

*Асп. В.В. Юрченко (Донецкий институт
железнодорожного транспорта),
доктора техн. наук А.А. Плугин, Э.С. Геворкян,
инж. Н.Н. Партала (УкрГАЗТ)*

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Постановка проблемы. Переработка и потребление древесины сопровождается большими потерями – отходы составляют 45–55 % всей перерабатываемой древесины. Использование отходов древесины является важнейшим источником удовлетворения потребностей строительства в эффективных строительных материалах [1]. Однако в Донецком регионе большая часть отходов сжигается или вывозится в отвал. Поэтому разработка новых строительных материалов на основе отходов древесины, удовлетворяющих современные экономические, экологические и технические требования, остается актуальной задачей.

Анализ исследований и публикаций [1–6] показал, что в процессе заготовки и переработки образуются отходы древесины трех групп: твердые, мягкие (опилки, стружка) и кора. Для производства строительных материалов и изделий из растительных отходов в основном используют дробленку (щепу) из твердых отходов, стружку, опилки, древесную муку, молотую древесную кору хвойных и лиственных пород, широкую гамму сельскохозяйственных растительных отходов. Из указанных отходов производят композиционные материалы типа ДСП, ОСП, ДВП, МДФ, используя как связующие экологически вредные термоактивные полимеры (феноло-, мочевино- или меламиноформальдегидные).

Один из путей решения проблемы совмещения экономических, технологических и экологических требований к связующим заключается в использовании относительно легкоплавких термопластичных полимеров в производстве композиционных материалов. В качестве связующего компонента можно использовать полиэтилен РЕ, полипропилен РР, поливинилхлорид PVC, полистирол PS, другие термопластичные полимеры, температура плавления которых не превышает 200 °С, в том числе и вторичные, полученные из бытовых или промышленных отходов. Термопластичные древесно-полимерные композиты (ТДПК) на основе полиэтилена и полипропилена не являются токсичными, безопасны для окружающей среды. При применении поливинилхлорида необходимо вводить добавки для стабилизации хлора в нормальных климатических условиях, чтобы предотвратить его выделение в окружающую среду.

Цель исследования – анализ возможности производства и применения композиционных материалов на основе древесины и термопластичных полимеров, обоснование первичных требований к составу и компонентам разрабатываемых материалов.

Метод исследования – аналитический обзор литературных данных.

Основной материал исследований. Термопластичные древесно-полимерные композиты являются одними из наиболее

перспективных материалов в области рационального использования лесопильных отходов деревообрабатывающих производств и вторичных полимеров для переработки в высококачественные профильные детали для строительства. ТДПК состоят из трех основных компонентов: частиц измельченной древесины; термопластичного полимера; комплекса специальных модифицирующих добавок. Рассмотрим эти компоненты подробнее.

Древесный наполнитель. Для получения композитов используют древесно-растительный наполнитель в виде смеси фракции 0,05–0,5 мм и фракции 0,5–8 мм в соотношении от 1:1 до 1:100. Частицы древесно-растительного наполнителя размером менее 0,05 мм встречаются редко, что дает основание не учитывать их. Основную массу фракции 0,05–0,5 мм составляют частицы пыли и муки, получаемой специальным помолом дисперсного древесно-растительного материала. Фракция 0,5–8 мм преобладает среди всех видов дисперсной древесины, имеющейся в виде отходов ее промышленной переработки (опилки, стружка) или специально получаемой для производства ДСП и ДВП, а также среди частиц измельченных растений и отходов сельскохозяйственного и промышленного производства. Грубые частицы наполнителя с размерами (в частности шириной) более 8 мм использовать нежелательно в связи с ухудшением свойства и качества поверхности изделий, а также технологичности получаемых композитов при переработке. Экспериментально установлено, что использование смеси двух указанных фракций с резко различными размерами частиц, количественно взятых в указанных соотношениях, обеспечивает достижение наиболее плотной упаковки частиц наполнителя и необходимо для оптимизации условий получения композитов с высокими свойствами при

минимальном содержании полимерного связующего.

