

9. РЕСУРСООЩАДНІ ТА ЕКОЛОГОБЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕРЕВООБРОБКИ

УДК 630*816.2

П.А. БЕХТА¹, П.В. ЛЮТИЙ²

ВПЛИВ РІЗНОГО ТИПУ МОДИФІКУВАЛЬНИХ ДОБАВОК І ЇХ СУМІШЕЙ НА ВЛАСТИВОСТІ ДЕРЕВИННО-ПОЛІМЕРНИХ ПЛИТ

Проаналізовано вплив введення в деревинно-полімерну композицію різноманітних модифікувальних добавок на фізико-механічні властивості деревинно-полімерних плит. Встановлено, що додавання всіх запропонованих модифікувальних добавок дає змогу децю підвищити показник межі міцності під час статичного згинання, однак їх вплив на показники водостійкості є неоднозначним. Зокрема, додавання таких модифікувальних добавок, як малеїновий ангідрид та лігносульфонат кальцію призводить до стрімкого підвищення водопоглинання та набрякання деревинно-полімерних плит за товщиною. Серед запропонованих модифікувальних добавок найвищі показники міцності та водостійкості деревинно-полімерних плит спостережено у разі додавання таких модифікувальних сумішей: лігносульфонату кальцію та полівінілового спирту; технічного парафіну та полівінілового спирту; лігносульфонату кальцію, технічного парафіну та полівінілового спирту.

***Ключові слова:** деревинно-полімерні плити, межа міцності під час статичного згинання, водопоглинання, набрякання за товщиною, модифікувальні добавки.*

¹ БЕХТА Павло Антонович – дійсний член Лісівничої академії наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу. Національний лісотехнічний університет України. Україна, м. Львів, 79057. Тел.: +38(032) 238-44-99. Факс: +38(032) 237-89-05. E-mail: bekhta@ukr.net

² ЛЮТИЙ Павло Володимирович – асистент кафедри технології деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу. Національний лісотехнічний університет України. Україна, м. Львів, 79057. Тел.: +38(032) 238-44-99. E-mail: pawa_lyutyj@ukr.net

Постановка проблеми. Деревинно-полімерні плити (ДПП) на основі термопластичних полімерів характеризуються задовільними фізико-механічними показниками зі вмістом деревинного наповнювача до 50 % [1]. Подальше збільшення вмісту наповнювача призводить до значного зниження водостійкості й погіршення показників міцності. Отже, ДПП із

підвищеним вмістом деревинного наповнювача, для збереження високих експлуатаційних характеристик, потребують введення модифікувальних добавок, класифікацію яких залежно від їх призначення зображено на рис. 1.

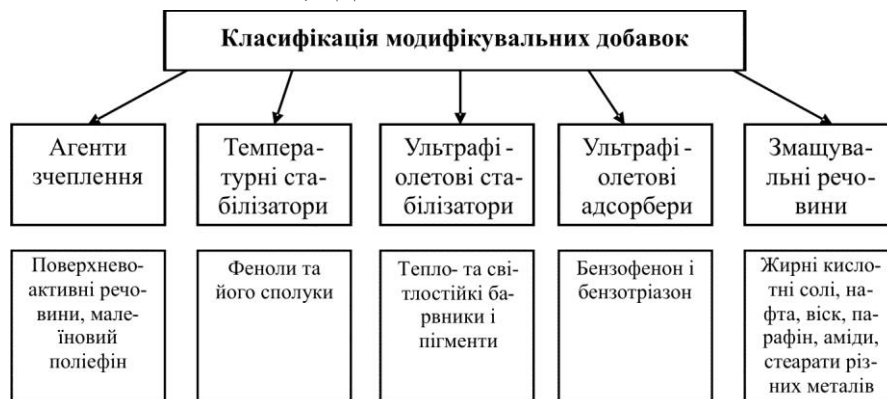


Рис. 1. Класифікація модифікувальних добавок

Зокрема, агенти зчеплення покращують адгезію деревини до полімеру, температурні стабілізатори зменшують деструкцію деревини під час виготовлення, тобто сполуки, котрі дають змогу збільшити текучість розплаву термопластичного полімеру за невисоких температур [2]. Ультрафіолетові стабілізатори зменшують деструкцію термопластичних полімерів, оскільки останні під дією світлових променів старіють, що супроводжується зміною кольору (з білого або прозорого в жовтий) і, відповідно, погіршенням фізико-механічних показників.

