

М. М. Ревяко, А. М. Олехнович

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КДП НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Измельченная древесина широко используется в производстве различных изделий и материалов [1, 2, 3].

Нами разработана технология получения термопластов с использованием древесной муки и древесных опилок на основе полиэтилена [4].

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные исследований электрических и физико-механических свойств полученных термопластов.

Для исследований были выбраны: полиэтилен марки III ПЭ 0/020-Т (МРТУ 6-05-1085-67), древесная мука № 100 (ГОСТ 911-72), древесные опилки фракции не более 2 мм. Композиции приготавливались смешением в соответствующих пропорциях полиэтилена с наполнителем (предварительно наполнитель высушивали до постоянного веса) в лабораторном экструдере с диаметром червяка 0 мм, отношением длины к его диаметру 30 : 1, при скорости вращения 75—80 об/мин. В зависимости от состава композиций температура по зонам экструдера и головки поддерживалась в пределах 160—180°C. Образцы необходимых размеров и форм получались методом под давлением при температуре 155—175°C и времени выдержки 4—7 сек. Содержание наполнителей варьировали от 5 до 10 вес. %.

Кондиционирование образцов осуществлялось длительным выдерживанием их при нормально-контролируемых условиях. Электрические и механические характеристики: удельное объемное  $\rho_V$  и удельное поверхностное  $\rho_S$  сопротивления, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\delta$ , электрическая прочность  $E_{пр}$ , предел прочности при разрыве  $\sigma$ , модуль упругости, твердость и относительное удлинение измерялись при комнатных условиях согласно стандартным методам. Кроме того,  $\rho_V$  и  $\rho_S$  измерялись на увлажненных образцах.

При электрических измерениях (за исключением  $E_{пр}$ ) использовались фольговые алюминиевые электроды, притертые к поверхности образцов с помощью тонкого слоя конденсаторного вазелина.

Объемное  $R_V$  и поверхностное  $R_S$  сопротивления измерялись на тераомметре типа Ф-57 при напряжении 1200 в [5]. Зависи-

ность удельного объемного сопротивления исследуемых термопластов от содержания наполнителя приведена на рис. 1, а. Графики показывают, что по мере увеличения содержания и древесной муки, и опилок в композициях  $\rho_v$  изменяется аналогично: в области содержания от 5 до 20% оно резко уменьшается, в области же от 20 до 50%  $\rho_v$  уменьшается незначительно и практически линейно. Обращает на себя внимание тот факт, что удельное объемное сопротивление композиций с древесной мукой выше, чем композиций с древесными опилками. Это различие возрастает с ростом содержания наполнителей и при 50% их достигает почти целого порядка ( $1,6 \cdot 10^{16}$  ом·см и  $1,9 \cdot 10^{15}$  ом·см).

Нами установлено, что влажность незначительно влияет на удельное объемное сопротивление полученных композиций. Так, после выдерживания образцов в атмосфере насыщающих паров воды в течение 80 суток при комнатной температуре их удельное сопротивление изменилось от  $3,2 \cdot 10^{16}$  ом·см до  $1,9 \cdot 10^{16}$  ом·см для композиции с 15%-ным содержанием муки и от  $1,8 \cdot 10^{16}$  ом·см до  $1,6 \cdot 10^{16}$  ом·см для композиции с таким же содержанием опилок.

Известно [6, 7], что древесина в абсолютно сухом состоянии является хорошим диэлектриком, ее удельное сопротивление  $\rho_v \geq 1,6 \cdot 10^{14}$  ом·см в зависимости от породы и от структурного среза. Однако увеличение количества гигроскопической влаги в древесине до 20% уменьшает удельное сопротивление более чем в  $10^6$  раз [6,8].

