K | 4.2 | 1110 | 79 | 10.6 | 22 | 9 | 156 |

1. Результаты и их обсуждение

1.1. Экспериментальная часть. Целью настоящей работы являлось получение ряда ДПК на основе полипропиленов различных марок и древесной муки с повышенными эксплуатационными свойствами, оптимизация их составов и разработка технологических режимов их получения.

В качестве объектов исследования был выбран ряд промышленных полипропиленов и сополимеров ПП:

- гомополимеры (марки: PP1500J, PP1525J);
- статистический сополимер пропилена и этилена (марка PP4345S);
- блок-сополимеры пропилена и этилена (марки: PP8300M, PP8300G, PP9240M, PP9240K).

Основные характеристики использованных полимеров представлены в табл. 1.

В качестве наполнителя использовали древесную муку (ГОСТ 16361-87) марок 180 и 560, изготавливаемую из древесины хвойных, лиственных пород и их смеси.

В роли совмещающего агента использовали водный раствор натриевой соли полиаминополифосфоновой кислоты (ПАФ-13А) производства ОАО «Химпром» (ТУ 2439-360-05763441-2001).

Методы исследования. Гомогенизацию компонентов проводили в смесителе Plastograph® EC plus с номинальным объемом камеры 120 см³ при 190 °С с частотой вращения 50 об./мин в течение 15 мин.

Температуру размягчения по Вика в жидкой среде определяли на приборе BASIC VICAT/HDT-Tester (Coesfeld GmbH & Co KG) в соответствии с ГОСТ 15088-83.

Изменение вязкости расплава (показатель текучести расплава, ПТР) при 2.16 г/230 °С определяли на пластометре CEAST 7027.

Ударную вязкость образцов определяли на маятниковом копре CEAST 9050 (ИМПАКТОР II) в соответствии с ГОСТ 19109-84.

Температуры стеклования и плавления полимерных композитов на основе полипропилена различных марок определяли методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия).

1.2. Разработка способа совмещения. Получение ДПК оптимизировали путем:

- выбора методики введения совмещающего агента (функционального полимера) обработкой гранул полипропилена или древесной муки;
- выбора температурно-временного режима сушки обработанного компонента;
- выбора температурно-временного режима смешения компонентов в миксере.

Использовали два способа получения древесно-наполненного полипропилена: путем обработки совмещающим агентом (раствором ПАФ-13А) древесной муки и гранул полипропилена. Предварительные опыты показали, что второй способ менее технологичен, поскольку при нагреве обработанные полиамфолитом гранулы полипропилена прилипают к стенкам смесителя и затрудняют выдавливание гранул пластика.

Составы полученных композитов с указанием наполнителя и способа введения совмещающего агента приведены в табл. 2.

1.3. Выбор режимов и состава для получения ДПК. На рис. 1 в качестве примера показаны полученные на приборе Plastograph[®] EC plus диаграммы зависимости крутящего момента и температуры образца от времени смешения для композиции на основе полипропилена марки PP1525J (30 мас. %) и древесной муки марки 560 (70 мас. %) без обработки ПАФ-13А, рис. 1, а, и с обработкой наполнителя ПАФ-13А (2 мас. % от общей массы образца), рис. 1, б.

По подобным диаграммам определяли минимальное время (15 мин), за которое достигается постоянство изменения крутящего момента перед выходом на предельное значение (то есть достаточное для получения однородной смеси). Кривая температуры образца при этом значении времени также выходит на предел, что свидетельствует о выходе на режим равномерного его прогрева, то есть о достижении однородности образца.

1.4. Роль молекулярно-массового распределения полимера в реологических, теплофизических и механических свойствах композитов. Данные по молекулярной массе (M_w , M_n) и по молекулярно-массовому распределению (ММР) для выбранных марок полипропилена отсутствуют как в открытой документации производителя (ОАО «Нижнекамскнефтехим»), так и разработчика технологии (LiondellBasell). В связи с этим необходимо установить связь реологических, механических и теплофизических свойств композитов с величинами