В качестве фракции частиц древесно-растительного наполнителя с размером 0,5–8 мм можно использовать рубленые растительные волокна длиной 1–20 мм, что позволяет дополнительно повысить прочность при изгибе и ударную вязкость композиционного материала. Использование растительных волокон длиной менее 1 мм дает незначительный положительный эффект, а длиной более 20 мм снижает технологичность композиции при ее переработке в изделия, практически не приводя к дополнительному улучшению прочностных и эксплуатационных свойств композита [2]. Крупные частицы древесины применять экономически выгоднее. Однако они повышают шероховатость изделий, неоднородность их свойств и имеют меньшую насыпную массу, что снижает производительность перерабатывающего оборудования для соответствующих композиций. Длина используемых растительных волокон составляет преимущественно 3–7 мм.

Содержание древесины или другого целлюлозного сырья в зависимости от требований к конечному продукту составляет 49–95 %, количество древесного наполнителя зависит от вида термопластичного полимера.

Термопластичный полимер. В качестве термопластичного полимерного связующего используют полимеры, включающие полиолефины (полиэтилен, полипропилен и др.), полистирол, виниловые полимеры на основе винилхлорида и его сополимеров (поливинилхлорид), а также смеси указанных полимеров и другие термопластичные полимеры в виде порошка или гранул (кусков, частиц, хлопьев), с температурой переработки не более температуры термоокислительной деструкции древесного наполнителя [2].

При этом можно использовать исходные термопластичные полимеры, их отходы или смеси с отходами с температурой переработки ниже температуры термоокислительной деструкции измельченной древесины, вторичные полимеры, получаемые при переработке использованной пластмассовой тары, упаковки, пленки, других бытовых и промышленных отходов.

Содержание термопластичного полимерного связующего может варьироваться в пределах от 15 до 50%, например, полиэтилена – 10–30, поливинилхлорида – 45–55, полипропилена – 15–35%. Однако зависимости технико-экономических характеристик получаемых композиций и изделий от содержания любого из компонентов имеют экстремальный вид.

Модифицирующие добавки. К основным недостаткам композиционного материала относятся относительно невысокое содержание древесного наполнителя, низкая термостойкость, горючесть, старение полимеров, набухание, гниение древесины и недостаточно высокие прочностные и эксплуатационные свойства, обусловленные невысоким адгезионным взаимодействием компонентов в композите [3]. Недостатки могут быть устранены путем введения модифицирующих добавок – связующих агентов, антипиренов, стабилизаторов, антисептиков, антифунгальных добавок и т. п.

В смесь ТДПК необходимо включать добавки, улучшающие адгезию полимера к древесине, красители, антиокислители, стабилизаторы, повышающие устойчивость материала к воздействию света и температуры, антимикробные и противогрибковые добавки и т. п. Такие добавки хотя и составляют небольшой процент (1–5 %) в рецептуре смеси, однако имеют решающее влияние и на поведение древесно-полимерной массы при переработке, и на свойства конечного продукта (прочность, внешний вид, долговечность).

Главным преимуществом в эффективности ТДПК над древесными материалами являются добавки, внедряемые в пластмассу, в частности связующие агенты, которые помогают придать прочность целлюлозно-древесных волокон окружающей пластмассе, усиливая сцепление между молекулами целлюлозы и полимерами на основе углеводорода. Они также способствуют дисперсии древесных наполнителей. Связующие агенты используются в сочетании с другими добавками: смазочные материалы, термо-, свето-стабилизаторы, красители, антифунгальные добавки. Иногда эти добавки могут вносить негативные эффекты – например, некоторые смазочные материалы склонны к интерференции со связующими агентами. Другая цель состоит в создании многофункциональных добавок, например отдельного соединения, обладающего действием одновременно как связывающего агента и смазочного материала. К настоящему моменту самую обширную группу связующих агентов составляют малеинированные полиолефины. Они состоят главным образом из полиэтилена РЕ или полипропилена РР с функциональными группами малеиновых ангидридов, привитыми на основные цепи полимера. Многие преимущества ТДПК основаны на использовании связующих агентов, которые используются для совмещения базовых полимеров и древесных наполнителей. Если эти связующие компоненты использовать на уровне 1–5 % состава, то они могут значительно повысить прочность древесных композитов, снизить количество поглощаемой ими влаги, увеличить их устойчивость против атмосферных воздействий и безусадочность.

