

УДК 678.743.22; 678.046.52

Исламов А.М. – аспирант

E-mail: iam16@yandex.ru

Бурнашев А.И. – кандидат технических наук

Фахрутдинова В.Х. – кандидат химических наук, доцент

Низамов Р.К. – доктор технических наук, профессор

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Создание вспененных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

Аннотация

В работе изучалась возможность получения вспененных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида (ПВХ). Было изучено влияние различных порофоров и нуклеаторов на физико-механические свойства полученных материалов, и определены их оптимальные концентрации. Установлено, что присутствие даже небольшого количества древесного наполнителя в расплаве полимера препятствует снижению плотности образцов даже в присутствии нуклеаторов разложения порофоров.

Ключевые слова: древесно-полимерный композит, поливинилхлорид, вспенивание, порофор, азодикарбонамид, бикарбонат натрия.

Введение

Древесно-полимерный композит (ДПК) – современный высокоэффективный строительный материал, возникший сравнительно недавно, который представляет собой термопластичный полимер, наполненный древесной мукой (ДМ), сочетающий положительные свойства, как пластмасс, так и органического наполнителя. В отличие от изделий из натуральной древесины они отличаются высокой водо- и биостойкостью, устойчивостью к внешним атмосферным воздействиям, изотропностью физико-механических свойств.

ДПК на основе ПВХ обладают более высокими физико-механическими свойствами, негорючестью по сравнению с композитами на других термопластичных связующих (ПЭ, ПП, ПС). Тем не менее, им присущи недостатки, одним из которых является высокая плотность данного материала ($1300-1400 \text{ кг/м}^3$) по сравнению с изделиями из натуральной древесины ($500-600 \text{ кг/м}^3$) и ДПК на основе полиолефинов, ПС ($900-1000 \text{ кг/м}^3$) [1, 2]. Данный недостаток ограничивает применение ДПК на основе ПВХ для элементов декора, наружного сайдинга, оконных и дверных рам. Возможным способом решения этой проблемы является вспенивание материалов до значений плотности, при которых снижение прочностных и эксплуатационных свойств композита будет несущественным.

Вспенивание полимеров зависит от технологических параметров оборудования, свойств исходного сырья и физических свойств расплава перерабатываемых композиций (вязкость, коэффициент диффузии газов, модуль эластичности) [3]. Конечной целью данного процесса является получение газонаполненного материала с равномерной мелкопористой структурой с преимущественно замкнутыми порами. Именно данная структура позволит получить наиболее рациональное сочетание физико-механических свойств [4].

Вспенивание полимерных материалов осуществляется с помощью газообразователей, подразделяемых на физические (ФГО) и химические (ХГО). ФГО представляют собой соединения, выделяющие газ в результате физических процессов (испарение, кипение, десорбция) при повышении температуры или уменьшении давления, при этом не претерпевающие химических превращений [5]. В качестве них могут быть использованы твердые вещества (уголь, глина, силикагель), низкокипящие летучие жидкости (ароматические, алифатические, циклические, галогенированные углеводороды, эфиры, кетоны, спирты) и газы (воздух, N_2 , CO_2 , Ar , He , NH_3) [2, 6]. Использование ФГО в производстве вспененных пластмасс с каждым годом увеличивается. К недостаткам

данного типа газообразователей относятся низкое качество получаемой структуры пенопласта (сообщающиеся поры), необходимость больших капитальных затрат на специальное оборудование и соблюдения строгих требований по безопасности для окружающей среды и на производстве с точки зрения взрыво- и пожаробезопасности [2, 3].

Наибольшее практическое применение нашли химические газообразователи (ХГО), выделяющие газы в результате необратимого термического разложения (порофоры), обратимого (равновесного) термического разложения и химического взаимодействия с каким-либо ингредиентом композиций или между компонентами, составляющими порообразователи [2]. Это обусловлено легкостью введения газообразователей в композицию и возможностью их переработки на существующем оборудовании без каких-либо существенных изменений. Для производства вспененного ПВХ в качестве ХГО применяют различные по природе соединения и их смеси. Наиболее общедоступными и дешевыми являются неорганические ХГО. К ним относятся различные соли, выделяющие при разложении углекислый газ и аммиак (бикарбонаты и карбонаты натрия, калия, аммония), водород (боргидрид натрия), а также кристаллизационную воду (двуводный гипс, перборат натрия, фосфаты металлов). К их недостаткам можно отнести низкую температуру разложения (ниже температуры плавления полимеров), высокую диффузию образующихся газов CO_2 и NH_3 через стенки ячеек, приводящие к образованию неоднородной открыто-ячеистой структуры [2, 3, 7].