Ультрафіолетові адсорбери поглинають ультрафіолетові промені, зменшуючи деструкцію деревини, а змащувальні речовини наносять на поверхні деревинних частинок та термопластичного полімеру, що дає змогу якісно перемішувати суміш, а також зменшити витрати електроенергії під час перемішування.

Проаналізувавши згадані групи модифікувальних добавок, найвпливовішими на фізико-механічні показники у разі виготовлення ДПП методом плоского пресування є: агенти зчеплення, змащувальні речовини та температурні стабілізатори. Враховуючи вартість і доступність модифікувальних добавок, для експериментальних досліджень було запропоновано використання таких речовин: малеїновий ангідрид, технічний парафін, лігносульфонат кальцію, полівініловий спирт.

Мета роботи – встановити вплив різного типу модифікувальних добавок та їх сумішей на властивості деревинно-полімерних плит.

Методика досліджень. Для виконання експериментальних досліджень було використано такі матеріали: деревинна стружка, подрібнені відходи поліетилену високого тиску (ВПЕ), малеїновий ангідрид, лігносульфонат кальцію, технічний парафін, полівініловий спирт. Склад деревинно-полімерної композиції був таким: стружка – 60 %, ВПЕ – 32,5 %; модифікувальна добавка – 7,5 %. Деревинно-полімерні плити виготовляли за таких режимних параметрів пресування: тиск – 3,5 МПа, температура – 180 °С,

тривалість – 1,0 хв/мм, тиск допресування (охолодження) – 1,5 МПа.

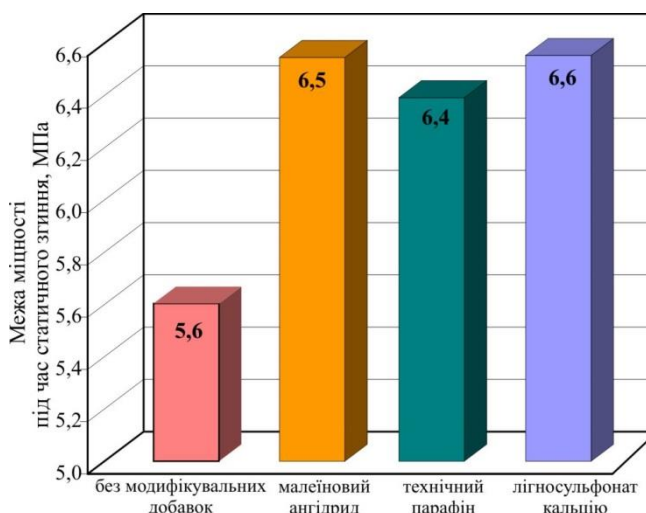


Рис. 2. Залежність межі міцності під час статичного згинання від типу модифікувальних добавок

Результати досліджень. Модифікувальні добавки по-різному впливають на фізико-механічні показники ДПП. Зокрема, межа міцності під час статичного згинання у разі додавання малеїнового ангідриду підвищується в 1,16 раза; технічного парафіну – в 1,1 раза; лігносульфонату кальцію – в 1,2 раза порівняно з ДПП без модифікувальних добавок (рис. 2). Усі модифікувальні добавки негативно впливають на питомий опір витягуванню шурупів (рис. 3). До того ж, для різних модифікувальних добавок його значення є практично однаковим, що вказує на незначний їх вплив на цей показник. Однак показник питомого опору витягуванню шурупів порівняно із стружковими плитами (60-100 Н/мм) є досить високим (95,7-103,7 Н/мм). Таке підвищення показників міцності ДПП можна пояснити тим, що малеїновий ангідрид має значну кількість реакційних центрів (гідроксильні групи та подвійний зв'язок), а також складний ефірний зв'язок, який не потребує високої енергії для розриву.

