

М. М. Ревяко, А. М. Олехнович, В. В. Табанькова.
Л. И. Афанасьева

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Нами разработана технология изготовления композиционных древесных пластиков на основе сшитого полиэтилена. Согласно этой технологии древесные опилки, полиэтилен, взятые в определенных весовых соотношениях, и перекись дикумила (она использована в качестве сшивающего агента) сшивались механическим путем. Пластики изготовлялись методом компрессионного прессования при следующем режиме: давление — 220 кг/см^2 ; время выдержки под давлением — 1 мин/1 мм толщины пластика; температура прессования $170 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

В настоящей статье излагаются результаты экспериментального исследования электрических и физико-механических свойств КПД, изготовленных по описанной технологии.

Для исследований были выбраны: полиэтилен марки П-4020Т, древесные опилки березы и сосны фракции 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 мм. Содержание опилок в композициях варьировалось от 25 до 75 вес. %; влажность их составляла 6—8%. Перекись дикумила вводилась в количестве 5% от веса связующего. Опытным путем установлено, что в процессе прессования полиэтилен сшивается на 90%.

Кондиционирование образцов осуществлялось длительным выдерживанием их при нормально контролируемых условиях. Электрические свойства исследовались на образцах, содержащих древесные опилки фракции не более 1,0 мм. Электрические и механические характеристики: удельное объемное ρ_v и удельное поверхностное ρ_s сопротивления, относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, электрическая прочность $E_{\text{пр}}$, прочностные свойства измерялись при комнатных условиях согласно стандартным методикам и методикам Хиппеля (Диэлектрики и их применение М.-Л., 1959). При измерениях электрических характеристик (за исключением $E_{\text{пр}}$) использовались фольговые алюминиевые электроды, притертые к поверхности образцов с помощью тонкого слоя конденсаторного вазелина.

Удельное сопротивление измерялось с помощью тераомметра

типа $\Phi = 57$ при напряжении 120 в. Экспериментальные данные ρ_v и ρ_s приведены в табл. 1. Анализ их показывает, что удельное объемное и удельное поверхностное сопротивления исследуемых пластиков зависят, во-первых, от породы древесины, опилки которой использованы в качестве наполнителя, и, во-вторых, от весового содержания их в композициях. Для образцов, содержащих березовые опилки, значения ρ_v и ρ_s более высокие, чем для образцов, содержащих сосновые опилки. Причина этого состоит в том, что удельная электропроводность при одинаковой температуре и влажности у древесины березы ниже, чем у древесины сосны.

Таблица 1

Зависимость ρ_v , ρ_s , $E_{пр}$ от содержания наполнителя в композициях

Показатели	Содержание березовых опилок, % вес		Содержание сосновых опилок, % вес	
	25	50	25	50
ρ_v , ом·см . .	$7,8 \cdot 10^{14}$	$5,3 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{14}$	$5,0 \cdot 10^{13}$
ρ_s , ом . . .	$4,7 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
$E_{пр}$, $\frac{кВ}{мм}$. .	19,8	14,8	18,2	13,9

С увеличением весового содержания как березовых, так и сосновых опилок в композициях от 25 до 50% ρ_v уменьшается приблизительно на один порядок, оставаясь достаточно высоким. Электропроводность древесины при комнатной температуре и влажности 6—8% на много порядков превосходит проводность вулканизированного полиэтилена. С увеличением концентрации наполнителя в композиции «обволакивающие слои» связующего становятся более тонкими (по этой причине возможна коагуляция частиц наполнителя).

При сравнении электрических свойств КДП на основе полиэтилена н. п., изготовленных литьем под давлением и исследуемых материалов видим, что при 50%-ном содержании наполнителя удельное объемное сопротивление у первых почти на два порядка выше, чем у вторых. Это можно объяснить различием во влажности древесных опилок, используемых при изготовлении пластиков, и тем, что ρ_v у сшитого полиэтилена меньше, чем у несшитого.

Интересно отметить, что удельное поверхностное сопротивление пластиков на основе несшитого полиэтилена не зависит от содержания наполнителя и составляет $5 \cdot 10^{16}$ — $1,6 \cdot 10^{16}$ ом, в то время как ρ_s пластиков на основе вулканизированного полиэтилена зависит и от содержания опилок, и от породы древесины (см. табл. 1). По нашему мнению в процессе изготовления образцов методом литья под давлением на их поверхности образуется

полимерная пленка, при изготовлении прессованием с использованием сшитого полиэтилена такая пленка не образуется.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь на промышленной частоте измеряли с помощью моста Р 525 при напряжении 2000 в, а на высоких частотах в диапазоне 0,5 ÷ 26 Мгц — с помощью куметра типа Е9-4.

