

А.А. АСКАДСКИЙ^{1, 2}, д-р хим. наук (andrey@ineos.ac.ru);
 Т.А. МАЦЕЕВИЧ², д-р физ.-мат. наук (tmats@rambler.ru);
 В.И. КОНДРАЩЕНКО³, д-р техн. наук (kondrashchenko@mail.ru)

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28)

³ Российский университет транспорта (127994, г. Москва, ул. Образцова, 9, стр. 9)

Модификация материалов ДПК путем введения пластификатора диоктилфталата

Изучены свойства материалов древесно-полимерных композитов (ДПК), модифицированных минеральным наполнителем и пластификатором. Материалы, модифицированные минеральным наполнителем, обладают очень низким водопоглощением – 0,013% по сравнению с 1,25% для обычного материала на основе ДПК. Исследована релаксация напряжений модифицированного материала и было обнаружено, что обобщенная кривая релаксации модифицированного образца находится в диапазоне напряжений от 900 до 1300 МПа, что выше, чем для стандартного образца. Термическое расширение образцов, содержащих пластификатор диоктилфталат (ДОФ), находится в диапазоне $26-68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; тот же диапазон характерен и для контрольного образца без минерального наполнителя. Водопоглощение образцов, пластифицированных ДОФ, составляет 0,013%, что также находится на уровне образцов, содержащих минеральный наполнитель, и значительно меньше, чем водопоглощение контрольного образца. Удельная ударная вязкость составляет $5,8 \text{ кДж/м}^2$, прочность при изгибе – 32 МПа.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, террасные доски, пластификация, диоктилфталат, механические свойства, термические свойства.

Для цитирования: Аскадский А.А., Матеевич Т.А., Кондращенко В.И. Модификация материалов ДПК путем введения пластификатора диоктилфталата // *Строительные материалы*. 2019. № 8. С. 54–59. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-773-8-54-59>

A.A. ASKADSKII^{1, 2}, Doctor of Sciences (Chemistry) (andrey@ineos.ac.ru);

T.A. MATSEEVICH², Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), (matseevichta@mgsu.ru);

V.I. KONDRASHCHENKO³, Doctor of Sciences (Engineering), (kondrashchenko@mail.ru)

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilova Street, Moscow, 119991, Russian Federation)

³ Russian University of Transport (9, Build. 9, Obraztsova Street, Moscow, 127994, Russian Federation)

Modification Of WPC Materials By Introduction Of Dioctylphthalate Plasticizer

The properties of materials of wood-polymer composites (WPC), modified with mineral filler and plasticizer were studied. The modified materials modified with mineral filler possess very low water absorption of 0.013% compared with 1.25% for ordinary material based on the WPC. The stress relaxation of a modified material was investigated and it was found that the master relaxation curve of the modified sample is located in the stress range from 900 to 1300 MPa, which is higher than for the standard sample. Thermal expansion of samples containing the dioctylphthalate plasticizer (DOP) is in the range from $26 \text{ to } 68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; the same range is characteristic and for the control sample free of mineral filler. The water absorption of the samples plasticized with DOP is 0.013% that is also at the level of the samples containing the mineral filler, and significantly less than the water absorption of the control sample. Specific impact toughness is 5.8 kJ/m^2 , bending strength is 32 MPa.

Keywords: wood-polymer composites, terrace boards, plasticization, dioctylphthalate, mechanical properties, thermal properties.

For citation: Askadskii A.A., Matseevich T.A., Kondrashchenko V.I. Modification of WPC materials by introduction of dioctylphthalate plasticizer. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 8, pp. 54–59. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-773-8-54-59>

Из древесно-полимерных композитов (ДПК) успешно изготавливают изделия строительного назначения – полы террасных помещений, сайдинг, декоративные ограждения, заборные системы, ступени, универсальные профили, различные аксессуары и комплектующие. В качестве матричного полимера в ДПК наиболее эффективен поливинилхлорид (ПВХ), а в качестве наполнителя до последнего времени используется древесная мука. Исследование свойств этих материалов проводится совместно с Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Свойства террасных досок изучены в работах [1–6]. Рассмотрены механические свойства – модуль

упругости, прочность при растяжении, сжатии и изгибе, стойкость к растрескиванию, твердость и удельная ударная вязкость. В ряде работ исследовали ДПК на основе ПВХ [7–11], а способы изготовления ДПК изложены в работах [12–14]. Свойства в широком интервале температуры приведены в работе [15], а термические свойства, водопоглощение, твердость, истираемость, устойчивость к климатическим воздействиям, использование вторичных полимеров изучены в работе [16].

