

УДК 691.175.2:674.81

В. В. ЮРЧЕНКО

ГОО ВПО «Донецкий институт железнодорожного транспорта»

ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация. В данной статье выполнен литературный анализ исследований и публикаций о композиционных материалах с использованием отходов древесины и термопластичных полимеров, сформулированы проблемы переработки древесных материалов, цели и методы исследования, рассмотрены основные компоненты термопластичных древесно-полимерных композитов, таких как частицы измельченной древесины; термопластичного полимера; комплекс специальных модифицирующих добавок. Проанализированы и предложены основные методы решения проблемы совмещения экономических, технологических и экологических требований к связующим. Установлены требования к составу разрабатываемых термореактивных древесно-полимерных композитов, а также к древесным наполнителям в виде смеси разной фракции, вторичным термопластичным полимерам, модифицирующим добавкам – связующим, таких как антипирены, стабилизаторы, органосиланы и другие компоненты.

Ключевые слова: древесные отходы, вторичный полимер, композиционный материал.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

При переработке древесных материалов первичные отходы составляют до 55 % перерабатываемой древесины. Использование отходов древесины является важнейшим источником удовлетворения потребностей строительства в эффективных строительных материалах [1]. Однако большая часть отходов сжигается или вывозится в отвалы. В связи с этим ведётся разработка новых строительных материалов на основе отходов древесины, которые должны удовлетворять современным экономическим, экологическим и технологическим требованиям.

Анализ исследований и публикаций [1–6] и др. показал, что в процессе заготовки и переработки образуются отходы древесины трех видов: 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 небезопасные термореактивные полимеры (феноло-, мочевино- или меламиноформальдегидные).

Один из способов 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 PE, полипропилен PP, поливинилхлорид PVC, полистирол PS и 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 при температуре переработки свыше 115 °С.

© В. В. Юрченко, 2020

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ целесообразности производства композиционных материалов на основе древесины и термопластичных полимеров и обоснование первичных требований к составу и компонентам разрабатываемых материалов.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Критико-аналитический обзор литературных данных.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЙ



Рисунок – Содержание основных компонентов в термопластичном древесно-полимерном композите.

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, например, профильные детали для строительства. ТДПК состоят из трех основных компонентов: частиц измельченной древесины; термопластичного полимера; комплекса специальных модифицирующих добавок (рисунок).

Древесный наполнитель

Для получения композитов используют древесно-растительный наполнитель в виде смеси фракции 0,05...0,50 мм и фракции 0,5...8,0 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...0,50 мм составляют частицы пыли и муки, получаемой специальным помолом дисперсного древесно-растительного материала. Фракция 0,5...8,0 мм преобладает среди всех видов дисперсной древесины 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 при получении композитов с высокими свойствами при минимальном содержании полимерного связующего.

В качестве фракции частиц древесно-растительного наполнителя с размером 0,5...8,0 мм можно использовать рубленые растительные волокна длиной 1...20 мм, что позволяет 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 плотность, 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 %. Зависимости деформационно-прочностных 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 и т. п.

В смесь ТДПК необходимо вводить добавки, улучшающие адгезию полимера к древесине, красители, антиокислители, стабилизаторы, повышающие устойчивость материала к действию света и температуры, антимикробные и противогрибковые добавки и др. Такие добавки хотя и составляют небольшой процент (1...5 %) в составе смеси, однако имеют решающее влияние на поведение древесно-полимерной массы при переработке 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 обеспечивают прочность целлюлозно-древесных волокон, усиливая сцепление между молекулами целлюлозы и полимерами на основе углеводорода. Они также способствуют однородности диспергирования древесных наполнителей. Связующие агенты используются в сочетании с другими добавками: смазочные материалы, термо-, светостабилизаторы, красители, антифунгальные добавки. Иногда эти добавки могут вносить негативные эффекты – например, некоторые смазочные материалы склонны к интерференции со связующими агентами.

Разрабатываются многофункциональные добавки, например, обладающие действием одновременно как связывающего агента, так и смазочного материала. В настоящее время 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 применении 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, повысить 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 введения 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 массы в результате влияния атмосферы и ультрафиолетовых лучей. Некоторое количество древесных волокон может быть вымыто дождевой водой. Непрерывный процесс разрушения пластика вследствие ультрафиолетовой деструкции и вымывания 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 вводить 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 удовлетворять 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, препятствующие 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 антипиренов 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 являются токсичными, полностью безопасны для окружающей среды;
- позволяют утилизировать отходы полимеров;
- при использовании формирующих 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].

В таблице приведена сравнительная характеристика физико-механических свойств ТДПК и ДСП (таблица) [1; 6].

Как следует из сравнения физико-механических свойств, ТДПК характеризуется более высоким качеством, чем ДСП на основе формальдегида.