Табл. 2

Обозначения полученных образцов древопластиков

| № образца | Марка ПП (концентрация, мас. %) | Марка ДМ, (концентрация, мас. %) | Обработка ПАФ-13А (концентрация, мас. %) |
|-----------|---------------------------------------|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | PP1525J | 560 (70) | ПП (2) |
| 2 | PP1525J | 180 (70) | ПП (2) |
| 3 | PP8300G | 560 (70) | ПП (2) |
| 4 | PP8300G | 180 (70) | ПП (2) |
| 5 | PP8300M | 560 (70) | ПП (2) |
| 6 | PP8300M | 180 (70) | ПП (2) |
| 7 | PP1525J | 560 (50) | – |
| 8 | PP1525J | 180 (70) | – |
| 9 | PP8300G | 560 (70) | – |
| 10 | PP8300G | 180 (70) | – |
| 11 | PP8300M | 560 (70) | – |
| 12 | PP8300M | 180 (70) | – |
| 13 | PP1525J | 560 (70) | – |
| 14 | PP1525J | 180 (70) | ДМ (2) |
| 15 | PP1525J | 180 (70) | ДМ (5) |
| 16 | PP1525J | 560 (70) | ДМ (2) |
| 17 | PP1525J | 560 (70) | ДМ (5) |
| 18 | PP9240K | 560 (70) | – |
| 19 | PP9240K | 180 (70) | – |
| 20 | PP9240K | 560 (70) | ДМ (2) |
| 21 | PP9240K | 180 (70) | ДМ (2) |
| 22 | PP9240M | 560 (70) | – |
| 23 | PP9240M | 180 (70) | – |
| 24 | PP9240M | 560 (70) | ДМ (2) |
| 25 | PP9240M | 180 (70) | ДМ (2) |
| 26 | PP4345S | 560 (70) | – |
| 27 | PP4345S | 180 (70) | – |
| 28 | PP4345S | 560 (70) | ДМ (2) |
| 29 | PP4345S | 180 (70) | ДМ (2) |
| 30 | PP1500J | 560 (70) | – |
| 31 | PP1500J | 180 (70) | – |
| 32 | PP1500J | 560 (70) | ДМ (2) |
| 33 | PP1500J | 180 (70) | ДМ (2) |
| 34 | PP8300G | 560 (70) | ДМ (2) |
| 35 | PP8300G | 180 (70) | ДМ (2) |
| 36 | PP8300M | 560 (70) | ДМ (2) |
| 37 | PP8300M | 180 (70) | ДМ (2) |

показателя текучести расплава (ПТР) соответствующего полимера, представленными в табл. 1. Так, например, величины крутящего момента при получении композита в смесителе показали зависимость как от марки и содержания древесной муки, так и от вязкости исходного полипропилена (рис. 2).

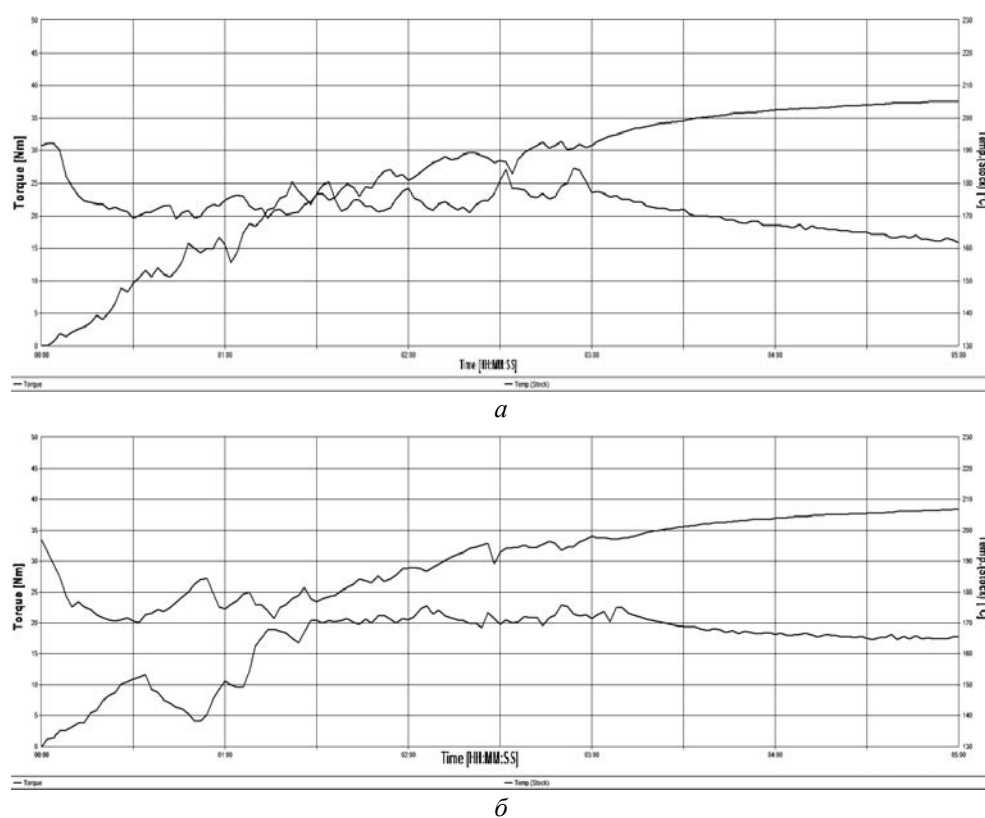


Рис. 1. Зависимости изменения крутящего момента (нижняя линия) и температуры (верхняя линия) образца композита на основе полипропилена и древесной муки от времени смешения компонентов без обработки (а) и с обработкой наполнителя полиамфолитом (б)

