

Влияние агрессивных сред на механические свойства древесно-полимерных композитов

Influence of aggressive media on mechanical properties of wood-polymer composites

Т.В. ЖДАНОВА¹, Е.М. ЧАЙКА¹, Т.А. МАЦЕЕВИЧ¹, Е.С. АФАНАСЬЕВ², А.А. АСКАДСКИЙ^{1,2}

T.V. ZHDANOVA¹, E.M. CHAIKA², T.A. MATSEEVICH¹, E.S. AFANASIEV², A.A. ASKADSKII^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGUSU)

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow
andrey@ineos.ac.ru

Проведены измерения механических свойств двух образцов террасных досок после экспозиции в дождевой и хлорированной воде, во льду и в смеси бензина с водой в разных концентрациях от 1 до 7%. Для измерений использовали образцы, состоящие из 60% древесной муки, 30% поливинилхлорида и 10% добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабилизаторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляло 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляло 24%, а содержание древесины – 36%. В результате измерений после экспозиции в течение 150 суток обнаружено, что удельная ударная вязкость увеличивается на 120%, прочность при изгибе снижается на 60%, а твердость по Шору Д уменьшается максимум на 10%. Следовательно, террасные доски могут уверенно эксплуатироваться длительное время, поскольку ряд свойств почти не меняется, даже возрастает, а некоторое снижение прочности остается в пределах допустимых значений.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, террасные доски, удельная ударная вязкость, прочность при изгибе, твердость по Шору Д, влияние агрессивных сред

Mechanical properties of two samples of decking boards were measured after exposure in rain and chlorinated water, in ice, and in a mixture of gasoline and water in different concentrations from 1 to 7%. Samples consisting of 60% wood flour, 30% polyvinyl chloride and 10% additives were used for measurements. Additives are flame retardants, stabilizers, modifiers and dyes. The mineral filler CaCO₃ was used as modifiers. For sample №1, the CaCO₃ content was 42% and the wood content was 18%. For sample №2, the CaCO₃ content was 24% and the wood content was 36%. As a result of measurements after exposure for 150 days, it was found that the specific impact strength increases by 120%, the bending strength decreases by 60%, and the Shore D hardness decreases by a maximum of 10%. Consequently, decking boards can be confidently used for a long time, since a number of properties almost do not change, but even increase, and some decrease in strength remains within acceptable values.

Keywords: wood-polymer composites, decking boards, specific impact strength, bending strength, Shore D hardness, influence of aggressive media

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-16-20

В настоящее время большое распространение получили древесно-полимерные композиты (ДПК), которые производятся на основе смесей поливинилхлорида (ПВХ) и древесной муки [1–11]. К таким композитам относятся террасные доски, сайдинг, декоративные ограждения, заборные системы, ступени, универсальные профили, разные аксессуары и комплектующие. Такие композиты обладают хорошими механическими свойствами, устойчивы к климатическим воздействиям и агрессивным жидкостям. Все это важно для строительных материалов, эксплуатируемых в наружных условиях окружающей среды. В литературе имеются довольно ограниченные сведения по производству изделий из древесно-полимерных композитов, а также о зависимости их физико-механических свойств от состава полимерной матрицы [3–11]. В этих работах рассматриваются разные древесно-полимерные композиты и их свойства, такие как предельные механические и реологические свойства. Существует небольшой цикл работ [1–2, 12], посвященный исследованию ДПК на основе ПВХ, который является одним из основных матричных полимеров, используемых при производстве изделий такого рода. Актуальная задача при создании и исследовании таких материалов заключается в возможности осуществлять прогноз механических свойств на основе длительных испытаний этих материалов в различных агрессивных средах. В данной статье проведены следующие испытания:

- 1) воздействие дождевой воды;
- 2) воздействие хлорированной воды с разным содержанием хлора;
- 3) воздействие снега и ледяных образований;

4) воздействие бензиновой смеси с водой при разном содержании бензина.

Проведен анализ изменения следующих физико-механических свойств в результате таких воздействий:

- прочность при сжатии и изгибе;
- модуль упругости;
- удельная ударная вязкость
- твердость.