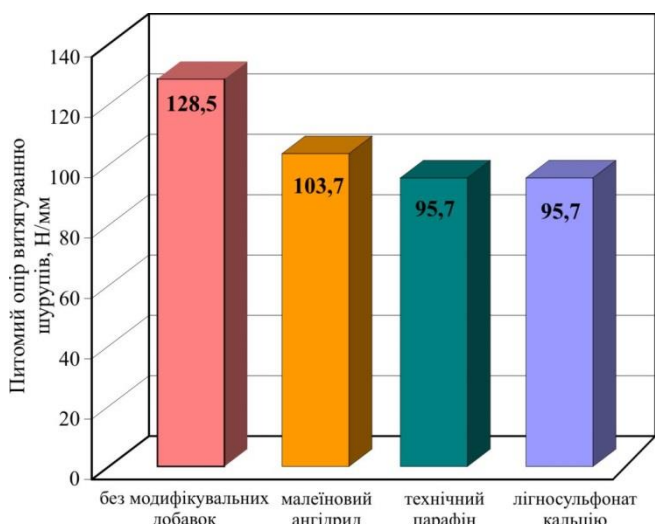


Рис. 3. Залежність питомого опору витягуванню шпурців від типу модифікувальних добавок

Ці функціональні групи вступатимуть у взаємодію з гідроксильними групами компонентів деревини (целюлози, геміцелюлози та лігніну), а також із реакційними групами, що містяться в ВПЕ, наявність яких доведено в роботі [3]. Малеїновий ангідрид можна вважати буфером між деревиною та ВПЕ. Взаємодія малеїнового ангідриду з елементами деревини (рис. 4) дає змогу зшити функціональні групи целюлози та геміцелюлоз із утворенням сітчастої структури, що сприяє підвищенню міцності ДПП.

Парафін, будучи низькоплавким аналогом поліетилену, знижує його температуру текучості та в'язкість, що дає змогу термопластичному полімеру

легше й швидше проникати в капілярно-пористу структуру деревинних частинок, сприяє ефективнішому диспергуванню в'язівника, а також рівномірному розподілу його в об'ємі матеріалу [4, 5]. Дія парафіну зменшує температуру та тривалість пресування ДПП, що значно підвищує продуктивність та знижує енерговитрати пресового обладнання. Зменшення температури та тривалості пресування також сприяє мінімізації термодеструкційних процесів, які відбуваються в деревині.

Необхідно зауважити, що дія парафіну поєднує в собі кілька різних функцій, – він виступає як агент зчеплення, ультрафіолетовий адсорбер, температурний стабілізатор та змащувальна речовина. Однак введення в деревинно-полімерну композицію понад 10% парафіну є недоцільним [4], оскільки на поверхні деревинних частинок утворюється його товстий шар, який ускладнює розплав термопластичного полімеру проникати в капілярно-пористу структуру деревини, що відповідно знижує показники міцності ДПП.

Окрім малеїнового ангідриду, також і лігносульфонати, маючи велику кількість реакційних груп (-SO₃H), сприяють інтенсивному утворенню нових адгезійних і хімічних зв'язків із деревинним наповнювачем і ВПЕ, що своєю чергою покращує фізико-механічні властивості ДПП загалом. Зокрема, на рис. 5 зображено одну з можливих взаємодій між лігносульфонатами та целюлозою деревини. Окрім того, маючи гідроксильні групи, вони можуть утворювати водневі зв'язки з макромолекулами целюлози та геміцелюлозами. Результатом взаємодії лігносульфонатів та гідроксильних груп деревини є утворення макромолекул, котрі зв'язані між собою ефірними та водневими зв'язками.