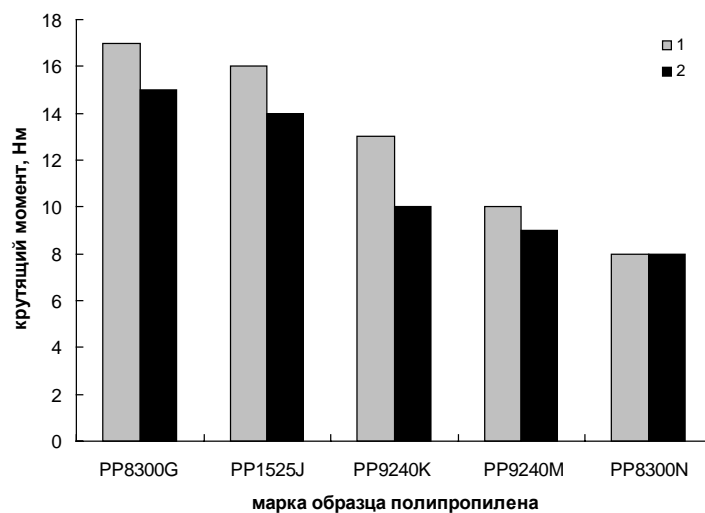


Рис. 2. Величины крутящего момента образцов композита на основе полипропилена различных марок и древесной муки марки 560 (1) и 180 (2). Содержание древесного наполнителя 70 мас. %

Марки полипропилена на диаграмме расположены в порядке снижения их молекулярной массы, то есть уменьшения вязкости (возрастания ПТР), что приводит к общему падению величин крутящего момента. Для марок полипропилена с большей вязкостью использование древесной муки марки 560 (с большим размером частиц) приводит к более высоким значениям крутящего момента. Для наименее вязкого образца полипропилена (марки PP8300N) переработка происходит легче, что проявляется в одинаковых низких значениях крутящего момента для обеих марок древесной муки.

Из полученных данных следует, что использование менее вязких марок полипропилена приводит к получению наполненных композитов с большими значениями ПТР. Различие в применении разных марок ДМ проявляется только для наиболее высоковязких марок ПП. Эти выводы согласуются с приведенными выше данными об изменении крутящего момента при получении композитов.

1.5. Определение ударной вязкости образцов полипропиленов и пластиков на их основе. На рис. 3 представлены зависимости ударной вязкости испытанных полимеров от температуры.

Как следует из полученных результатов, гомополимеры (PP1525J и PP1500J) и статистический сополимер (PP4345S) имеют близкие значения ударной вязкости при комнатной температуре. Выявленный характер изменения ударной вязкости образцов при понижении температуры позволил сделать вывод, что наименьшей морозостойкостью в этой группе обладает гомополимер PP1525J, наибольшей – сополимер PP4345S. Вторую группу образуют блок-сополимеры PP9240K, PP9240M, PP8300G и PP8300N. Последний демонстрирует при всех температурах значительно более низкие значения ударной вязкости по сравнению с остальными образцами в этой группе. Этот образец имеет и самое большое значение ПТР среди блок-сополимеров (табл. 1), то есть наименьшую молекулярную массу. Высокая ударная вязкость марок PP9240K и PP9240M со средними значениями ПТР (средней молекулярной массой) может быть обусловлена наличием значительной доли этиленовых фрагментов в составе этих сополимеров.

В табл. 3 приведены результаты определения величин показателя текучести расплава, ударной вязкости и температуры размягчения по Вика наполненных древесной мукой образцов композитов (нумерация образцов соответствует данным табл. 2).

Ударная вязкость композитов на основе одной марки ПП выше при использовании древесного наполнителя с меньшим размером частиц (ДМ марки 180). Использование более высокоударопрочных марок полимера приводит к более высоким значениям ударной вязкости и композита. Это указывает на определяющую роль свойства матрицы в ударной прочности наполненного композита.

Обработка 2 мас. % ПАФ-13А незначительно повышает ударную вязкость пластиков как при комнатной, так и при пониженной температурах. Увеличение содержания модификатора до 5 мас. % ухудшает прочностной показатель.

Ударная вязкость образцов композитов, практически не зависит от способа обработки ПАФ-13А – через гранулы полипропилена или древесную муку.