В последнее время серьезное внимание уделяется модификации состава компонентов террасных досок. В качестве модификаторов используется минеральный наполнитель, который частично заменяет

древесный наполнитель. В работе [17] представлены исследования свойств террасных досок, в которых в качестве наполнителя использовалась смесь мела и древесной муки. Такой наполнитель приводит к заметному снижению набухания от 1,25 до 0,01%. Что касается механических свойств, то они изменяются менее заметно при такой модификации: модуль упругости возрастает от 2260 до 2880 МПа, а прочность при растяжении изменяется от 30,5 до 16,7–32 МПа. Следовательно, замена части древесного наполните-

ля на минеральный основное влияние оказывает на снижение степени набухания.

Известно, что во многих случаях поливинилхлорид (ПВХ) используется в пластифицированном виде. В работе изучено влияние небольшого содержания пластификатора диоктилфталата в концентрации 0,5 % от общей смеси полимера, наполнителей и всех добавок. Материал содержал 40% ПВХ, 35% древесной муки, 25% CaCO_3 и 0,5% ДОФ. Изначально предполагалось, что введение такого небольшого

Таблица 1

Результаты измерения теплового расширения образца ДПК, модифицированного ДОФ

Измерения по длине*										
l_{0p} , мм	l_{0c} , мм	l_p , мм	l_c , мм	Δl_p , мм	Δl_c , мм	$\alpha_p \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	$\alpha_c \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	$\alpha_{\text{общ}} \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹ (ДОФ)	$\alpha_{\text{мод}} \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹ для составов (CaCO ₃ /мука)	$\alpha_{\text{контр}} \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹
105,54	111,08	106,49	112,05	0,95	0,97	30	29,11	29,55	24,48 (80/20)	26,4
									31,9	
									29,08 (40/60)	
									28,05 (двукр. перер.)	
									30,65 (70/30)	
									25,94 (30/70)	
Измерения по ширине										
–	106,33	–	107,83	–	1,5	–	–	47,02	37,28 (80/20)	47,74
									42,85	
									45,59 (40/60)	
									50,27 (двукр. перер.)	
									46,55 (70/30)	
									52,03 (30/70)	
Измерения по толщине										
–	4,58	–	4,67	–	0,09	–	–	65,5	60,93 (80/20)	68,33
									65,54	
									68,93 (40/60)	
									61,12 (двукр. перер.)	
									62,14 (70/30)	
									70,62 (30/70)	
* В таблице введены следующие обозначения: l_{0p} – начальная величина размера на ребре террасной доски; l_{0c} – начальная величина размера на середине террасной доски.										

Таблица 2

Состав исследуемых образцов

Номер образца	Доля мела, %	Доля древесной муки, %	Температура 1-го перехода, $^{\circ}\text{C}$	Температура 2-го перехода, $^{\circ}\text{C}$	Температура 3-го перехода, $^{\circ}\text{C}$
1	80	20	80	225	560
2	–	–	81	202	–
3	40	60	78	230	–
4 (двукр. перер.)	40	60	78	217	–
5	70	30	78	210	–
6	30	70	79	216	–
* Для исследования взяты образцы ДПК компании Savewood. Образец № 2 произведен в другой отечественной компании. Он также содержит ПВХ в качестве матричного полимера.					

количества пластификатора не существенно скажется на свойствах строительных изделий, но даст возможность в результате снижения вязкости экструдированной композиции заметно снизить расход электроэнергии при их производстве.