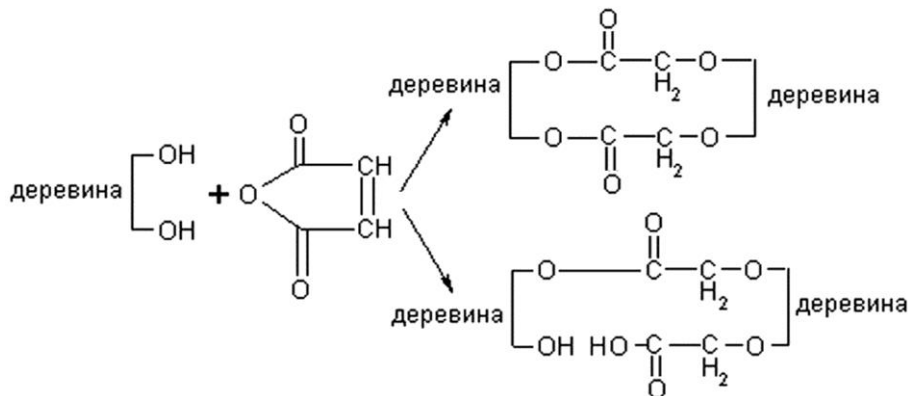


Рис. 4. Взаємодія малеїнового ангідриду з елементами деревини

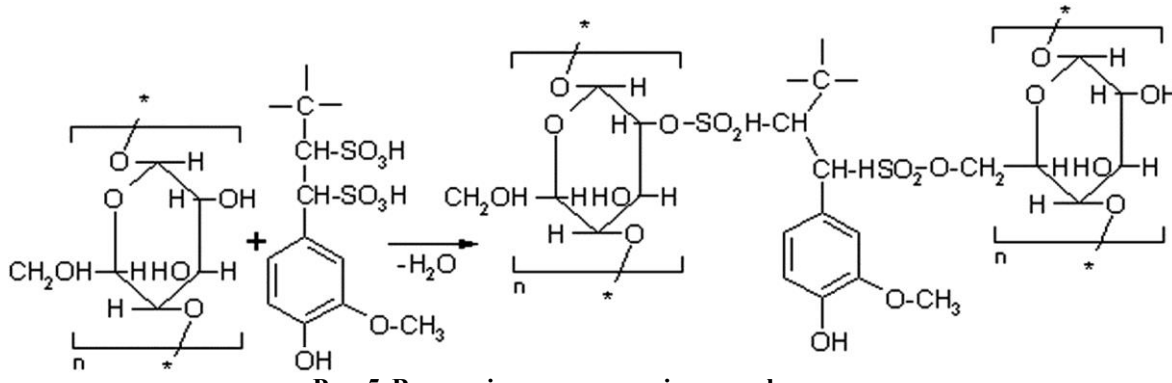


Рис. 5. Взаємодія целюлози з лігносульфонатами

Однак малеїновий ангідрид (див. рис. 4) і кількість реакційних груп, негативно впливають на лігносульфонат кальцію (див. рис. 5), маючи велику водостійкість ДПП. Зокрема, під час додавання

малеїнового ангідриду водопоглинання підвищується 1,1 раза, набрякання за товщиною – в 1,3 раза, а під час додавання лігносульфонату кальцію – у 1,5 та 2,0 раза, відповідно. Додавання ж технічного парафіну знижує водопоглинання та набрякання за товщиною в 5,5 та 2,0 рази, відповідно (рис. 6, 7).

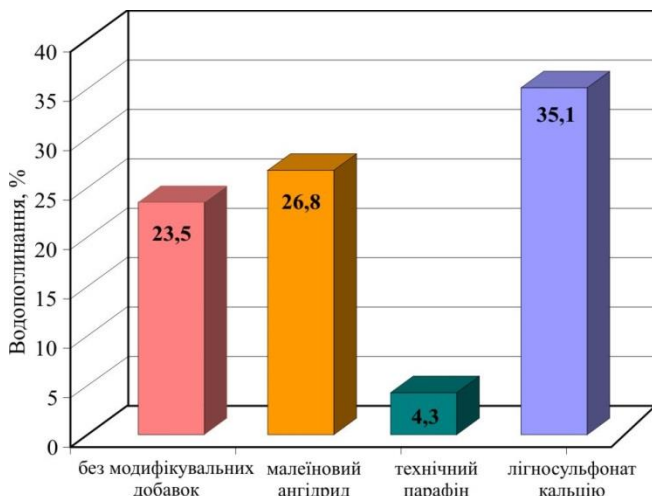


Рис. 6. Залежність водопоглинання від типу модифікувальних добавок

Отже, необхідно зауважити, що введення в деревинно-полімерну композицію такої модифікувальної добавки, як малеїновий ангідрид, є неефективним і недоцільним, оскільки не дає змоги очікувано підвищити показник межі міцності під час статичного згинання.