Среди ХГО органической природы (азо- и диазосоединения, нитрозосоединения, сульфогидразиды, производные мочевины и др.) самым широко используемым для большинства термопластов и эластомеров является азодикарбонамид (АДК) [8]. Азот, выделяющийся при разложении, является эффективным вспенивающим газом, благодаря более низкой скорости диффузии через расплав полимера [9]. Газовое число АДК составляет 220-260 $\text{см}^3/\text{г}$, которое можно увеличить до 420 $\text{см}^3/\text{г}$ в присутствии катализаторов [10].

Имеется ряд публикаций [11-16], в которых авторы получили вспененные композиты на основе ПВХ с плотностью близкой к натуральной древесине и характеризующиеся небольшой степенью наполнения (40-50 м.ч.). Из анализа данных работ можно сделать вывод о трудности получения данных материалов. Это связано с тем, что введение древесной муки приводит к увеличению вязкости ПВХ расплава, который сам является высоковязким. Увеличение температуры переработки (свыше 190°C) является недопустимым и связано с возникновением деструктивных процессов, как в ПВХ, так и в древесной муке.

Исходя из вышесказанного, целью нашей работы явилось получение вспененных древесно-полимерных композитов на основе ПВХ пониженной плотности при высокой степени наполнения без существенного изменения прочностных свойств.

Объекты и методы исследований

В работе осуществлялось вспенивание ПВХ композиции следующего состава:

- суспензионный ПВХ марки С-7058 – 100 масс.ч.;
- термостабилизатор Interstab – 5,5 масс.ч.;
- модификатор ударной прочности FM-22 – 7 масс.ч.;
- древесная мука марки 180, модифицированная связующим агентом;
- связующий агент кремнезоль (КЗ) производства ОАО «КазХимНИИ»,

представляющий собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами SiO_2 (от 5 до 9,5 нм) сферической формы.

В качестве газообразователей использовались азодикарбонамид АДК (ТУ 113-38-110-91-94) и бикарбонат натрия БН (ГОСТ 2156-76).

Процесс модификации древесного наполнителя заключался в его предварительном механическом смешении с кремнезолью в лопастном смесителе и последующей сушке ($T_{\text{сушки ДМ}} = 103 \pm 2^\circ\text{C}$) до постоянной массы.

Смешение композиций осуществлялось на лабораторных вальцах при температуре ниже разложения газообразователей. Композиции с содержанием пластификатора перед вальцеванием прогревались в течение 40 минут при 80 °C для ускорения пластификации.

Вспененные образцы из приготовленных композиций получали на экструзионном пластометре Gotech gt-7100-mi при температуре 190 °C и нагрузке 21,6 кг. Струя

расплавленной композиции на выходе из сопла расширялась за счет резкого снижения давления, с образованием вспененного экструдата-жгута.

Обсуждение результатов

На начальном этапе работы исследовалась эффективность выбранных газообразователей (АДК, БН) для вспенивания ПВХ-композиций без содержания древесного наполнителя. Кроме этого, в качестве газообразователей рассматривались карбамид (ГОСТ 2081-92), и смесь бикарбонат натрия/лимонная кислота (соотношение 1:1; 1,3:1; 3:1), но из-за низкой вспенивающей способности не были рассмотрены в статье. У полученных вспененных образцов измерялась средняя плотность, прочность при растяжении, водопоглощение (рис. 1).

Из представленных рисунков видно, что оптимальной концентрацией АДК является 0,4 м.ч., при которой достигается снижение плотности с 1,4 до 0,95 г/см³ (на 32 %). Дальнейшее введение порофора практически не оказывает влияния на плотность.

Оптимальной концентрацией БН является 2,2 м.ч., при которой достигается снижение плотности с 1,4 до 0,85 г/см³ (на 39 %).

Введение порофоров ведет к закономерному снижению прочности ПВХ образцов – 54 % для АДК, и на 74 % для БН, и увеличению водопоглощения в 2 и 6 раз соответственно. Резкое увеличение водопоглощения после прохождения оптимальной концентрации связано с возникновением открытой пористости.