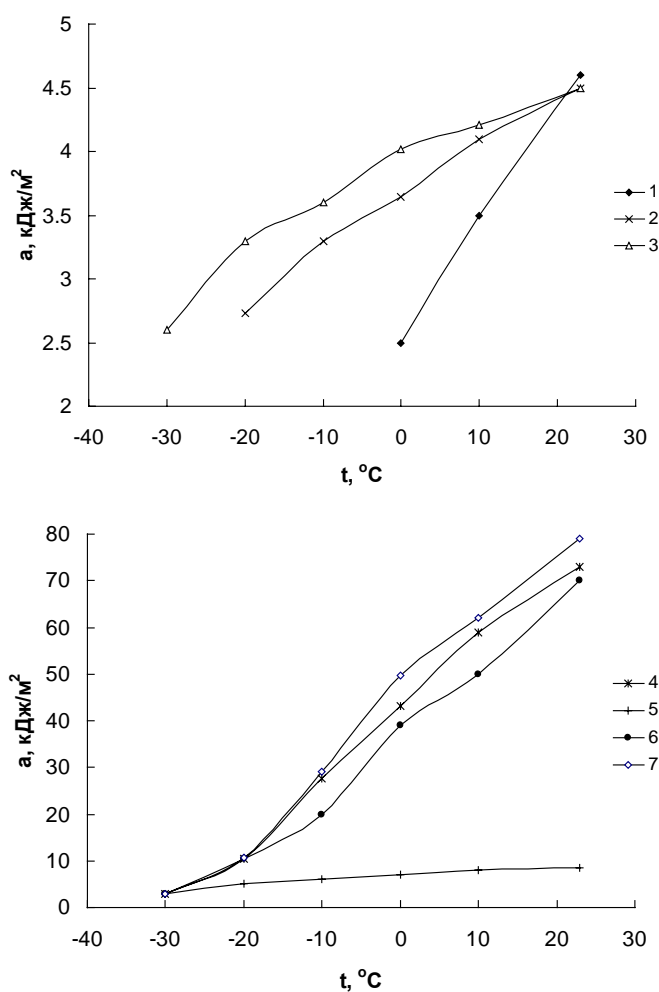


Рис. 3. Зависимости ударной вязкости a от температуры для образцов полипропиленов PP1525J (1), PP1500J (2), PP4345S (3), PP8300G (4), PP8300N (5), PP9240M (6), и PP9240K (7)

1.6. Определение температур стеклования, плавления, текучести и деформации композитных материалов на основе разных марок полипропилена при различных степенях наполнения. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты ТГ/ДСК/МС анализа для образцов полимерного композита на основе гомополимера PP1525J, наполненного древесной мукой марки 560, без использования компаундера (№ 13) и с введением 2 мас. % ПАФ-13А (№ 1).

Для всех изученных образцов было зафиксировано плавление полимерного компонента при температурах выше 150 °С. При температурах выше 210 °С наблюдалось их термическое разложение (для образца № 13 – при 212 °С, для № 1 – при 232 °С).

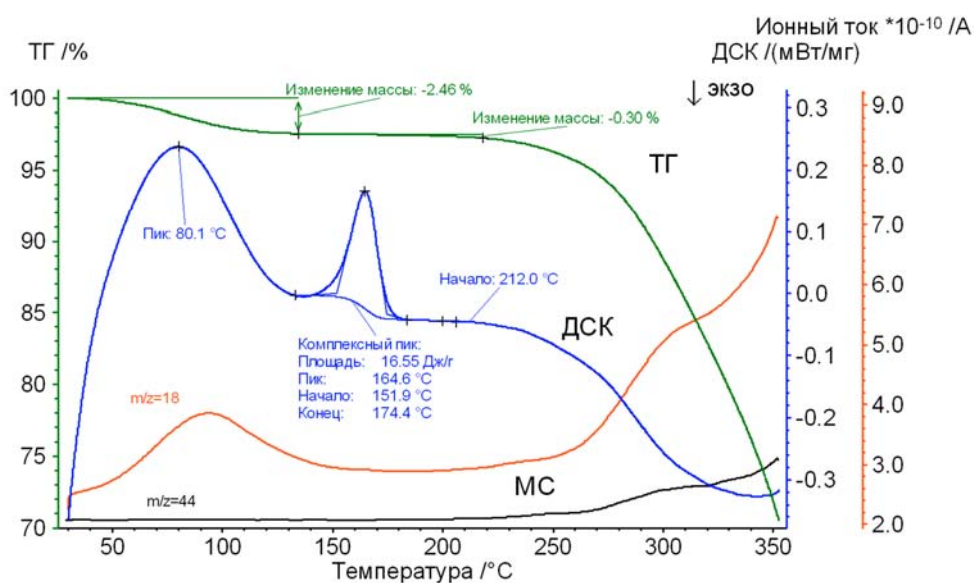
Был проведен ДСК и ДСК-термоанализ образцов исходных полипропиленов, древесной муки и всех полученных ДПК. В качестве примера на рис. 5 представлены полученные результаты для рассмотренных выше составов (№ 13 и 1).

Табл. 3

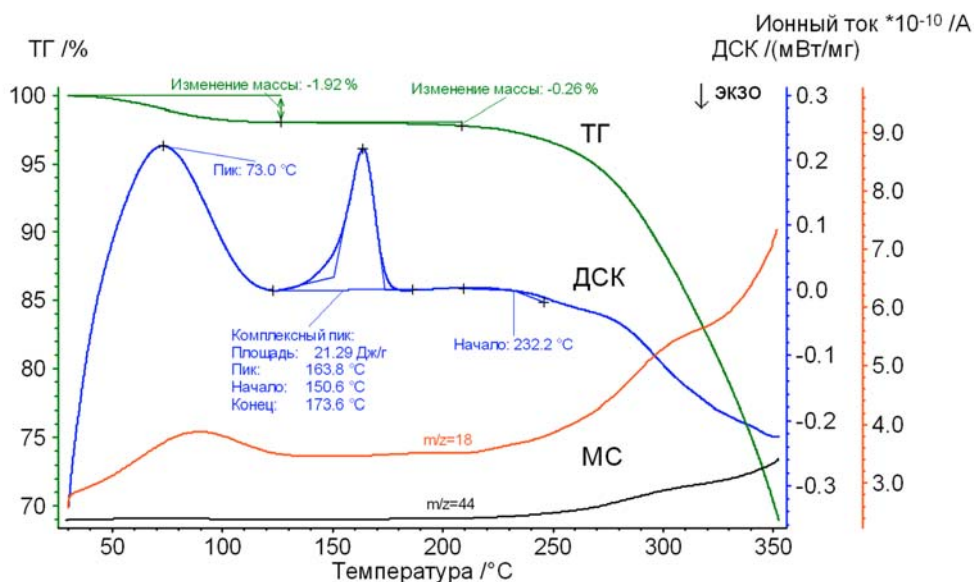
Значения показателя текучести расплава, ударной вязкости и температуры размягчения по Вика образцов ДПК