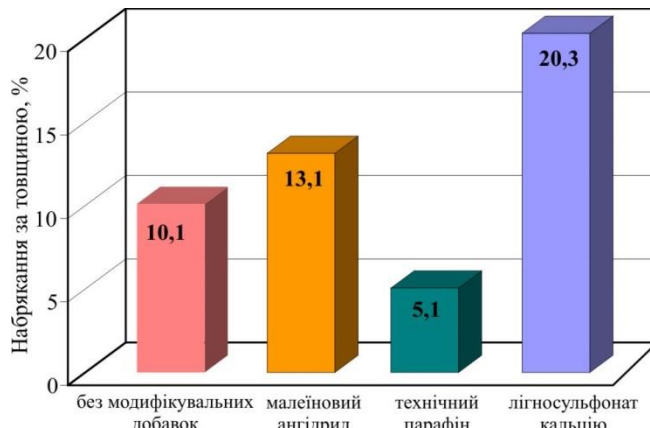


Рис. 7. Залежність набрякання за товщиною від виду модифікувальних добавок

Окрім малеїнового ангідриду, до агентів зчеплення відносять і полівініловий спирт (ПВС). ПВС, будучи полярним полімером, може взаємодіяти з функціональними групами на поверхні деревини, а також утворювати водневі зв'язки з її компонентами, що сприяє переважній їх локалізації на межі поділу деревина – полімер [4]. Однак ПВС вважається біодеградуючим полімером, введення якого призводитиме до зменшення терміну експлуатації матеріалу [4].

Окрім того, за підвищених температур (близько 180 °С) відбувається деструкція ПВС із значним зменшенням його ступеня полімеризації й утворення вінілового та інших спиртів. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є додавання до ПВС стабілізаторів, які, з одного боку, дадуть змогу зменшити біодеградацію полімеру, а з іншого – підвищити його стійкість до дії високих температур. Зокрема, такою модифікувальною добавкою можуть виступати лігносульфонати. Взаємодія ПВС із сульфогрупами лігносульфонатів сприятиме утворенню сполук із міцними ефірними зв'язками (рис. 8), для розриву яких необхідно прикласти значну енергію і, відповідно, дасть змогу його стабілізувати.

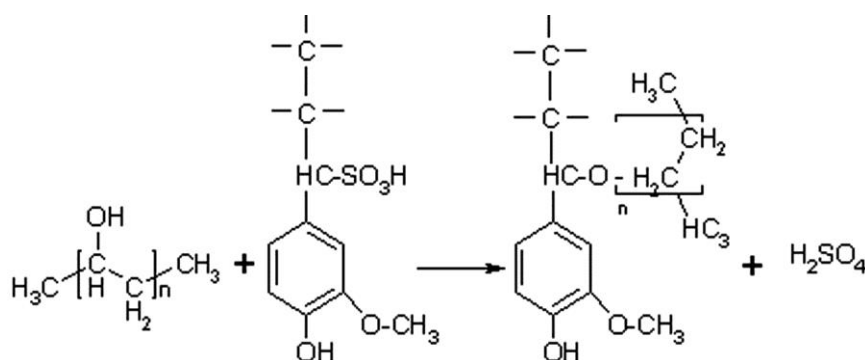


Рис. 8. Взаємодія полівінілового спирту з лігносульфонатами

Побічним продуктом взаємодії лігносульфонатів та ПВС може бути сульфатна кислота (див. рис. 8), яка надалі може вступати в реакцію як із компонентами деревини, так і з лігносульфонатами. Зокрема, вступаючи у взаємодію з целюлозою, вона значно знижує ступінь її полімеризації, що дає змогу підвищити аморфність і, відповідно, полегшити проникність ВПЕ в її структуру. У разі взаємодії сульфатної кислоти з лігніном, руйнується його

сітчаста структура, що сприяє утворенню лігносульфонатів.