Удельное поверхностное сопротивление композиций практически не зависит от содержания наполнителя, но, как и  $\rho_v$ , зависит от степени дисперсности его: для композиций с древесной мукой  $\rho_s$  составляет  $5 \cdot 10^{17}$ — $1,3 \cdot 10^{17}$  ом; для композиции с опилками  $5 \cdot 10^{16}$ — $1,6 \cdot 10^{16}$  ом. Увлажнение в большой степени сказывается на  $\rho_s$ ; после 80 суток выдержки образцов с 15%-ным содержанием наполнителя в атмосфере насыщающих паров воды оно снизилось примерно на два порядка. Незначительное изменение удельного объемного и удельного поверхностного сопротивления полученных материалов под действием влажности объясняется, по нашему мнению, наличием полиэтиленовой пленки, которая образуется на поверхности образцов в процессе их изготовления.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла потерь  $\text{tg } \delta$

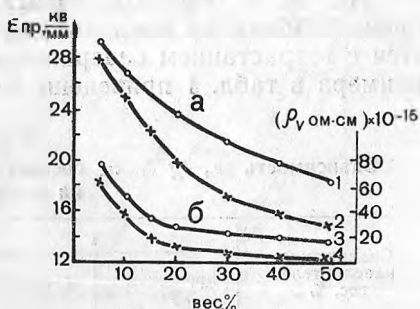


Рис. 1. а — Зависимость электрической прочности от содержания древесной муки (1) и древесных опилок (2) в полиэтилене; б — Зависимость удельного объемного сопротивления от содержания древесной муки (3) и древесных опилок (4) в полиэтилене.

на промышленной частоте измерялись с помощью моста P525 при напряжении 3000 в, а на высоких частотах в диапазоне 0,05–26 Мгц — с помощью куметра типа Е9-4.

Анализ полученных данных показывает, что диэлектрическая проницаемость на всем исследуемом диапазоне частот увеличивается с возрастанием содержания наполнителей в полиэтилене. Для примера в табл. 1 приведены значения  $\epsilon$  на частоте 1,5 Мгц в зави-

Таблица 1

Зависимость  $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  от состава композиций древесина — полиэтилен на частоте 1,5 Мгц

Содержание наполнителя, вес. %	$\epsilon$		$\operatorname{tg} \delta$	
	древесная мука	древесные опилки	древесная мука	древесные опилки
5	2,32	2,33	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
10	2,36	2,37	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
15	2,40	2,42	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
20	2,43	2,50	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
30	2,55	2,59	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
40	2,65	2,73	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
50	2,78	3,05	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

симости от содержания древесины в композициях. При максимальном содержании древесных опилок в полиэтилене его диэлектрическая проницаемость приближается по своему значению к значению диэлектрической проницаемости прессованных опилок [9], для полиэтилена, наполненного древесной мукой,  $\epsilon$  несколько ниже. Таким образом, увеличение диэлектрической проницаемости композиций с ростом содержания древесины в них объясняется большим значением  $\epsilon$  для древесины (в виде опилок и муки), чем для полиэтилена н. п. (2,28). Для исследуемых композиций, как и для натуральной древесины и целлюлозы [9, 10, 11, 12], обнаруживается дисперсия диэлектрической проницаемости, незначительно выраженная на краю указанного диапазона частот. Как установлено, диэлектрическая проницаемость полиэтилена, вплоть до  $10^{10}$  гц, не зависит от частоты поля [1, 13].

С увеличением содержания древесной муки и древесных опилок в композициях тангенс угла диэлектрических потерь на всех частотах диапазона возрастает, причем в первом случае он несколько выше, чем в другом. Для численного сопоставления в табл. 1 приводятся значения  $\operatorname{tg} \delta$  на частоте 1,5 Мгц в зависимости

от содержания наполнителей. На рис. 2 приведена зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты электрического поля и содержания наполнителей в полиэтилене. Из графиков видно, что с увеличением частоты  $\operatorname{tg} \delta$  возрастает, достигая на конце диапазона (26 Мгц) наибольших

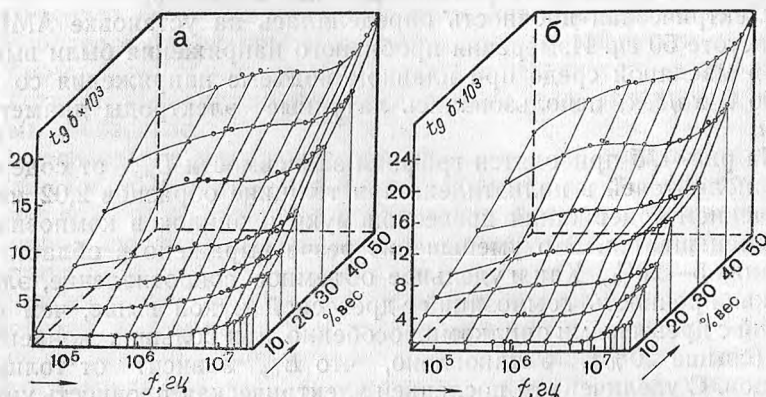


Рис. 2. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты электрического поля и содержания: а — древесной муки, б — древесных опилок в полиэтилене.