| № образца | ПТР при 2.16 кг/230 °С, г/10 мин | Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² | | Температура размягчения по Вика, °С |
|-----------|----------------------------------|---|--------|-------------------------------------|
| | | 23 °С | -20 °С | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 0.5 | 3.2 | – | 156 |
| 2 | 0.7 | 3.3 | – | 155 |
| 3 | 0.9 | 46 | 8.5 | 159 |
| 4 | 0.9 | 47 | 8.9 | 157 |
| 5 | 1.3 | 5.5 | 3.1 | 156 |
| 6 | 1.3 | 5.7 | 3.2 | 156 |
| 7 | 0.7 | 3.0 | – | 157 |
| 8 | 0.7 | 3.1 | – | 154 |
| 9 | 0.4 | 43 | 7.9 | 156 |
| 10 | 0.6 | 45 | 8.0 | 158 |
| 11 | 1.3 | 5.1 | 3.0 | 156 |
| 12 | 1.3 | 5.5 | 3.3 | 158 |
| 13 | 0.5 | 3.0 | – | 156 |
| 14 | 0.3 | 3.3 | – | 158 |
| 15 | 0.4 | 3.2 | – | 157 |
| 16 | 0.3 | 3.2 | – | 155 |
| 17 | 0.3 | 3.0 | – | 157 |
| 18 | 0.7 | 46 | 8.7 | 158 |
| 19 | 1.1 | 49 | 8.9 | 159 |
| 20 | 1.0 | 47 | 8.9 | 158 |
| 21 | 1.0 | 50 | 9.1 | 159 |
| 22 | 1.1 | 39 | 8.4 | 157 |
| 23 | 1.2 | 41 | 8.6 | 158 |
| 24 | 1.2 | 40 | 8.6 | 157 |
| 25 | 1.1 | 42 | 8.8 | 159 |
| 26 | 4.9 | 3.1 | – | 140 |
| 27 | 5.6 | 3.3 | – | 140 |
| 28 | 5.0 | 3.6 | – | 140 |
| 29 | 5.9 | 3.8 | – | 140 |
| 30 | 0.6 | 2.9 | – | 157 |
| 31 | 0.7 | 3.2 | – | 157 |
| 32 | 0.6 | 3.1 | – | 157 |
| 33 | 0.7 | 3.3 | – | 157 |
| 34 | 0.2 | 41 | 4.9 | 160 |
| 35 | 0.3 | 43 | 5.7 | 159 |
| 36 | 1.5 | 5.8 | 2.1 | 158 |
| 37 | 1.8 | 6.5 | 2.3 | 158 |

Температуры стеклования и плавления, а также изменения теплоемкости образцов при низкотемпературных переходах были рассчитаны с помощью программы Proteus Analysis, входящей в базовый пакет, поставляемый фирмой