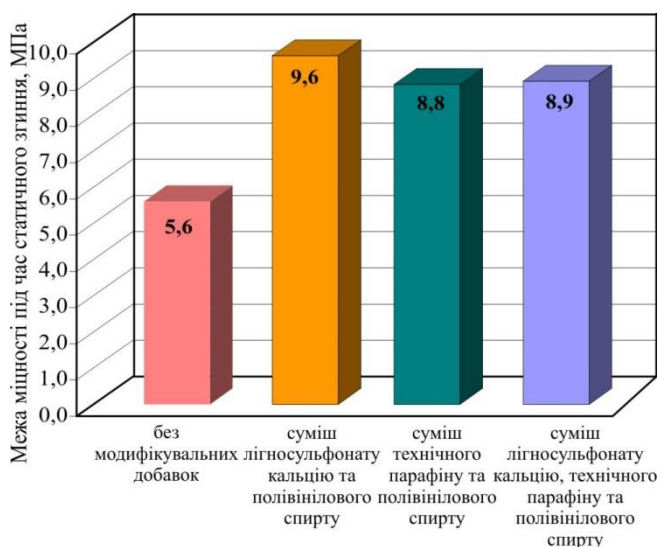


Рис. 9. Вплив сумішей модифікувальних добавок на межу міцності під час статичного згинання

Ефективним шляхом зменшення термодеструкційних процесів ПВС є також додавання до його композиції парафіну, який, як вище вже зазначалося, дає змогу знижувати температуру текучості ВПЕ та його в'язкість, а також зменшує температуру та тривалість пресування ДПП.

Зокрема, у разі додавання суміші лігносульфонату кальцію та полівінілового спирту межа міцності під час статичного згинання зростає в 1,7 раза; суміші технічного парафіну та полівінілового спирту – в 1,6 раза; суміші лігносульфонату кальцію, технічного парафіну та полівінілового спирту – в 1,6 раза порівняно з ДПП без модифікувальних добавок (рис. 9). Однак, як і у разі додавання малеїнового ангідриду, під час введення в деревинно-полімерну композицію суміші модифікувальних добавок дещо зменшується показник питомого опору витягуванню шурупів (рис. 10).

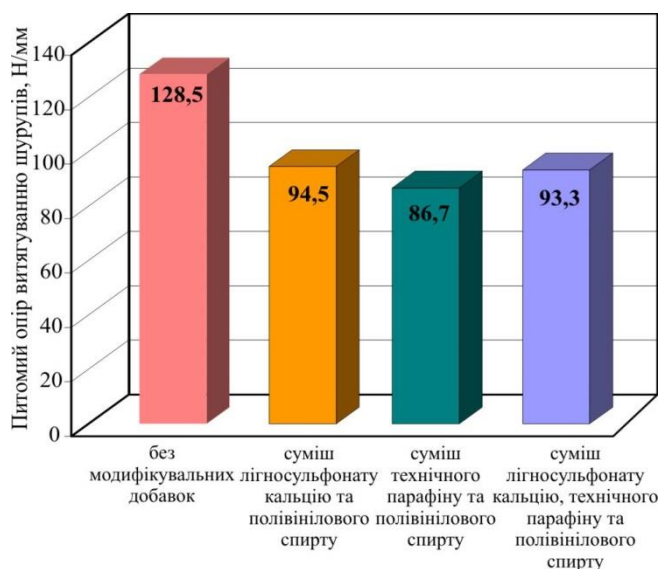


Рис. 10. Вплив сумішей модифікувальних добавок на питомий опір витягуванню шурупів

ПВС, взаємодіючи із целюлозою та геміцелюлозами, утворює міжмолекулярні зв'язки, міцність яких дорівнює міцності простих ефірних зв'язків (рис. 11), що й дає змогу значно покращити фізико-механічні властивості ДПП. Поряд з тим, ПВС може взаємодіяти і з функціональними групами, що є у ВПЕ, виступаючи в такому випадку агентом зчеплення термопластичного полімеру та деревинних частинок. Отже, можна припустити, що ПВС підвищує полімерофільність неполярного ВПЕ до деревини, покращуючи при цьому механічні властивості ДПП.

Додавання суміші технічного парафіну та полівінілового спирту знижує водопоглинання в 3,3 раза, а набрякання ДПП за товщиною – в 1,6 раза; суміші лігносульфонату кальцію, технічного парафіну та полівінілового спирту – в 2,8 та 1,4 раза, відповідно (рис. 12). Додавання ж суміші лігносульфонату кальцію та полівінілового спирту знижує водопоглинання в 1,1 раза, однак підвищує набрякання за товщиною в 1,3 раза.