Свойства материала, модифицированного ДОФ, детально изучили и сравнили со свойствами материалов, модифицированных только минеральным наполнителем (мелом). Проведено также сравнение со свойствами стандартного образца, содержащего обычный органический древесный наполнитель без добавок. Исследовали механические свойства, тепловое расширение и водопоглощение.

В первую очередь были проведены измерения теплового расширения модифицированного образца, полученного добавлением ДОФ в композицию. Нагрев проводился до 50°C. Результаты измерений приведены в табл. 1.

В табл. 1 содержатся также данные для террасных досок, модифицированных только минеральным наполнителем (CaCO_3). Эти данные нужны для сравнения термического расширения образцов, модифицированных смесью минерального наполнителя и пластификатора, и образцов, модифицированных только минеральным наполнителем. Составы образцов, модифицированных только минеральным наполнителем, и их термические свойства приведены в табл. 2.

Результаты измерения водопоглощения образца с добавлением ДОФ и образцов, модифицированных только CaCO_3 , приведены в табл. 3.

Водопоглощение образца при добавлении в рецептуру пластификатора ДОФ находится практически на уровне водопоглощения образцов, содержащих смесь минерального и древесного наполнителя в разных пропорциях.

Таблица 3

Водопоглощение образца ДПК с пластификатором ДОФ

Водопоглощение, набухание в воде 24 ч	Водо- поглощение, %	Save- wood (контр.)	Номер образца						Образец, модифици- рованный ДОФ
			1	2	3	4	5	6	
		1,25	0,08	0,01	0,013	0,005	0,025	0,98	0,09
	Набухание по длине, %	0,12	0,02	0,04	0,02	0,004	0,014	0,06	0,07
	Набухание по ширине, %	0,165	0,02	0,02	0,02	0,008	0,018	0,12	0,13
Набухание по толщине, %	0,94	0,31	0,55	0,28	0,47	0,11	0,68	0,88	

Таблица 4

Твердость образца ДПК с пластификатором ДОФ

Производитель Savewood (без минерального наполнителя)		Производитель Savewood (пластифицированный ДОФ)		Производитель Terradeck	Производитель Twinson
Твердость по Шору D (ср)	Твердость по Бриннелю, МПа	Твердость по Шору D (ср)	Твердость по Бриннелю, МПа	Твердость по Бриннелю, МПа	Твердость по Бриннелю, МПа
85	580	79,1	550	129	145

Таблица 5

Удельная ударная вязкость образца с пластификатором ДОФ, $A_{ср}$, кДж/м²

Номер образца	$A_{контр}$	Номер образца						Образец с ДОФ
		1	2	3	4	5	6	
1	6	3,71	6,25	6,83	7,74	3,23	4,23	5,8
2	8,9							
3	4,7							
4	4,8							
5	4,6							
6	5,3							

Таблица 6

Усредненная прочность при изгибе $\sigma_{изг ср}$, МПа

Номер образца	$\sigma_{изг контр}$ образцов	Номер образца						Образец с ДОФ, $\sigma_{изг ср}$
		1	2	3	4	5	6	
1	68,9	25	43,7	48,1	64,8	31,8	42,7	32
2	58,3							
3	68,8							
4	57,5							
5	64,1							
6	65,7							

Твердость образцов измеряли по Шору и по Бриннелю. Табл. 4 содержит результаты измерения твердости исследованных образцов.

Удельную ударную вязкость измеряли на приборе Динстат (Германия). Данные по удельной ударной вязкости приведены в табл. 5, в сравнении с этим показателем для образцов, содержащих только древес-

ный наполнитель. A_{cp} – средняя величина удельной ударной вязкости. Измеряли этот показатель для образцов с разным соотношением минерального и древесного наполнителя (табл. 2)

Удельная ударная вязкость пластифицированного образца примерно такая же, как и для всех других исследованных образцов.

Прочность при изгибе измеряли на приборе Динстат (Германия) консольным методом. Результаты измерений показаны в табл. 6.

Прочность образцов при изгибе пластифицированного материала (32 МПа) достаточна для того, чтобы использовать его в строительных конструкциях.