Смазочные материалы являются важной частью комплекта связующих агентов. Некоторые смазочные материалы могут снизить эффективность связующих агентов, но другие практически на нее не

воздействуют. Некоторые смазочные материалы действительно усиливают совместимость между базовыми полимерами и древесными наполнителями даже без добавления связующих агентов. Большой интерес представляют составы добавок, которые объединяют в себе усиленную совместимость с улучшенными смазочными свойствами и имеют форму отдельного молекулярного объекта или синергетических сочетаний ингредиентов.

По истечении нескольких недель после монтажа ТДПК склонен к снижению веса в результате влияния атмосферы и ультрафиолетовых лучей. Некоторое количество древесных волокон может быть вымыто дождевой водой. Непрерывный процесс разрушения пластика вследствие ультрафиолетовой деструкции и вымывание древесины ведет к потере цвета в изделиях из ТДПК. Скапливающаяся влага создает благоприятную среду для возникновения и роста плесени. От пагубного воздействия плесени, грибка и загрязнений необходимо добавлять в ТДПК антифунгальные добавки, защищающие его от появления грибка, плесени, гниения, а также способствующие снижению уровня влагопоглощения.

Для понижения горючести термопластичных полимерных композитов необходимо использовать добавки антипирены, понижающие горючесть полимеров. Антипирены должны отвечать следующим требованиям: совмещаться с полимером; не ухудшать физико-механические свойства материалов; быть нетоксичными, бесцветными. Во многих случаях требуется также, чтобы антипирены были атмосферостойкими, прозрачными, имели высокие диэлектрические показатели, обладали или, наоборот, не обладали пластифицирующим действием. Предполагают, что антипирены действуют двояко: 1) препятствуют пиролизу полимера и замедляют выделение горючих газов пиролиза; 2) образуют слаболетучие негорючие газы, препят-

ствующие воспламенению газов пиролиза. Антипирены разделяют на инертные (не вступающие в реакцию с полимером и образующие с ним однородную физическую смесь) и химически активные (вступающие в химическую реакцию с полимером) [4]. Приведем способы придания с помощью антипирена огнестойкости некоторых используемых термопластичных полимеров в качестве связующего:

- полиэтилен перерабатывают при температурах от 135 до 177 °С. Поэтому его горючесть можно понизить введением оксида сурьмы в сочетании с легкоплавкими хлорированными парафинами или с более стабильными галогенсодержащими циклоалифатическими соединениями;

- огнестойкость полистирола можно повысить введением алифатических, циклоалифатических и ароматических галогенсодержащих соединений в сочетании с оксидом сурьмы;

- жесткий поливинилхлорид негорюч и не требует введения антипиренов; эластичный поливинилхлорид является горючим полимером и для повышения огнестойкости в него вводят добавки. Поскольку эластичный поливинилхлорид уже содержит хлор, введение только оксида сурьмы заметно повышает его огнестойкость [5].

В ТДПК используются и другие добавки: органосиланы; дериваты жирных кислот; длинноцепные хлорированные парафины, а также полиолефиновые полимеры с кислотными ангидридами, внедренные в основные цепи полимеров.

К основным достоинствам строительных изделий из ТДПК по сравнению с традиционными изделиями из древесины – ДСП, ОСБ, ДВП, МДФ, можно отнести следующие:

- изделия имеют гладкие и плотные поверхности;

- в процессе прессования могут быть сформированы пазы, гребни и т. п.;

- плотная и однородная структура по всему поперечному сечению изделий;
- не требуется дополнительная обработка поверхности изделий механизированным инструментом;
- отсутствуют дефекты и пороки, характерные для аналогичных строительных изделий из древесины (сучки, косослой, гниль и др.);
- высокие физико-механические и эксплуатационные качества, стойкость к загниванию, низкие показатели набухания при действии воды и влаги, не требуют естественной или искусственной сушки, плохо горят, гигиеничны, могут иметь любую длину, хорошо удерживают гвозди и шурупы, допускают обработку

- (сверление, пиление и др.) традиционным механизированным инструментом;
- не является токсичными, полностью безопасны для окружающей среды;
- позволяют утилизировать отходы полимеров;
- при использовании формующих шаблонов и нагреве готовых изделий до определенной температуры могут принимать любую геометрическую форму и сохранять ее при последующем охлаждении, что представляет интерес при решении некоторых архитектурно-строительных задач [1].

Приведем сравнительную характеристику физико-механических свойств ТДПК и ДСП (см. таблицу) [1, 6].