Молекули лігносульфонатів і лігніну деревини мають подібну сітчасту структуру, їм досить складно орієнтуватися відносно гідроксильних груп ПВС, тому взаємодія між ними відбувається лише на межі поділу фаз (див. рис. 8). Решта ж функціональних груп ПВС та лігносульфонатів, які не прореагували з функціональними групами деревини та між собою, вступатимуть у взаємодію з молекулами води, що й призводитиме до незначного підвищення набрякання ДПП за товщиною (див. рис. 12). Цей недолік можна виправити за рахунок введення в композицію незначної кількості парафіну, що стрімко підвищує водостійкість таких плит.

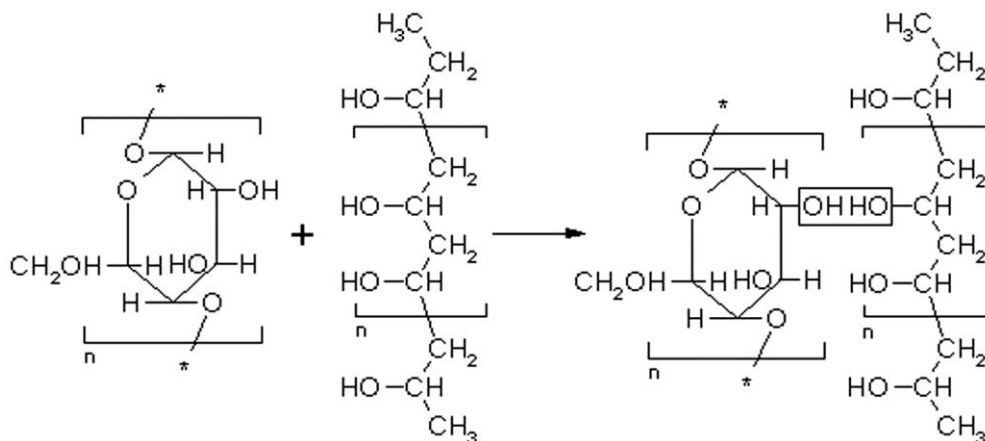


Рис. 11. Утворення ковалентних зв'язків між полівініловим спиртом і целюлозою

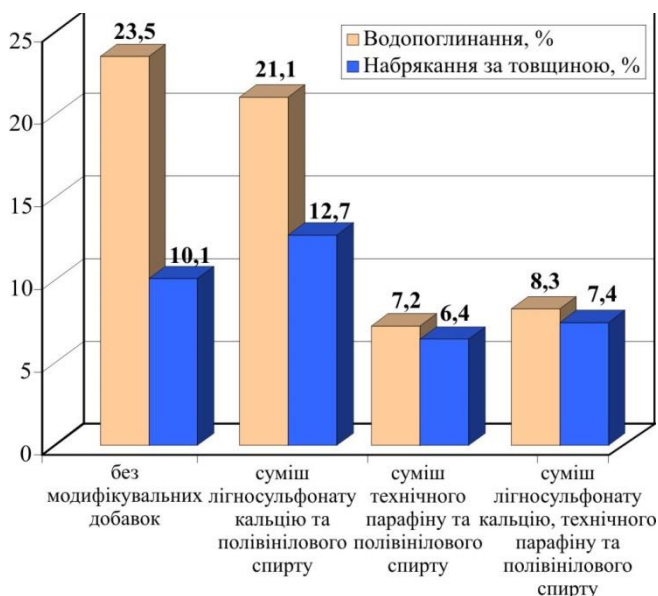


Рис. 12. Вплив сумішей модифікувальних добавок на водостійкість ДПП

Висновки. Модифікування деревинно-полімерної композиції є актуальним та перспективним напрямком покращення фізико-механічних властивостей ДПП. Уведення всіх запропонованих модифікувальних добавок сприяє підвищенню показника межі міцності під час статичного згинання, однак додавання малеїнового ангідриду та лігносульфату кальцію призводить до стрімкого підвищення водопоглинання і набрякання ДПП за товщиною. Окрім того, додавання усіх вибраних модифікувальних добавок призводить до зниження питомого опору витягуванню шурупів, хоча цей показник і так є досить високим. Необхідно зауважити, що введення такої модифікувальної добавки, як малеїновий ангідрид, є неефективним і недоцільним, оскільки не дає змоги очікувано підвищити показник межі міцності під час статичного згинання. Найвищі показники межі міцності під час статичного згинання спостережено під час додавання модифікувальних сумішей, зокрема: технічного парафіну та полівінілового спирту; лігносульфату кальцію та полівінілового спирту; лігносульфату кальцію, технічного парафіну та полівінілового спирту. Врахувавши особливості ДПП, отриманих на основі різних модифікувальних сумішей, рекомендовано застосування ДПП на основі