В качестве объектов исследования использовались образцы №№ 1 и 2. Все образцы состоят из древесной муки, ПВХ и добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабилизаторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляет 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляет 24%, а содержание древесины – 36%.

Образцы материалов из ДПК выдерживались в наиболее популярных средах и условиях эксплуатации: в зимних условиях (материал подвергался замораживанию при -20°C и оттаиванию при комнатной температуре); в хлорированной воде, взятой из классического бассейна; в агрессивной среде (смесь бензина и нефраса) для случая использования материала ДПК в устройстве настила в гаражах или автосервисах.

Исследование удельной ударной вязкости проводилось в соответствии с ГОСТ 4647-2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи (с Поправкой)». Настоящий стандарт

распространяется на пластмассы и устанавливает метод определения ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом и без надреза. Определение прочности при изгибе проводилось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб (с Поправками)». Измерения проводились на приборе «Динстат» консольным методом. Размеры образцов 10×15×3,5 мм.

Твердость материалов определялась в соответствии со стандартом «Твердость по Шору ISO 868 (DIN 53505, ASTM D2240)». Кривые сжатия с последующей оценкой модуля упругости и прочности проводили на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова-Регеля [13–14], модифицированного нами с целью компьютерного задания скорости деформации, построения кривых сжатия, расчета модуля упругости, задания температуры испытаний [15].

Поверхность образцов исследовали при помощи оптического микроскопа «Альтами MET 5C» в отражённом свете по методу светлого поля. Использовали штатные планхроматические объективы для светлого поля на бесконечность (Infinity Color Corrected System): PL L 5X/0.12 ∞/– (р.р. 26,10 мм); PL L 10X/0.25 ∞/0 (р.р. 20,20 мм); PL L 20X/0.40 ∞/0 (р.р. 8,80 мм); PL L 40X/0.60 ∞/0 (р.р. 3,98 мм); PL L 100X/0.85 ∞/0 (р.р. 0,40 мм). Обработку микрофотографий проводили при помощи стандартного программного обеспечения Altami Studio.

Длительность воздействия агрессивных сред достигала 150 суток. В результате испытаний были получены следующие результаты. На рис. 1 показана зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1. Образец 1 содержал 30% поливинилхлорида (ПВХ), 18% древесной муки и 42% CaCO₃. Удельная ударная вязкость исходного образца (до помещения в агрессивную среду) составляла ~3,0 кг·см/см².

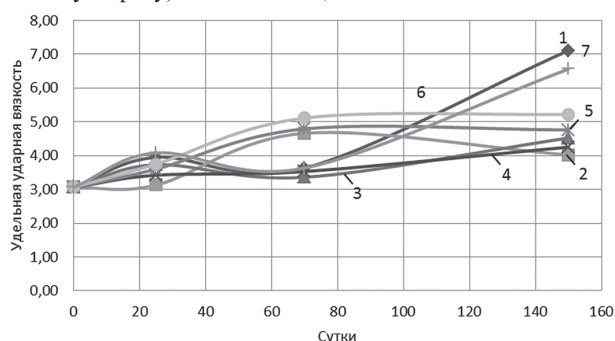


Рис. 1. Зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

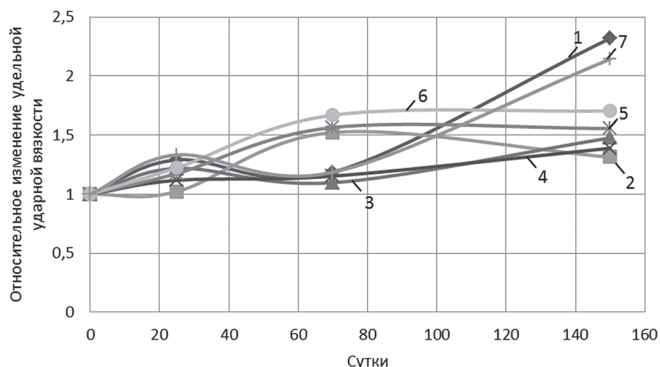


Рис. 2. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

На рисунке 2 показано относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 1. Хорошо видно, что удельная ударная вязкость возрастает со временем выдержки во всех агрессивных средах. Это можно объяснить пластифицирующим действием воды на древесину (вода содержится во всех агрессивных средах). Максимальное возрастание удельной ударной вязкости достигает 120%.