значений для всех композиций. Это возрастание выражено сильнее для композиций, содержащих большее количество наполнителя. Ход графиков  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(f)$  для исследуемых термопластов практически не зависит от дисперсности наполнителя. При частоте 50 гц тангенс угла потерь при максимальном содержании древесины в полиэтилене приближается по своему значению к  $\operatorname{tg} \delta$  натуральной древесины абсолютно сухого состояния [11, 12].

При малых содержаниях древесины в композициях (5, 10%) частотная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  аналогична этой зависимости для чистого полиэтилена н. п., для которого при частоте  $4,7 \cdot 10^8$  гц наблюдается пологий максимум [13]. При больших содержаниях древесины в композициях (30÷50%) ход частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  в большей степени сходный с частотной зависимостью для натуральной древесины и целлюлозы при влажности, близкой к нулю. Для этих веществ, как известно [9—12], наблюдается пологий релаксационный максимум на частоте, несколько большей  $10^7$  гц.

На основе измеренных величин диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь можно определить активное объемное удельное сопротивление  $\rho_a$ . Известно, что  $\rho_a$  задается следующим соотношением:

$$\rho_a = \frac{1,8 \cdot 10^{12}}{\varepsilon \operatorname{tg} \delta f}, \text{ Ом} \cdot \text{см},$$

где  $f$  — частота, на которой измерены  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$ . Расчеты показывают, что  $\rho_a$  всех композиций уменьшается с увеличением частоты

поля. На конце диапазона (0,05—26 Мгц)  $\rho_a$  с большим содержанием древесины на много порядков меньше удельного сопротивления  $\rho_v$ , измеренного на постоянном напряжении. Это можно объяснить тем, что потери на высоких частотах в этих композициях имеют явно выраженный релаксационный характер.

Электрическая прочность определялась на установке АМИ-60 при частоте 50 гц. Измерения пробивного напряжения были выполнены в масляной среде при плавном подъеме напряжения со скоростью 2 кВ/сек; использовались латунные электроды диаметром 10 мм.

На рис. 1, б приводятся графики зависимости  $E_{пр}$  от содержания наполнителей в полиэтилене при толщине образцов 2,02 мм. С увеличением содержания древесной муки и опилок в композиции  $E_{пр}$  уменьшается. Это уменьшение резче выражено в области содержания 5—20%. Как и удельное объемное сопротивление, электрическая прочность композиций с древесной мукой выше, чем композиций с древесными опилками, особенно при больших концентрациях (свыше 20%). Установлено, что  $E_{пр}$  зависит от толщины образцов. С увеличением последней электрическая прочность уменьшается. Этот факт, по-видимому, обусловлен, как и для других материалов [13], увеличением диэлектрической неоднородности с увеличением толщины образцов.

Исследование предела прочности при разрыве (табл. 2) пока-

Таблица 2

**Зависимость  $\sigma_p$ ,  $\sigma_{сж}$ ,  $E_t$ , HRB от состава композиций древесина — полиэтилен**

Содержание наполнителя, вес. %	$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>		$\sigma_{сж}$ , кг/см <sup>2</sup>		$E_t$ , кг/см <sup>2</sup>		HRB, кг/мм <sup>2</sup>	
	древесная мука	древесные опилки	древесная мука	древесные опилки	древесная мука	древесные опилки	древесная мука	древесные опилки
5	178	168	123,5	123	2367	3855	3,5	3,61
10	175	166	124	123,5	2803	5701	3,75	3,92
15	165	162	125	124	2809	5986	3,9	4,06
20	157	157	128	125	3109	7685	4,0	4,1
30	148	148	131	128	4879	8485	4,01	4,15
40	135	137	135	131	—	—	4,03	4,17
50	125	129	142	135	—	—	—	—

зывает, что для древесных наполнителей при малых процентах наполнителя (до 15%) наблюдается некоторое увеличение  $\sigma_p$  по сравнению с чистым полимером, а затем идет спад этого показателя.