Таблица 2

Зависимость ϵ и $tg \delta$ от содержания наполнителя в композициях при различных частотах

Показатели	Содержание березовых опилок, % вес		Содержание сосновых опилок, % вес	
	25	50	25	50
50 гц	ϵ 2,79	3,73	2,72	3,26
	$tg \delta$ 0,019	0,038	0,025	0,053
1,5 Мгц	ϵ 2,64	3,44	2,61	3,1
	$tg \delta$ 0,011	0,020	0,014	0,025

Анализ полученных данных показывает, что диэлектрическая проницаемость на всем исследуемом диапазоне частот увеличивается с возрастанием содержания наполнителей в композициях. Для примера в табл. 2 приведены значения ϵ на 2 частотах: 50 и 1,5·10⁶ гц. Обращает на себя внимание тот факт, что ϵ у образцов, содержащих березовые опилки, больше, чем у образцов с сосновыми опилками, что обуславливается различием во внутренней структуре древесных пород. Увеличение же диэлектрической проницаемости композиций с ростом содержания древесины в них объясняется большим значением ϵ для древесины (в виде опилок), чем для вулканизированного полиэтилена [2, 3].

На основе рис. 1 можно сделать вывод о явной зависимости ϵ исследуемых пластиков от частоты поля. Дисперсия диэлектрической проницаемости в большей степени выражена у образцов с большим содержанием наполнителя. Полученные данные подтверждаются экспериментальными исследованиями для различных древесных пород. ϵ с увеличением частоты поля уменьшается, причем это уменьшение в большей степени выражено с ростом влажности древесины. Что же касается полиэтилена н. п., то для него ϵ не зависит от частоты поля вплоть до 10¹⁰ гц.

Тангенс угла потерь на всем диапазоне частот тоже возрастает с увеличением содержания наполнителей в композициях (см табл. 2, рис. 2, а, в); $tg \delta$ пластиков, наполненных сосновыми опилками больше, $tg \delta$ пластиков, наполненных березовыми опилками, что мо-

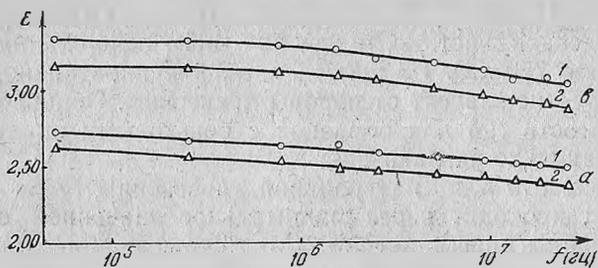


Рис. 1. Зависимость ϵ от частоты электрического поля для пластиков с 25%-ным (а) и 50%-ным (б) содержанием древесных опилок.

1 — пластики, содержащие березовые опилки; 2 — пластики, содержащие сосновые опилки.

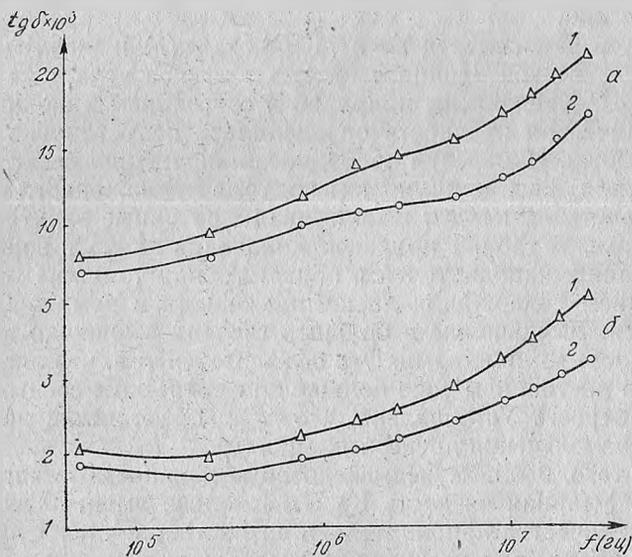


Рис. 2. Зависимость $\text{tg} \delta$ от частоты электрического поля для пластиков с 25%-ным (а) и 50%-ным (б) содержанием древесных опилок.

1 — пластики, содержащие сосновые опилки; 2 — пластики, содержащие березовые опилки.

жет быть объяснено большим значением сквозной проводимости древесного вещества сосны. Частотная зависимость $\text{tg} \delta = \varphi(f)$ имеет ту особенность, что тангенс угла диэлектрических потерь при своем изменении проходит через минимум, положение которого зависит от содержания наполнителя (рис. 2, а, б), при меньшем содержании наполнителя в композициях минимум $\text{tg} \delta$ лежит на более низких ча-

стотах, если же концентрация опилок возрастает, то он перемещается на более высокие частоты, и для 50%-ного содержания лежит на частоте около 750 кгц. Из приведенных рисунков видно, что положение $\text{tg}\delta_{\min}$ не зависит от породы древесины. Общий ход частотной зависимости $\text{tg}\delta$ для образцов с березовыми опилками и сосновыми несколько различный.