На рис. 3 показана зависимость прочности на изгиб от длительности выдержки для образца 1, а на рис. 4 – относительное изменение прочности на изгиб от длительности выдержки для того же образца.

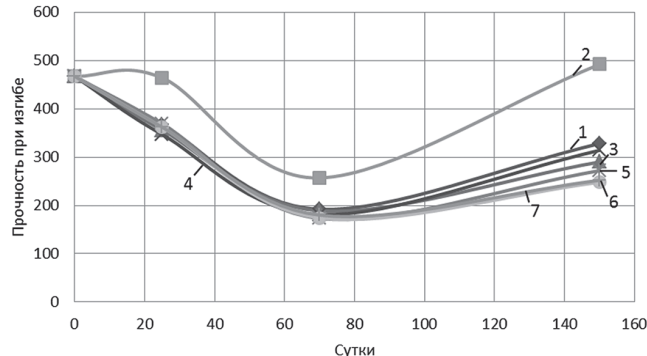


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

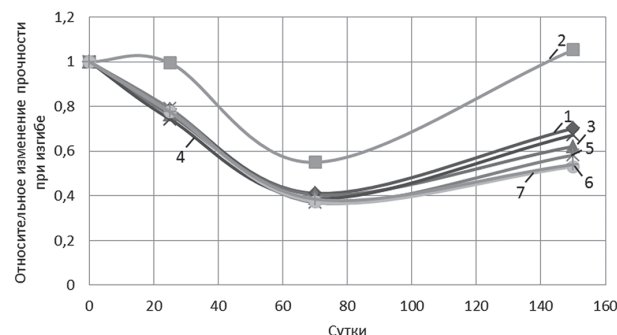


Рис. 4. Относительные изменения прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Твердость по Шору показана на рис. 5, а относительное изменение твердости по Шору – на рис. 6.

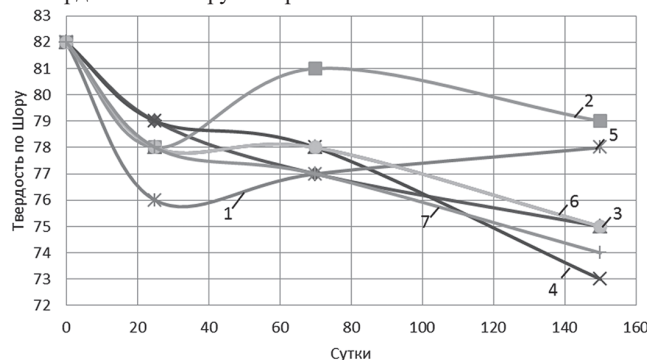


Рис. 5. Зависимости твердости по Шору от длительности выдержки образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

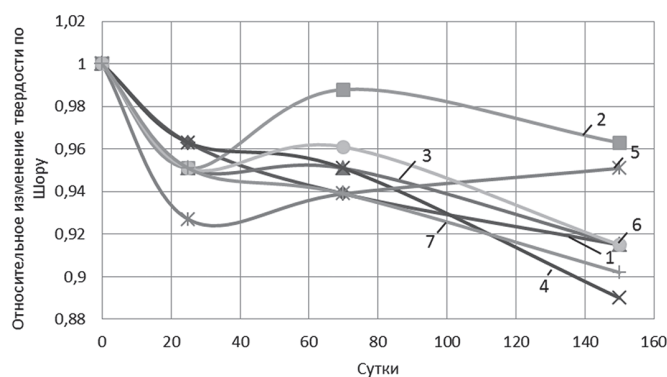


Рис. 6. Относительные изменения твердости по Шору от длительности выдержки для образца 1 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Твердость по Шору для образцов, экспонированных в агрессивных средах, всегда ниже этой величины, характерной для исходного образца. Но в целом изменения твердости незначительны, что также хорошо видно из рис. 6. Следует напомнить, что образец №1 содержит достаточно большое содержание минерального наполнителя в виде CaCO_3 .