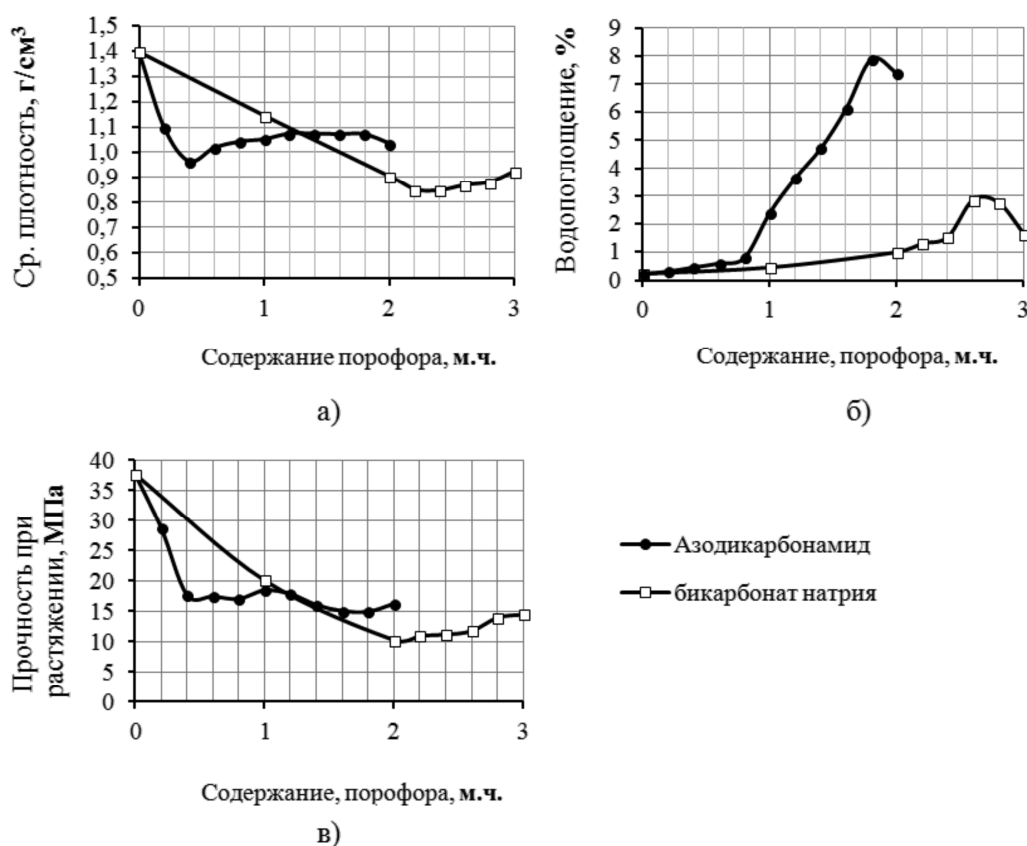


Рис. 1. Влияние газообразователей на среднюю плотность (а), водопоглощение (б) и прочность при растяжении (в) вспененных ПВХ-композиций

Ячеистая структура ПВХ-образцов (без содержания древесной муки), образующаяся в результате введения газообразователей, была рассмотрена на оптическом микроскопе (увеличение 100х). Из микрофотографий (рис. 2) видно, что АДК по сравнению с БН способствует образованию более равномерной мелкоячеистой структуры, и является более эффективным как газообразователь.

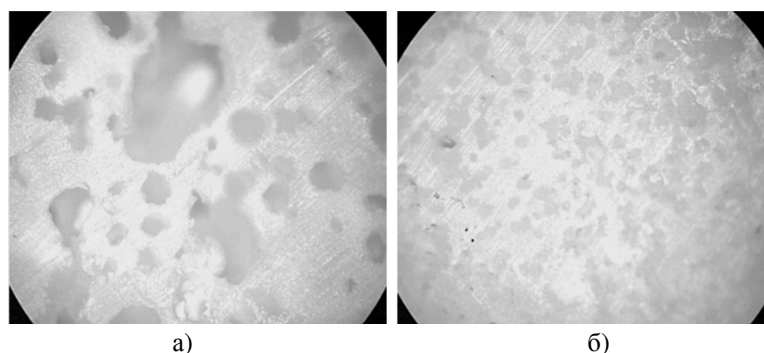


Рис. 2. Микрофотографии ячеистой структуры ПВХ-образцов, содержащих БН (а) и АДК (б)

Далее в ПВХ-композиции, содержащие порофоры, осуществлялось введение древесной муки (ДМ), предварительно модифицированной кремнезолом по способу описанном в [17]. Данный модификатор использовался в роли связующего агента для увеличения степени взаимодействия между полимером и наполнителем, для предотвращения миграции вспенивающих газов из композита через слабые межфазные слои.

Было показано (рис. 3), что введение даже небольшого количества наполнителя (10-20 м.ч.) приводит к снижению эффективности вспенивания материала. Вероятно, это связано с достижением той вязкости расплава, при котором распирающие усилия вспенивающих газов оказывается недостаточным для процесса порообразования.