ВЫВОДЫ

В результате анализа литературных данных установлены требования к составу разрабатываемых терморезистивных древесно-полимерных композитов с использованием 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 %;

Таблица – Сравнение физико-механических свойств ТДПК и ДСП

Показатель	Ед. измер.	Величина для:	
		ТДПК	ДСП ГОСТ 10632
Связующее вещество		PE, PS, PVC	Формальдегид
Плотность,	кг/м ³	1 000–1 100	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

– в качестве наполнителя (заполнителя) следует применять древесные отходы фракций 0,05...0,50 и 0,5...8,0 мм в соотношении от 1:1 до 1:100;

– для повышения прочности при изгибе и динамической прочности вместо фракции 0,5...8,0 мм или ее части целесообразно использовать растительные волокна длиной 1...20 мм, предпочтительно – 3...7 мм;

– в качестве вторичных термореактивных 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 формовочных смесей следует вводить добавки в суммарном количестве 1...5 % по объему: связующие (повышающие сцепление полимера и древесины), антипирены, антифунгинальные, термо- и свето-стабилизирующие 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. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] : учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Р.-на-Д. : Феникс, 2007. – 368 с.
2. Патент № 2081135 РФ, МПК, C08 L97/02. Экологически чистая древесно-наполненная пластмасса и способ ее получения [Текст] / О. Н. Быкова, Т. Д. Жданова, О. А. Коршун [и др.] ; патентообладатель Акционерное общество закрытого типа – Международный научно-технологический центр супернаполненных материалов «Поликомэтт», Акционерное общество закрытого типа «Институт материаловедения и эффективных технологий». – № 95111069/04; заяв. 1995-07-12 ; опубл. 1997-06-10. – 20 с.
3. Патент № 2133255; МПК, C08 L97/02. Способ получения экологически чистой древесно-наполненной пластмассы [Текст] / М. Я. Бикбау, О. А. Коршун, Л. Л. Семенов, А. А. Ежов ; патентообладатель Открытое акционерное общество Московский институт материаловедения и эффективных технологий. – № 97117225/04 ; заяв. 1997-10-17 ; опубл. 1999-0-20. – 7 с.
4. Энциклопедия полимеров [Текст] : в 3 т. : т. 1 / Под ред. В. А. Каргина (гл. ред.) [и др.]. – М. : Советская Энциклопедия, 1972. – 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 [Текст]. – Взамен ГОСТ 10632-89 ; введ. 2009-01-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 12 с.

Получена 04.12.2019

В. В. ЮРЧЕНКО

ДОЦІЛЬНІСТЬ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА
ОСНОВІ ВІДХОДІВ ДЕРЕВИНИ І ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ
ДОО ВПО «Донецький інститут залізничного транспорту»

Анотація. У даній статті виконано літературний аналіз досліджень і публікацій про композиційні матеріали з використанням відходів деревини та термопластичних полімерів, сформульовані проблеми переробки деревних матеріалів, цілі та методи дослідження, розглянуті основні компоненти термопластичних деревно-полімерних композитів, таких як частинки здрібненою деревини; термопластичного полімеру; комплекс спеціальних модифікуючих добавок. Проаналізовано та запропоновано основні методи вирішення проблеми суміщення економічних, технологічних і екологічних вимог до в'язучих. Встановлено вимоги до складу розроблюваних термореактивних деревно-полімерних композитів, а також до деревних наповнювачів у вигляді суміші різної фракції, вторинних термопластичних полімерів, модифікуючих добавок – в'язучих, таких як антипірени, стабілізатори, органосилани та інші компоненти.

Ключові слова: деревні відходи, вторинний полімер, композиційний матеріал.

VITALIY YURCHENKO

EXPEDIENCY OF PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON
WASTE OF WOOD AND THERMOPLASTIC POLYMERS

State Educational Institution Higher Vocational Education «Donetsk Railway Transport Institute»

Abstract. This article provides a literature analysis of studies and publications on composite materials using wood wastes and thermoplastic polymers, formulates problems of processing wood materials, goals and research methods, considers the main components of thermoplastic wood-polymer composites, such as particles of crushed wood; thermoplastic polymer; a complex of special modifying additives. The main methods for solving the problem of combining economic, technological and environmental requirements for binders are analyzed and proposed. The requirements are established for the composition of the developed thermosetting wood-polymer composites, as well as for wood fillers in the form of a mixture of different fractions, secondary thermoplastic polymers, modifying additives – binders, such as flame retardants, stabilizers, organosilanes and other components.

Key words: wood waste, secondary polymer material, composite material.

Юрченко Віталій Вікторович – старший преподаватель кафедры строительства и эксплуатации путей и сооружений ГОУ ВПО «Донецкий институт железнодорожного транспорта». Научные интересы: строительство дорог, композиционные материалы на основе древесины и термопластичных полимеров.

Юрченко Віталій Вікторович – старший викладач кафедри будівництва і експлуатації колій та споруд ДОО ВПО «Донецький інститут залізничного транспорту». Наукові інтереси: будівництво доріг, композиційні матеріали на основі деревини та термопластичних полімерів.

Yurchenko Vitaliy – Senior Lecturer, Construction and Maintenance of Roads and Structures Department, State Educational Institution Higher Vocational Education «Donetsk Railway Transport Institute». Scientific interests: civil engineering of highways, composite materials based on wood and thermoplastic polymers.