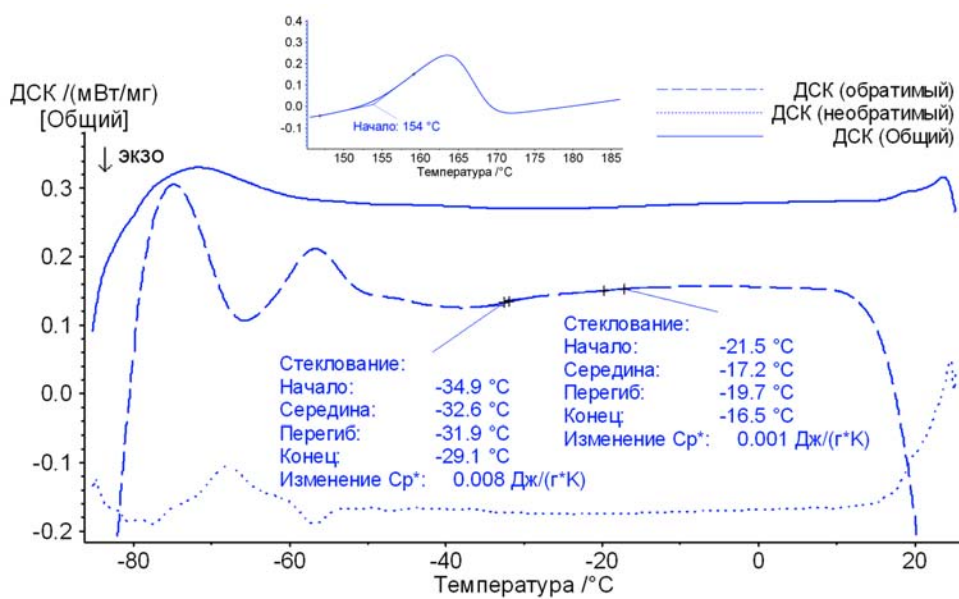
а



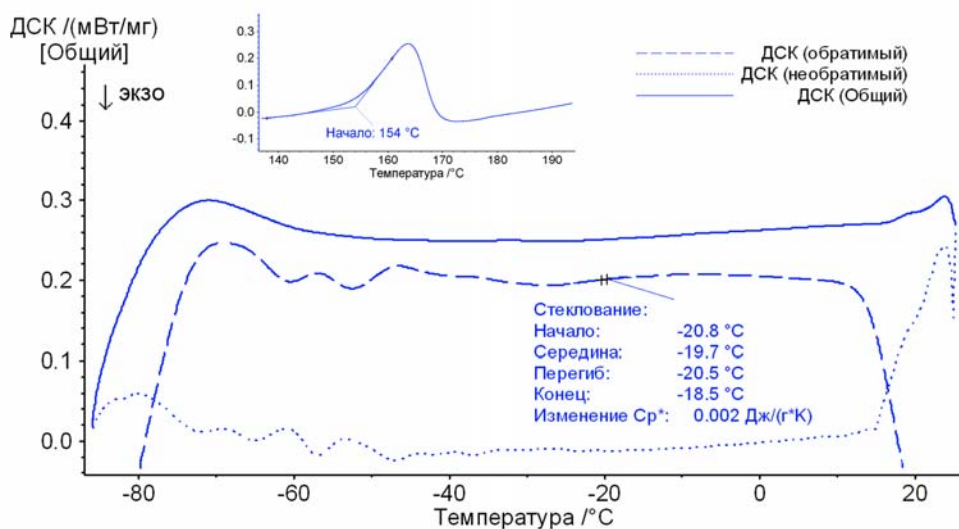
б

Рис. 4. ТГ, ДСК и МС кривые разложения образцов полимерных композитов № 13 (а) и № 1 (б), полученные с помощью совмещенного ТГ/ДСК анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch) и квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos в динамической атмосфере аргона 75 мл/мин при скорости нагрева 10 К/мин

Netzsch. Полученные данные, представленные в табл. 4, свидетельствуют об изменении температур стеклования всех изученных полимерных композитов по сравнению с исходными образцами полипропиленов.



а



б

Рис. 5. Результаты ДСК-ТМ анализа образцов полимерных композитов № 13 (а) и № 1 (б). Скорость нагрева 10 К/мин, скорость потока аргона 150 мл/мин, период модуляции 60 с, амплитуда модуляции 0.5 К. На вставке показан участок ДСК кривой с пиком, соответствующим процессу плавления образца

Следует отметить, что добавление амфолитного полимера ПАФ-13А в состав изученных полимерных композитов не приводит к существенному изменению температуры стеклования по сравнению с температурой стеклования образцов полимерных композитов, не содержащих амфолита.

Табл. 4

Результаты ДСК и ДСК-ТМ анализа в режиме температурной модуляции образцов полимерных композитов на основе полипропилена различных марок