ния. Анализ поверхности разрушения образцов композиций показал, что разрушение идет не только по связующему, но и по частицам наполнителя. Это лишний раз подтверждает достаточно прочную связь на границе раздела фаз. Возрастание прочности, на наш взгляд, объясняется тем, что частички наполнителя, особенно мелкодисперсного, являются центрами зародышеобразования и способствуют более быстрой кристаллизации полимерной части композиции. Кроме того, образующийся вокруг наполнителя межфазный слой создает дополнительные предпосылки для увеличения прочностных показателей.

Относительное удлинение при разрыве для всех композиций уменьшается по сравнению с чистым полимером. Это объясняется ограничением подвижности макромолекул полимера и его надмолекулярных структур с увеличением процентного содержания наполнителя.

Прочность композиций при сжатии постоянно увеличивается с увеличением процентного содержания наполнителя. Это объясняется тем, что механическое сцепление за счет неровности поверхности наполнителя создает благоприятные условия для увеличения прочности при сжатии. Кроме того, образующийся тонкий ориентировочный слой полимера имеет большой объем из-за разветвленной поверхности наполнителя. Этот слой, обладая повышенными механическими показателями, также оказывает сопротивление прикладываемым деформационным напряжениям.

В изменении зависимостей модуля упругости и твердости, по Бринеллю, композиций с различными наполнителями наблюдается повышение этих свойств по мере увеличения количества наполнителя. Это увеличение происходит за счет возрастания жесткости системы вследствие образования сложной трехкомпонентной композиции полимер — межфазный слой — наполнитель.

### Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения композиционных древесных пластиков на основе полиэтилена.
2. Изучены некоторые прочностные и электрические свойства полученных КДП:  $\rho_V$ ,  $\rho_S$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $E_{\text{пр}}$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_{\text{сж}}$ ,  $E_i$ , НРВ в зависимости от вида и количества древесного наполнителя.
3. Выявлено, что прочностные показатели  $\sigma_p$ ,  $\sigma_{\text{сж}}$  несколько выше для композиций с древесной мукой.
4. Показано, что 15%-ное содержание древесины в композиции дает наилучшие прочностные показатели.
5. При малом весовом содержании древесины (до 15%) в композиции электроизоляционные свойства ее мало отличаются от связующего полимера.

б. Электропроводность исследованных композиций изменяется незначительно под воздействием влажной атмосферы.

#### Литература

- [1] А. Р. Хиппель. Диэлектрики и их применение. М.—Л., 1959. [2] А. Н. Минин. Производство изделий и материалов из измельченной древесины прессованием. Минск, 1960. [3] А. Н. Минин, В. П. Савиных. Свойства композиционных древесных пластиков, полученных на различных фенолформальдегидных смолах. Тез. Всесоюз. сов. Рига, 1968. [4] М. М. Ревяко, Ф. Г. Осипенко и др. Некоторые вопросы наполнения полиэтилена. В сб.: Исследование природных и синтетических полимерных материалов и их использование. Минск, 1970. [5] Первая работа пластмасс. Тр. Свердловск. науч.-техн. сов. М., 1966. [6] R. Keylworth D. Noack. Holz als Roh- und Werkstoff, 14, 5, 1956. [7] В. М. Спиридонов. Электропроводность сухой древесины. В сб.: Механическая технология древесины. Минск, 1968. [8] В. М. Спиридонов. Влияние гигроскопической влаги, содержащейся в древесине, на ее электропроводность. Сб. науч. работ Бел. технолог. ин-та. Минск, 1966. [9] F. D. Kolmann. Technologie des Holzes und Holzwerkstoffe. V. I. München, 1951. [10] L. Pungs. ETZ. В. А 75, 13, 1954. [11] W. Trapp L. Pungs. Holzforschung. В. 10, 1, 1956. [12] W. Trapp, L. Pungs. Holzforschung В. 10, 3, 1956. [13] Электрические свойства полимеров. Под ред. Б. И. Сажина Л., 1969.