Прочность, модуль упругости и предельную деформацию при растяжении определяли на приборе LLOYD Instruments LR5K Plus. С этой целью снимали кривые растяжения образцов. В качестве примера такая кривая показана на рисунке.

Прочность при растяжении показана в табл. 7.

Прочность при растяжении пластифицированного образца заметно меньше, чем для образцов, не содержащих пластификатора, что вполне естественно. Однако она близка к прочности образца № 3, который выбран в качестве наилучшего по другим показателям.

Определенные по кривым растяжения модули упругости показаны в табл. 8.

Модуль упругости образца, содержащего пластификатор, примерно в два раза ниже, чем модули упругости образцов без пластификатора. Однако значение 1290 МПа вполне допустимо для террасных досок как материалов конструкционного назначения.

Предельная деформация при разрыве образцов показана в табл. 9.

Предельная деформация при разрыве образца, содержащего пластификатор ДОФ, имеет значение, в ряде случаев несколько превосходящее величины деформации образцов, не содержащих пластификатор. Поэтому пластифицированный материал вполне может использоваться в конструкциях строительного назначения.

С точки зрения эффективности производства добавление пластификатора в древесно-полимерную массу рационально, так как это позволяет экономить 4% электроэнергии при экстру-



Кривая растяжения образца с добавлением ДОФ

зии в технологическом процессе, что приводит к снижению себестоимости. Проведенное исследование показало, что ДПК, полученные с добавлением пластификатора, сохраняют устойчивость к влагопоглощению, присущую материалам, содержащим

Таблица 7

Усредненная прочность при растяжении $\sigma_{p, cp}$, МПа

Номер образца	$\sigma_{p, cp}$ контрольного образца	Номер образца						Образец с ДОФ, $\sigma_{p, cp}$
		1	2	3	4	5	6	
1	25	18,8	24,8	16,73	22,66	22,5	24,7	13
2	38,5							
3	34							
4	27,4							
5	32							
6	26							

Таблица 8

Усредненные модули упругости образцов с минеральным и древесным наполнителем и образца с добавлением ДОФ E_{cp} , МПа

Номер образца	Модуль упругости контрольного образца E , МПа	Номер образца						Образец с ДОФ, E_{cp}
		1	2	3	4	5	6	
1	1820	2050	1750	2160	2021	2569	2781	1290
2	2100							
3	2050							
4	2050							
5	2880							
6	2680							

комбинированный органо-минеральный наполнитель, и многие другие полезные свойства этих композитов — модуль упругости, прочность при растяжении и изгибе, удельная ударная вязкость. Следовательно, данное мероприятие по снижению себестоимости не снижает потребительских и эксплуатационных свойств ДПК.

Таблица 9

Предельная деформация при разрыве образцов, ε , %								
Номер образца	$\varepsilon_{\text{контр.}}$	Номер образца						Образец с Доф $\varepsilon_{\text{ср}}$
		1	2	3	4	5	6	
1	2,67	2,73	3,36	3,4	2,66	2,95	3,7	3,26
2	2,88							
3	2,15							
4	2,5							
5	2,57							
6	2,07							

Список литературы

- Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Матсеевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // *Пластические массы*. 2017. № 9—10. С. 56—61.
- Матсеевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // *Строительство: наука и образование*. 2017. Т. 7. Вып. 3 (24). С. 48—59.
- Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // *Деловой журнал по деревообработке*. 2008. № 4. С. 88—94.
- Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных 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>
- Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты / Пер. с англ. А. Чмеля. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 736 с.
- Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3 ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
- 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.
- 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.
- Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
- Kokta B.V., Maldas D., Daneult C., Bland P. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers // *Polymer-plastics Technology Engineering*. 1990. V. 29, pp. 87—118.
- Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2007. 369 с.