Теперь перейдем к рассмотрению свойств образца №2. Этот образец содержал 30% ПВХ, 24% CaCO_3 и 36% древесины. Следовательно, содержание минерального наполнителя в образце 2 существенно ниже, чем в образце 1. Зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 2 показана на рис. 7. Видно, что, как и для образца №1, удельная ударная вязкость превышает эту величину для исходного образца, который не подвергался экспонированию в агрессивных средах. Это наглядно видно из рис. 8, который показывает относительные изменения. Максимальная величина относительного изменения достигает 100%.

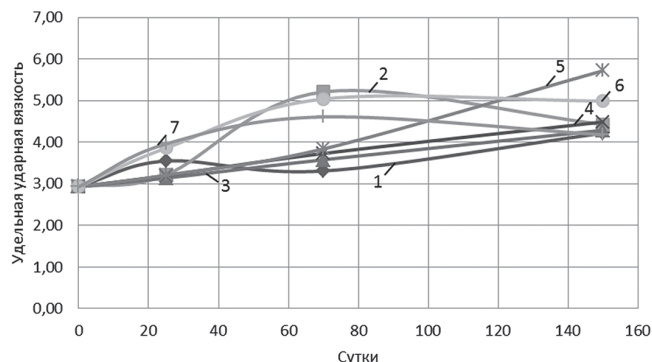


Рис. 7. Зависимость удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

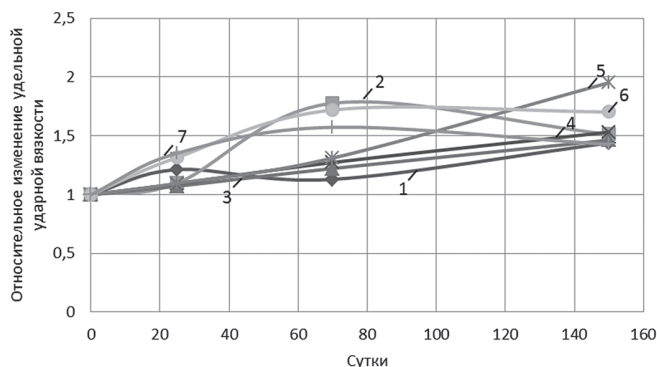


Рис. 8. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Прочность при изгибе образца 2 после длительной выдержки в разных агрессивных средах показана на рис. 9, а относительные изменения – на рис. 10.