Таблица

Сравнение физико-механических свойств ТДПК и ДСП

Показатель	Ед. измер.	Величина	
		для ТДПК	для ДСП ГОСТ 10632
Связующее вещество		PE, PS, PVC	Формальдегид
Плотность,	кг/м ³	1000–1100	550–820
Предел прочности:			
- при изгибе	МПа	22–25	7–14
- при растяжении	«	10–12	3,5
Набухание по толщине за 24 ч	%	3–5	20–30
Водопоглощение за 24 ч	«	до 12	15–50

Выводы и рекомендации. В результате анализа литературных данных установлены первичные требования к составу разрабатываемых терморезактивных древесно-полимерных композитов на основе древесных отходов и вторичных полимеров:

- суммарное количество древесных (целлюлозных) компонентов в составе композита должно находиться в пределах 49–95% по объему, термопластичных полимеров – 15–50 %;
- в качестве наполнителя (заполнителя) следует применять древесные отходы

- фракций 0,05–0,5 и 0,5–8 мм в соотношении от 1:1 до 1:100;
- для повышения прочности при изгибе и ударной прочности динамической прочности вместо фракции 0,5–8 мм или ее части целесообразно применять растительные волокна длиной 1–20 (предпочтительно – 3–7 мм);
- в качестве вторичных терморезактивных полимеров следует применять полиэтилен в количестве 10–30%, поливинилхлорид – 45–55%, полипропилен – 15–35% по объему или их смеси;

- для улучшения эксплуатационных свойств разрабатываемых композитов и технологичности их формовочных смесей следует вводить добавки в суммарном количестве 1–5% по объему: связующие агенты (повышающие сцепление полимера и древесины), антипирены, антифунгинальные добавки, термо- и светостабилизаторы, красители;

- в качестве добавок, повышающих сцепление полимера с древесиной, следует применять малеинированные полиолефины – полиэтилен или полипропилен с привитыми на основные цепи

функциональными группами малеиновых ангидридов;

- в качестве антипиренов следует применять: для полиэтилена – оксид сурьмы в сочетании с легкоплавкими хлорированными парафинами или галогенсодержащими циклоалифатическими соединениями; для полистирола – алифатические, циклоалифатические и ароматические галогенсодержащие соединения в сочетании с оксидом сурьмы; для эластичного поливинилхлорида – оксид сурьмы.

Список литературы

1. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст]: учеб.-справ. пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов-на-Д.: Феникс, 2007. – 368 с.
2. Древесно-полимерная композиция и способ ее получения [Текст]: пат. РФ №2081135; С08 L97/02 / Романов Н.М., Соколова С.И. – № 97118156/04; заявл. 17.10.1997; опубл. 27.06.1999.
3. Способ изготовления материалов и изделий из экологически чистых древеснонаполненных пластмасс [Текст]: пат. РФ №2133255; С08 L97/02 / Бикбау М.Я.; Коршун О.А.; Семенов Л.Л.; Ежов А.А. – №97117225/04; заявл. 17.10.1997; опубл. 20.07.1999.
4. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина – М.: Советская Энциклопедия, 1972. – Т.1. – 1224 с.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]: справочное пособие / пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
6. ГОСТ 10632-2007. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 142 с.

Ключевые слова: древесный отход, вторичный полимер, композиционный материал.

Аннотации

Виконано аналіз літературних даних про композиційні матеріали на основі деревини і термопластичних полімерів. Встановлено первинні вимоги до складу розроблених термореактивних деревно-полімерних композитів на основі деревних відходів і вторинних полімерів, а також до деревних наповнювачів, вторинних полімерів, модифікуючих добавок – зв'язуючих, антипиренів і т. д.

Выполнен анализ литературных данных о композиционных материалах на основе древесины и термопластичных полимеров. Установлены первичные требования к составу разрабатываемых термореактивных древесно-полимерных композитов на основе древесных отходов и вторичных полимеров, а также к древесным наполнителям, вторичным полимерам, модифицирующим добавкам – связующим, антипиренам и т. д.

An analysis of published data on composite materials based on wood and polymers. Set the primary requirements to the developed thermosetting wood polymer composites based on wood waste and secondary polymers, as well as wood fillers, polymers, secondary, modifying additives - binder, flame retardants, etc.