Известно, что для натуральной древесины $\text{tg}\delta$ в частотной зависимости проходит через минимальное значение, если влажность древесины превышает 2%. При увеличении влажности минимум $\text{tg}\delta$ смещается в сторону более высоких частот. Максимум же $\text{tg}\delta$ натуральной древесины сухого состояния лежит на частоте около 10^7 гц. С увеличением влажности указанный максимум смещается на более высокие частоты и его значение возрастает, при этом возрастает значение $\text{tg}\delta$ на низких частотах. Тангенс угла потерь полиэтилена н. п. с увеличением частоты поля несколько увеличивается и составляет около $5 \cdot 10^{-4}$ на конце используемого нами диапазона.

Характер зависимости $\epsilon = \varphi(f)$ и $\text{tg}\delta = \varphi(f)$ и числовые значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь исследуемых КДП обусловлены природой и состоянием наполнителя.

Электрическая прочность определялась на установке АМИ-60 на частоте 50 гц. Измерения пробивного напряжения были выполнены в масляной среде при плавном подъеме приложенного напряжения со скоростью 2 кв/сек; использованы латунные электроды диаметром 10 мм. В табл. 1 приведены значения $E_{\text{пр}}$ в зависимости от содержания наполнителей в образцах при толщине их 2,1 мм. С увеличением содержания древесных опилок в композициях $E_{\text{пр}}$ уменьшается. Уменьшение в большей степени выражено для пластиков с сосновыми опилками. Это объясняется тем, что электропроводность на постоянном токе больше для древесины сосны, чем для древесины березы. Установлено, что $E_{\text{пр}}$ практически не зависит от степени измельчения древесных опилок.

Кроме того, были изучены некоторые прочностные характеристики КДП. Ударная вязкость КДП несколько уменьшается с увеличением количества наполнителя и возрастает с увеличением размера частиц. Так, для композиций, содержащих древесный наполнитель фракции 2,0 мм в количестве от 25 до 75%, ударная вязкость уменьшается с 34,3 до 11,3 кг/см². Уменьшение ударной вязкости объясняется тем, что с введением в полиэтилен наполнителя увеличивается жесткость системы. На границе раздела фаз полиэтилен — наполнитель за счет возможного химического взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса понижается гибкость полимерных цепей; система приобретает жесткость, которая увеличивается еще и за счет образования сшитой структуры полиэтилена под действием перекиси дикумила. Все это увеличивает жесткость и уменьшает работу, необходимую для ударного разрушения образца.

Модуль упругости при изгибе по мере увеличения количест-

Таблица 3

Зависимость модуля упругости КДП от содержания наполнителя и его фракционного состава

Содержание наполнителя, % вес	Фракция				
	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
25	$1,09 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^4$	$1,50 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^4$
35	$1,50 \cdot 10^4$	$2,37 \cdot 10^4$	$1,31 \cdot 10^4$	$1,96 \cdot 10^4$	$1,72 \cdot 10^4$
50	$2,52 \cdot 10^4$	$2,83 \cdot 10^4$	$2,11 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^4$
60	$3,01 \cdot 10^4$	$3,10 \cdot 10^4$	$2,84 \cdot 10^4$	$3,54 \cdot 10^4$	$3,37 \cdot 10^4$
75	$4,40 \cdot 10^4$	$3,15 \cdot 10^4$	$4,36 \cdot 10^4$	$4,70 \cdot 10^4$	$4,60 \cdot 10^4$

ва наполнителя с различным фракционным составом в композициях повышается (табл. 3). За счет увеличения жесткости системы: древесины — сшитый полиэтилен.

Исследования показывают, что прочность пластиков возрастает с увеличением содержания опилок. Так, для фракции 1 мм предел прочности при сжатии в направлении прессования изменяется с 470 кг/см^2 при 25% наполнителя до 592 кг/см^2 — при 75%. Увеличение этого показателя, на наш взгляд, объясняется в основном механическим сцеплением связующего полимера с наполнителем за счет неровности поверхности его частиц. Оказывает также сопротивление прикладываемым деформационным напряжениям образующийся адсорбционный слой полимера.

На основе изучения зависимости предела прочности при статическом изгибе от количества древесного наполнителя и его фракционного состава установлено, что $\sigma_{\text{изг}}$ достигает максимального значения (358 кг/см^2) для композиций, содержащих 75% опилок фракции 1—2 мм. Шивка полимерной составляющей, а также возможное химическое взаимодействие между древесиной и связующим обеспечивает исследуемым КДП высокую сопротивляемость прикладываемым изгибающим нагрузкам. Но при дальнейшем увеличении количества наполнителя связующего недостаточно для обволакивания его частиц, поэтому становится возможным контакт типа наполнитель-наполнитель, образуются агрегаты древесных частиц и $\sigma_{\text{изг}}$ убывает.

Выводы

1. Разработана технология изготовления композиционных древесных пластиков на основе сшитого полиэтилена.

2. Установлено, что электрические свойства полученных материалов зависят как от содержания древесных опилок в композициях, так и от породы древесины.

3. Изучена зависимость физико-механических свойств пластиков от содержания древесного наполнителя и его фракционного состава.