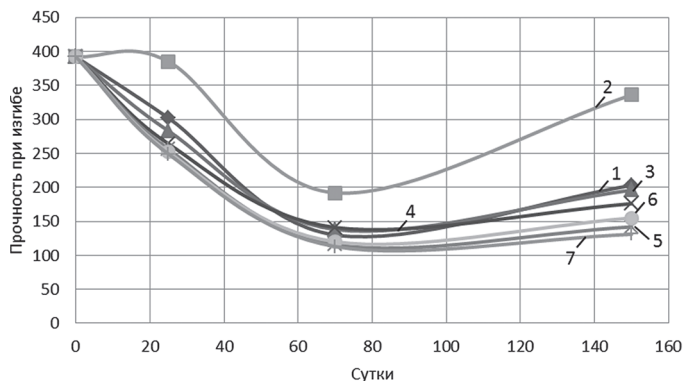


Рис. 9. Зависимость прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

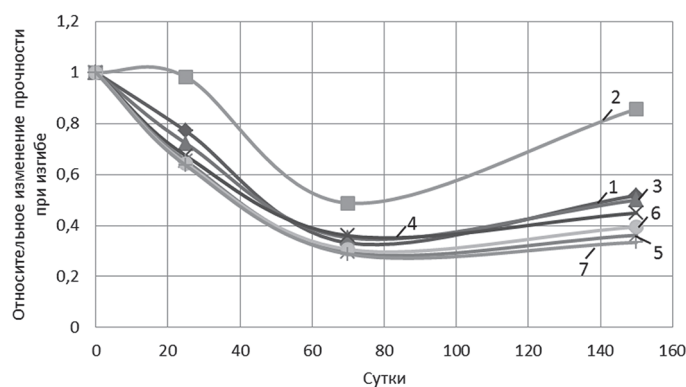


Рис. 10. Относительные изменения прочности при изгибе от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Из этих рисунков видно, что прочность при изгибе образца 2 также снижается при экспонировании в этих средах. Поскольку размеры образца остаются постоянными, момент инерции также остается постоянным, и прочность при изгибе может меняться только за счет уменьшения модуля упругости. Проведенные в работе эксперименты показали, что модуль упругости образца 1 уменьшается от 2000 МПа до 780 МПа после выдержки в течение 150 суток в воде, до 1440 МПа после выдержки во льду, до 710 МПа после выдержки в хлорированной воде, до 500 МПа после выдержки в смеси 7% бензина с водой. Модуль упругости образца 2 уменьшается от 2000 МПа до 370 МПа после выдержки в течение 150 суток в воде, до 1220 МПа после выдержки во льду, до 360 МПа после выдержки в хлорированной воде, до 160 МПа после выдержки в смеси 7% бензина с водой.

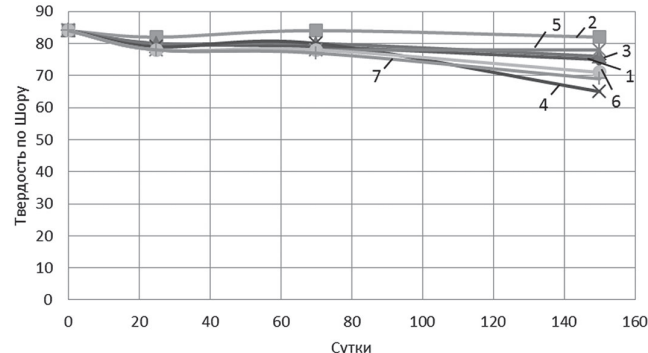


Рис. 11. Зависимости твердости по Шору от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

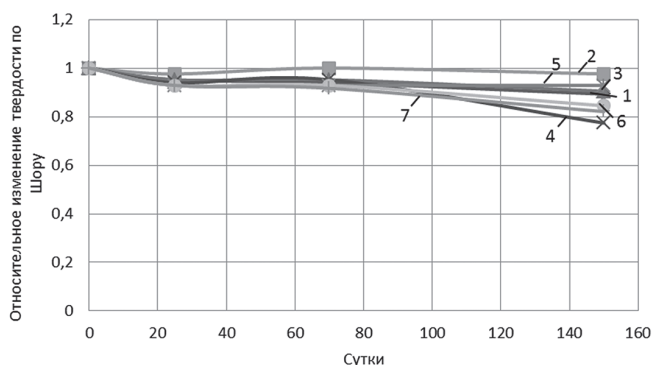


Рис. 12. Относительные изменения твердости по Шору от длительности выдержки для образца 2 в разных средах: 1 – вода, 2 – лед, 3 – хлорированная вода; 4 – смесь бензина с водой 1%; 5 – смесь бензина с водой 3%; 6 – смесь бензина с водой – 5%; 7 – смесь бензина с водой – 7%.

Из рисунков 1–12 видно, что при действии всех агрессивных сред, содержащих воду, в течение 150 суток для всех образцов наблюдается увеличение удельной ударной вязкости. Это связывается не только с пластифицирующим действием воды, но и с изменением структуры материала. На рис. 13 показана структура исходного образца № 1, а на рис. 14 – структура того же образца, выдержанного в воде в течение 150 суток.