| № обр. | T начала плавления, °С | Стеклование | | | | |
|--------|--------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|-------------------------|
| | | $T_{нач}$, °С | $T_{сер}$, °С | $T_{перег}$, °С | $T_{кон}$, °С | ΔC_p , Дж/(г·К) |
| 1 | 154 | -20.8 | -19.7 | -20.5 | -18.5 | 0.002 |
| 2 | 153 | -26.7 | -26.5 | -20.7 | -19.4 | 0.003 |
| 3 | 157 | -25.7 | -21.6 | -24.2 | -19.7 | 0.020 |
| 4 | 155 | -33.3 | -25.0 | -21.4 | -17.1 | 0.021 |
| 5 | 154 | -23.5 | -19.8 | -20.3 | -17.2 | 0.010 |
| | | -35.1 | -32.6 | -30.9 | -30.0 | 0.007 |
| 6 | 154 | -20.8 | -19.4 | -19.9 | -18.0 | 0.001 |
| | | -36.4 | -34.1 | -34.6 | -29.7 | 0.018 |
| 7 | 155 | -20.9 | -18.6 | -19.8 | -17.8 | 0.001 |
| | | -32.5 | -29.9 | -30.9 | -28.9 | 0.003 |
| 8 | 152 | -21.1 | -17.8 | -19.7 | -17.2 | 0.001 |
| | | -34.2 | -34.5 | -30.7 | -29.9 | 0.002 |
| 9 | 154 | -22.7 | -22.1 | -19.7 | -21.5 | 0.001 |
| 10 | 156 | -23.9 | -21.2 | -20.2 | -17.8 | 0.006 |
| 11 | 154 | -26.9 | -22.2 | -25.7 | -21.6 | 0.003 |
| 12 | 156 | -22.4 | -20.0 | -20.3 | -18.2 | 0.002 |
| | | -36.2 | -34.7 | -33.9 | -31.7 | 0.007 |
| 13 | 154 | -21.5 | -17.2 | -19.7 | -16.5 | 0.001 |
| | | -34.9 | -32.6 | -31.9 | -29.1 | 0.008 |
| 14 | 156 | -20.6 | -20.0 | -19.6 | -18.8 | 0.001 |
| | | -35.3 | -33.0 | -30.4 | -28.2 | 0.014 |
| 15 | 155 | -22.0 | -20.5 | -19.9 | -18.4 | 0.001 |
| | | -34.7 | -34.5 | -30.5 | -29.1 | 0.003 |
| 16 | 153 | -23.2 | -20.4 | -19.8 | -17.0 | 0.011 |
| 17 | 156 | -24.7 | -23.1 | -19.7 | -17.6 | 0.013 |
| 18 | 158.3 | -22.7 | -20.3 | -21.5 | -18.7 | 0.009 |
| | 113.6 | -40.4 | -37.7 | -39.5 | -37.6 | 0.005 |
| 19 | 158.1 | -22.7 | -20.6 | -20.3 | -17.9 | 0.009 |
| | 110.7 | -37.4 | -35.9 | -34.8 | -32.6 | 0.013 |
| 20 | 158.4 | -21.4 | -19.0 | -19.6 | -17.7 | 0.007 |
| | 109.2 | -40.6 | -36.0 | -35.0 | -32.3 | 0.018 |
| 21 | 158.1 | -22.2 | -20.8 | -19.6 | -17.3 | 0.007 |
| | 112.8 | -37.3 | -36.0 | -34.6 | -32.6 | 0.008 |
| 22 | 158.1 | -22.1 | -20.2 | -19.7 | -17.7 | 0.012 |
| | 112.7 | -36.1 | -32.2 | -34.7 | -31.6 | 0.004 |
| 23 | 158.1 | -25.6 | -23.7 | -22.3 | -21.8 | 0.001 |
| | 111.6 | -37.2 | -35.1 | -34.0 | -33.0 | 0.003 |
| 24 | 158.7 | -27.0 | -25.5 | -24.8 | -22.6 | 0.003 |
| | 112.3 | -36.9 | -36.2 | -34.2 | -32.5 | 0.003 |
| 25 | 158.3 | -21.8 | -18.7 | -19.7 | -16.3 | 0.005 |
| | 111.1 | -37.4 | -36.2 | -35.3 | -33.6 | 0.003 |
| 26 | 136.8 | -21.7 | -20.3 | -19.4 | -17.7 | 0.008 |
| | | -36.5 | -34.7 | -34.8 | -33.0 | 0.010 |
| | | -51.4 | -50.7 | -49.7 | -48.7 | 0.004 |

| | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 27 | 136.9 | -21.6 | -20.5 | -19.8 | -18.5 | 0.003 |
| | | -36.7 | -35.1 | -34.8 | -33.4 | 0.003 |
| | | -52.0 | -50.8 | -49.9 | -48.4 | 0.011 |
| 28 | 136.9 | -16.8 | -14.2 | -14.5 | -11.2 | 0.007 |
| | | -35.4 | -34.1 | -34.0 | -32.8 | 0.002 |
| | | -46.6 | -44.6 | -44.9 | -43.3 | 0.003 |
| 29 | 136.8 | -11.0 | -9.1 | -9.7 | -8.0 | 0.005 |
| | | -25.8 | -24.4 | -24.2 | -22.7 | 0.004 |
| | | -42.3 | -39.9 | -40.2 | -38.4 | 0.003 |
| | | -55.7 | -54.9 | -54.0 | -52.5 | 0.003 |
| 30 | 154.0 | -26.3 | -24.6 | -24.7 | -23.1 | 0.003 |
| | | -41.5 | -40.3 | -39.3 | -37.9 | 0.003 |
| | | -51.8 | -51.0 | -49.6 | -48.6 | 0.004 |
| 31 | 154.2 | -6.6 | -4.5 | -5.0 | -3.0 | 0.006 |
| | | -21.9 | -21.6 | -20.0 | -19.1 | 0.001 |
| | | -35.3 | -34.7 | -34.0 | -33.2 | -0.001 |
| | | -55.8 | -54.5 | -54.4 | -53.0 | -0.005 |
| 32 | 154.3 | -6.5 | -4.8 | -4.6 | -2.6 | 0.007 |
| | | -21.7 | -20.1 | -20.5 | -18.5 | 0.001 |
| | | -41.1 | -39.6 | -39.5 | -38.0 | 0.004 |
| | | -56.3 | -55.0 | -54.4 | -53.6 | 0.004 |
| 33 | 154.1 | -16.8 | -15.3 | -14.8 | -13.0 | 0.004 |
| | | -32.2 | -30.2 | -29.9 | -27.7 | 0.006 |
| | | -46.8 | -45.0 | -44.6 | -42.4 | 0.005 |
| 34 | 156.6 | -22.8 | -19.6 | -21.7 | -18.7 | 0.001 |
| | | -36.8 | -35.3 | -34.9 | -33.4 | 0.006 |
| | | -51.6 | -50.4 | -49.6 | -48.1 | 0.007 |
| 35 | 156.3 | -16.5 | -14.3 | -14.7 | -12.8 | 0.003 |
| | | -31.0 | -29.5 | -29.4 | -27.8 | 0.004 |
| | | -47.1 | -45.1 | -44.5 | -42.9 | 0.005 |
| 36 | 155.7 | -21.5 | -19.5 | -19.9 | -17.9 | 0.006 |
| | | -37.0 | -35.2 | -35.2 | -33.4 | 0.007 |
| | | -51.4 | -50.1 | -49.6 | -48.1 | 0.004 |
| 37 | 156.1 | -12.2 | -10.2 | -10.0 | -8.0 | 0.006 |
| | | -26.7 | -24.5 | -24.7 | -22.3 | 0.006 |
| | | -52.8 | -51.7 | -50.7 | -49.1 | 0.003 |