суміші лігносульфату кальцію та полівінілового спирту у сухих приміщеннях із більшими навантаженнями.

ДПП на основі сумішей: технічного парафіну та полівінілового спирту; лігносульфату кальцію, технічного парафіну та полівінілового спирту доцільно застосовувати в агресивних середовищах з дещо меншими навантаженнями під час згинання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бехта П.А. Вплив виду деревинного наповнювача на властивості деревинно-полімерних матеріалів / П.А. Бехта, П.В. Лютий // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2010. – Вип. 20.5. – С. 91-93.
2. Wood plastic composites study – technologies and UK market opportunities: research report // The Waste and Resources Action Program, 2003. – 101 p.
3. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов : учебн. пособ. / А.С. Клинков, П.С. Беляев, М.В. Соколов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
4. Вплив модифікуючих добавок на властивості деревно-полімерних матеріалів / В.Д. Мишак, В.Ф. Анненков, І.П. Мельник та ін. // Лісове господарство, лісова, паперова і деревообробна промисловість : міжвідомч. наук.-техн. зб. – Львів : Вид-во УкрДІТУ. – 1988. – № 3. – С. 36-37.

П.А. Бехта, П.В. Лютий

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНОГО ТИПА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК И ИХ СМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ ПЛИТ

Проанализировано влияние введения в древесно-полимерную композицию различного типа модифицирующих добавок на физико-механические свойства древесно-полимерных плит. Установлено, что добавление всех предложенных модифицирующих добавок позволяет повысить предел прочности при статическом изгибе, однако их влияние на показатели водостойкости является неоднозначным. В частности, добавление таких модифицирующих добавок, как малеиновый ангидрид и лигносульфонат кальция приводит к стремительному повышению водопоглощения и разбухания древесно-полимерных плит по толщине. Среди предложенных модифицирующих добавок самые высокие показатели прочности и водостойкости древесно-полимерных плит

наблюдаются в случае добавления таких модифицирующих смесей: лигносульфоната кальция и поливинилового спирта; технического парафина и поливинилового спирта; лигносульфоната кальция, технического парафина и поливинилового спирта.

Ключевые слова: древесно-полимерные плиты, предел прочности при статическом изгибе, водопоглощение, разбухание по толщине, модифицирующие добавки.

P.A. Bekhta, P.V. Lyuty

INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF MODIFYCATING ADDITIVES AND THEIR MIXES ON THE WOOD-PLASTIC COMPOSITES PROPERTIES

The addition of different types of modifycating additives on properties of WPC analyzed. The addition of modifiers and their mixtures into wood-polymer composition allows to increase bending strength and to reduce water absorption and thickness of swelling. The water absorption and thickness of swelling of WPC increased when the malefic anhydride and lignosulfonat calcium were used. But the water resistance increased when the technical paraffin was used. The malefic anhydride addition wasn't so effective and then polyvinyl alcohol was used. The polyvinyl alcohol addition increases bending strength and water resistance. Then the different mixes of modifycating additives were established. The highest durability and water resistance of WPC are observed under the addition of the following modifycating mixes: lignosulfonat calcium and polyvinyl alcohol; technical paraffin and polyvinyl alcohol; lignosulfonat calcium, technical paraffin and polyvinyl alcohol. The WPC on the basis of the lignosulfonat calcium and polyvinyl alcohol are necessary to be used in dry buildings with highest loadings. The WPC on the basis of the technical paraffin and polyvinyl alcohol; lignosulfonat calcium, technical paraffin and polyvinyl alcohol are necessary to be used in damp environments with low loadings.

Keywords: wood-plastic composites, bending strength, water absorption, thickness of swelling, modifycating additives.