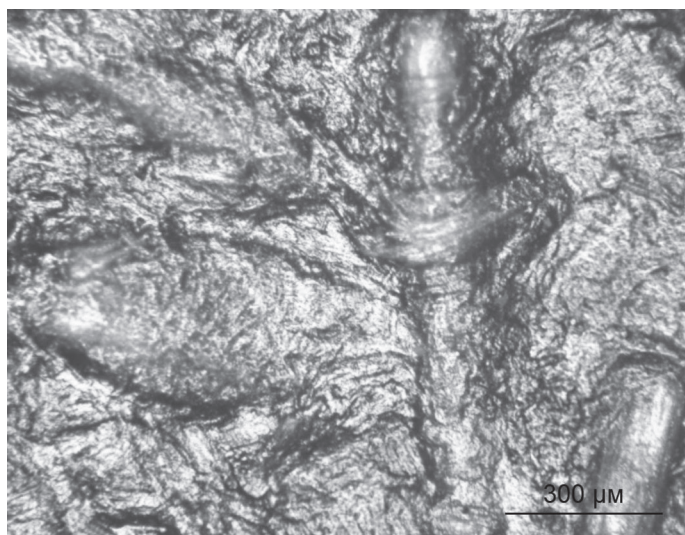


Рис. 13. Микрофотография исходного образца 1.

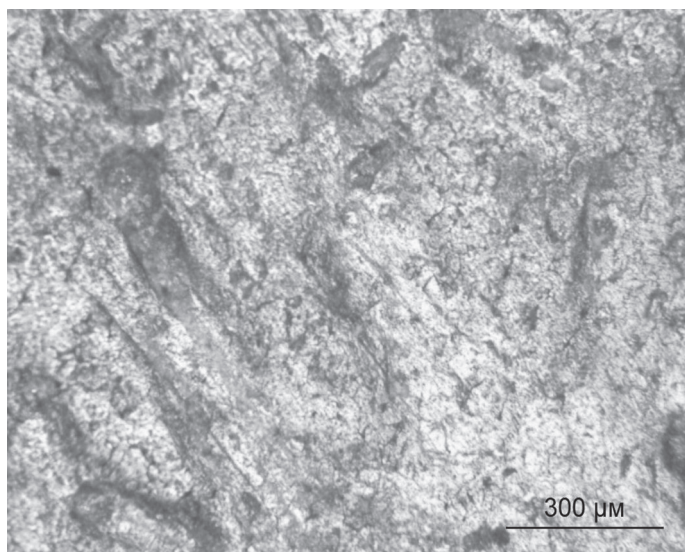


Рис. 14. Микрофотография образца 1 после выдержки в воде в течение 150 суток.

Видно, что структура исходного образца весьма неоднородная, в ней четко проявляются частицы компонентов (волокон древесной муки), входящих в состав композиции. Структура того же образца, выдержанного в воде в течение 150 суток, более однородная, границы компонентов композиции более размыты, что связано, по-видимому, с взаимодиффузией по границам частиц. В результате удельная ударная вязкость возрастает и существенно превышает величину, характерную для исходного образца. В то же время прочность при изгибе снижается для материала, экспонированного длительное время во всех агрессивных средах, содержащих воду. Это связано с пластифицирующим действием воды и снижением модуля упругости.

Для лучшего выявления отличий в свойствах образцов 1 и 2 после выдержки их в агрессивных средах приведен ряд графиков относительных изменений (рис. 15–22).

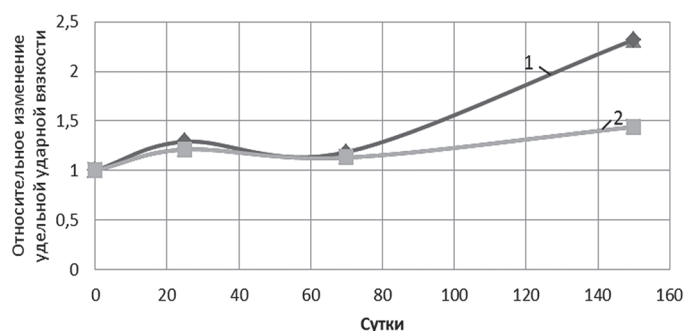


Рис. 15. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в воде образцов 1 и 2.