Заключение

Разработан способ получения древопластиков на основе полипропилена и древесной муки с высоким содержанием наполнителя (до 70 мас. %) с использованием полиамфолита ПАФ-13А в качестве совмещающего агента. Проведена оценка роли ММР и степени наполнения полимера на реологию, теплофизику и механику полученных композитов. Определены температуры стеклования, плавления, текучести и деструкции композитных материалов на основе разных марок полипропилена при различных степенях наполнения, полученные с применением дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме термомодуляции.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», ГК № 16.552.11.7008).

Summary

R.R. Amirov, L.M. Amirova, O.N. Bezzametnov, V.V. Gorbachuk. Development and Investigation of Wood Flour Filled Polypropylenes of Various Grades.

Compositions and filling procedures of wood-polymer composites based on various grades of polypropylene (as well as propylene/ethylene copolymers) and wood flour have been developed. Polyaminopolyphosphonic acid sodium salt has been used in a number of compositions as a compatibilizer. The compounding, drying and blending conditions have been optimized. The rheological, heat-transfer and mechanical properties of the obtained composites have been revealed.

Key words: polypropylene, wood flour, wood-polymer composite, polyaminopolyphosphonic acid sodium salt, rheological properties, heat-transfer properties, mechanical properties.

Литература

1. *Karian H.* Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. – N. Y.: Marcel Dekker, 2003. – 542 p.
2. *Клесов А.* Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2010. – 736 с.
3. *Kalia S., Kaith B.S., Kaur I.* Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites – A review // *Polym. Eng. Sci.* – 2009. – V. 49, No 7. – P. 1253–1272.
4. *Yang H.S., Qiao P., Wolcott M.P.* Fatigue characterization and reliability analysis of wood flour filled polypropylene composites // *Polym. Compos.* – 2010. – V. 31, No 4. – P. 553–560.
5. *Najafi S.K., Bahra A., Abdouss M.* Effect of oxidized polypropylene as a new compatibilizer on the water absorption and mechanical properties of wood flour–polypropylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V. 119, No 1. – P. 438–442.
6. *Aminullah A., Mustafa S.J.S., Azlan M.R.N., Hafizi N.M., Ishak Z.A.M., Rozman H.D.* Effect of filler composition and incorporation of additives on the mechanical properties of polypropylene composites with high loading lignocellulosic materials // *J. Reinf. Plast. Comp.* – 2010. – V. 29, No 20. – P. 3115–3124.
7. *Bettini S.H.P., Bonse B.C., Melo E.A., Muñoz P.A.R.* Effect of sawdust surface treatment and compatibilizer addition on mechanical behavior, morphology, and moisture uptake of polypropylene/sawdust composites // *Polym. Eng. Sci.* – 2010. – V. 50, No 5. – P. 978–985.
8. *de la Orden M.U., Sánchez C.G., Quesada M.G., Urreaga J.M.* Novel polypropylene–cellulose composites using polyethylenimine as coupling agent // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2007. – V. 38, No 9. – P. 2005–2012.
9. *de la Orden M.U., Sánchez C.G., Quesada M.G., Urreaga J.M.* Effect of different coupling agents on the browning of cellulose–polypropylene composites during melt processing // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2010. – V. 95, No 2. – P. 201–206.
10. *Qiu W., Endo T., Hirotsu T.* Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight // *Eur. Polym. J.* – 2006. – V. 42, No 5. – P. 1059–1068.

Поступила в редакцию
09.04.12

Амиров Рустэм Рафаэльевич – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *ramirov@ksu.ru*

Амирова Лилия Миннихмедовна – доктор химических наук, профессор кафедры производства летательных аппаратов Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ).

Безаметнов Олег Николаевич – магистрант кафедры производства летательных аппаратов Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ).

Горбачук Валерий Виленович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Valery.Gorbachuk@ksu.ru*