References

- Moroz P.A., Askadskiy Al.A., Matseyevich T.A., Solovyova E.V., Askadskiy A.A. Use of secondary polymers for production of wood and polymeric composites. *Plasticheskie massy*. 2017. No. 9—10, pp. 56—61. (In Russian).
- Matseyevich T.A., Askadskiy A.A. Mechanical properties of a terrace board on the basis of polyethylene, polypropylene and polyvinylchloride. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie*. 2017. Vol. 7. No. 3, pp. 48—59. (In Russian).
- Abushenko A.V., Voskoboinikov I.V., Kondratyuk V.A. Production of products from WPC. *Delovoi zhurnal po derevoobrabotke*. 2008. No. 4, pp. 88—94. (In Russian).
- Yershova O.V., Chuprova L.V., Mullina E.R., Mishurina O.A. Research dependence of properties the wood and polymeric composites from the chemical composition of a matrix. *Sovremennye problem nauki i obrazovaniya*. 2014. No. 2, p. 26. <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363> (In Russian).
- Klesov A.A. Drevesno-polimernye kompozity / per. s angl. A.Chmelya. [Wood and polymeric composites. Translation from English A.Chmel.]. Saint Petersburg. Scientific bases and technologies. 2010. 736 p.
- Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3 ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
- Rukovodstvo po razrabotke kompozitsii na osnove PVKh. [The guide to development of compositions on the basis of PVC]. Under edition R.F. Grossman; translation from English under the editorship of V.V. Guzeev. Scientific bases and technologies. 2009. 608 p.
- 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.
- Wilkie Ch., Summers J., Daniyels of H. Polivinilkhlorid / per. s angl. pod red. G.E. Zaikova. [The polyvinylchloride / translation from English under the editorship of G.E. Zaikov]. Saint Petersburg. Professiya. 2007. 728 p.
- Kokta B.V., Maldas D., Daneult C., Bland P. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers. *Polymer-plastics Technology Engineering*. 1990. V. 29, pp. 87—118.
- Nizamov R.K. Polyvinylchloride compositions of construction appointment with multifunctional fillers. Diss. Doct. (Engineering). Kazan. 2007. 369 p. (In Russian).

12. 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 Enginnering*. 2007. Vol. 12. No. 2, pp. 527–536.
13. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки. Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 159 с.
14. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials // *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2012. Vol. 14. No. 1, pp. 7–12.
15. Матеевич Т.А., Аскадский А.А. Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Ч. 1. Механические свойства // *Строительные материалы*. 2018. № 1–2. С. 101–105. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-101-105>
16. Матеевич Т.А., Аскадский А.А. Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Ч. 2. Термические свойства, водопоглощение, истираемость, устойчивость к климатическим воздействиям, использование вторичных полимеров // *Строительные материалы*. 2018. № 3. С. 55–61. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-757-3-55-61>
17. Аскадский А.А., Матеевич Т.М., Кондращенко В.И. Водопоглощение древесно-полимерных композитов на основе ПВХ с частичной заменой древесного наполнителя на минеральный // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 62–66. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-62-66>
12. 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 Enginnering*. 2007. Vol. 12. No. 2, pp 527–536.
13. Burnashev A.I. The high-filled polyvinylchloride construction materials on the basis of the nano-modified wood flour. Diss. Cand. (Engineering). Kazan. 2011. 159 p. (In Russian).
14. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials. *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2012. Vol. 14. No. 1, pp. 7–12.
15. Matseyevich T.A., Askadskiy A.A. Terrace boards: structure, production, properties. Part 1. Mechanical properties. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 101–105. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-101-105>
16. Matseyevich T.A., Askadskiy A.A. Terrace boards: structure, production, properties. Part 2. Thermal properties, water absorption, abrasion, hardness, resistance to climatic influences, the use of recycled polymers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 3, pp. 55–61. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-757-3-55-61>
17. Matseyevich T.A., Askadskii A.A. Kondrashchenko V.I. Water absorption of wood-polymer composites based on PVC with partial replacement of wood filler by mineral one. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 5, pp. 62–66. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-62-66>

ООО «АКЦЕПТ»

Аккредитованный сертификационный и испытательный центр

Сертификация строительных материалов

Физико-механические испытания строительных материалов

Химические и радиологические исследования сырья и строительных материалов

+7 921-740-8584, +7 921-921-9229. www.accept-lab.ru