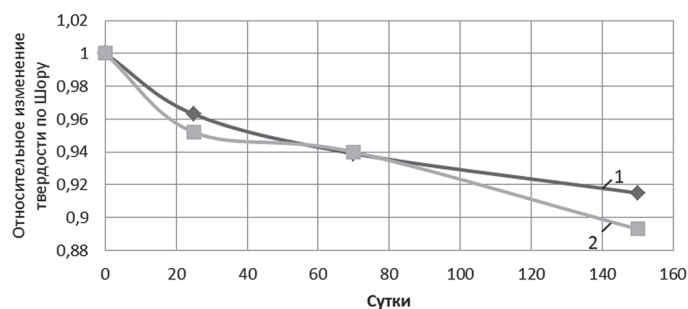


Рис. 16. Относительное изменение твердости по Шору от длительности выдержки в воде образцов 1 и 2.

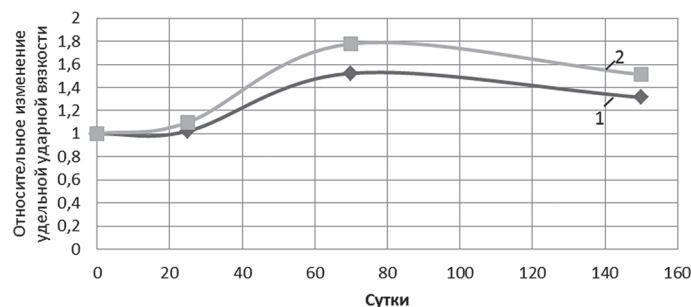


Рис. 17. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки во льду образцов 1 и 2.

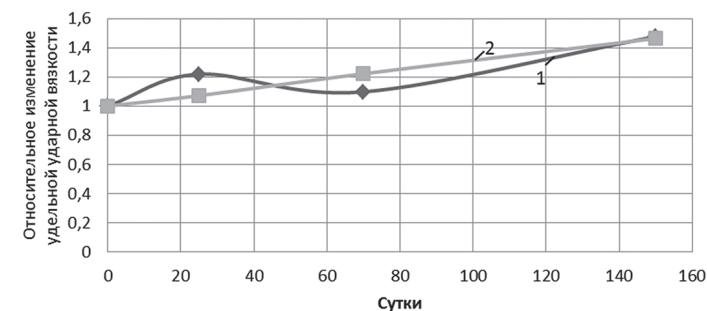


Рис. 18. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в хлорированной воде образцов 1 и 2.

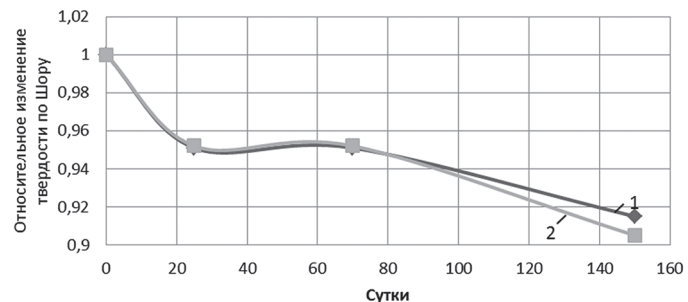


Рис. 19. Относительное изменение твердости по Шору от длительности выдержки в хлорированной воде образцов 1 и 2.

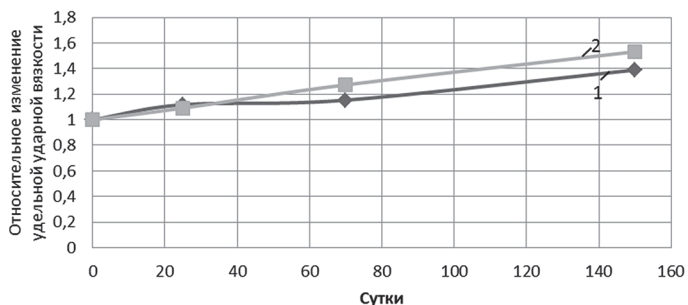


Рис. 20. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в смеси бензина с водой (концентрация бензина 1%) образцов 1 и 2.

Относительные изменения в большинстве случаев для образца №1 несколько выше, чем для образца №2. Это связано с тем, что в образце №1 содержится большее количество минерального наполнителя, и происходящие изменения в структуре проявляются более отчетливо. Нами получены сотни микрофотографий, подтверждающих это заключение.

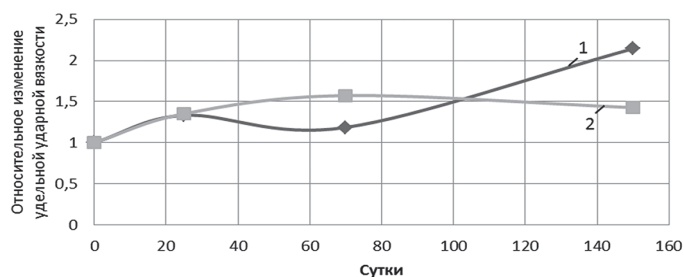


Рис. 21. Относительное изменение удельной ударной вязкости от длительности выдержки в смеси бензина с водой (концентрация бензина 7 %) образцов 1 и 2.

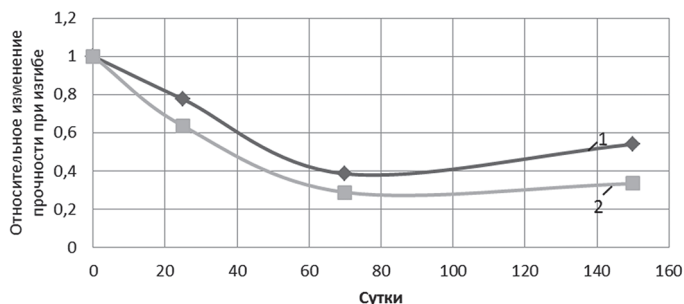


Рис. 22. Относительное изменение прочности при изгибе от длительности выдержки в смеси бензина с водой (концентрация бензина 7%) образцов 1 и 2.

В целом проведенная работа показала, что введение минерального наполнителя в древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида практически не снижает их эксплуатационные свойства и позволяет успешно их использовать для проведения строительных работ. При этом удельная ударная вязкость повышается, прочность при изгибе снижается, но остается в пределах допустимых значений, а твердость по Шору почти не меняется.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект «Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз» №FSWG-2020-0007 и тема Госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

Литература

1. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // Пластические массы. 2017. № 9–10. С. 56–61.
2. Мацевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // Строительство: наука и образование. 2017. Т. 7. Выпуск 3(24). С. 48–59.

3. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратьев В.А. Производство изделий из ДПК // Деловой журнал по деревообработке. 2008. № 4. С. 88–94.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древеснополимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. С. 26. Режим доступа: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363>.
5. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты /пер. с англ. А. Чмеля. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
6. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
7. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р.Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 608 с.
8. KICKELBICK G. Introduction to hybrid materials // Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / G. Kickelbick (ed.). Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 498 p.
9. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями : дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2007. 369 с.
10. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles // International Journal of Applied Mechanics and Engineering. 2007. Vol. 12. No. 2. Pp. 527–536.
11. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе нано-модифицированной древесной муки : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 159 с.
12. Askadskii A., Matseevich T., Askadskii Al., Moroz P., Romanova E. Structure and Properties of Wood-Polymer Composites (WPC). Cambridge Scholars Publishing, Cambridge, 2019, 223 p.
13. Регель В.Р., Бережкова Г.В., Дубов Г.А., Заводская лаборатория, 1959. Т.25, № 1, 101–103.
14. Дубов Г.А., Регель В.Р. Журнал технической физики, 1955. Т. 25, № 12, 2542–2546.
15. Аскадский А.А., Мацевич Т.А., Попова М.Н. Вторичные полимерные материалы. Механические и барьерные свойства, пластификация, смеси и нанокompозиты. М.: Изд-во АСВ, 2017, 490 с.