Для повышения вспенивающей способности порофоров в ПВХ-композиции без ДМ было предпринято введение добавок-нуклеаторов. Как известно [18], они служат зародышами для образования первичных ячеек, активируют оптимальное выделение газов и способствуют развитию мелкопористой ячеистой структуры. В качестве нуклеаторов были введены: диоксид титана, мел гидрофобизированный, микрокремнезем, тальк, полиэтиленовый воск, стеариновая кислота, стеарат цинка, карбамид и диоктилфталат (ДОФ). Наиболее эффективным оказался диоктилфталат (рис. 4).

Оптимальной концентрацией ДОФ в ПВХ-композициях без ДМ является значение 16 м.ч. для обоих порофоров, при которой снижение прочности композитов незначительна. Прерывание кривых связано с тем, что образцы с содержанием пластификатора выше 24 м.ч. экструдировались при нагрузке 10 кг, как пластифицированные ПВХ-материалы.

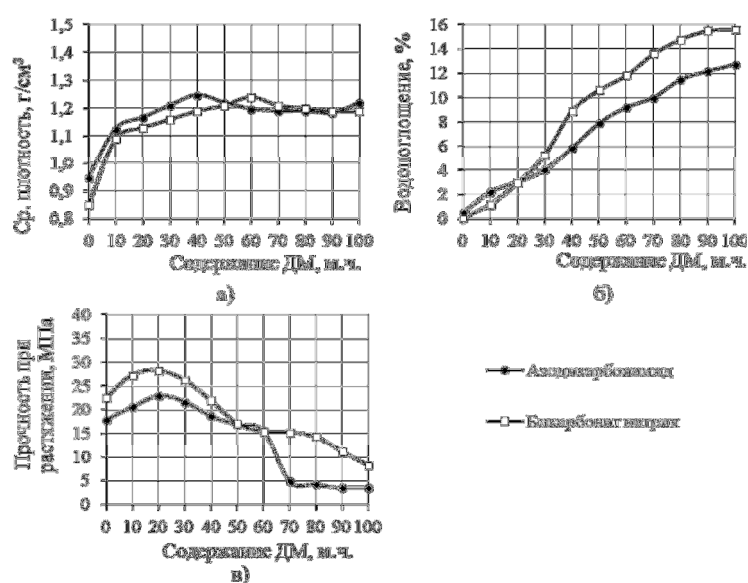


Рис. 3. Влияние древесной муки на среднюю плотность (а), водопоглощение (б) и прочность при растяжении (в) вспененных древеснонаполненных ПВХ-образцов

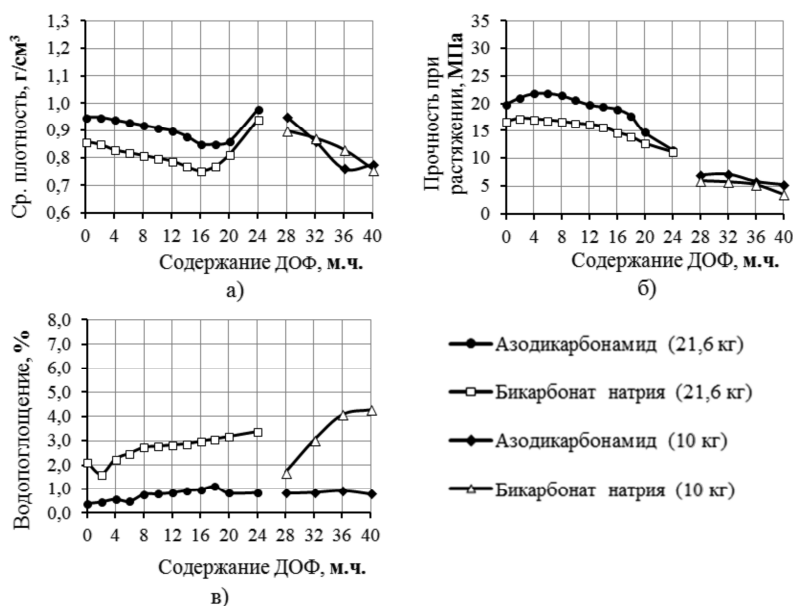


Рис. 4. Влияние диоктилфталата на среднюю плотность (а), водопоглощение (б) и прочность при растяжении (в), вспененных древеснонаполненных ПВХ-образцов

Однако, использование пластификатора не позволило существенно снизить плотность получаемых древесно-полимерных композитов (рис. 5). Также было установлено, что различный порядок введения компонентов в исходную композицию, температурные режимы не влияют на эффективность вспенивания.

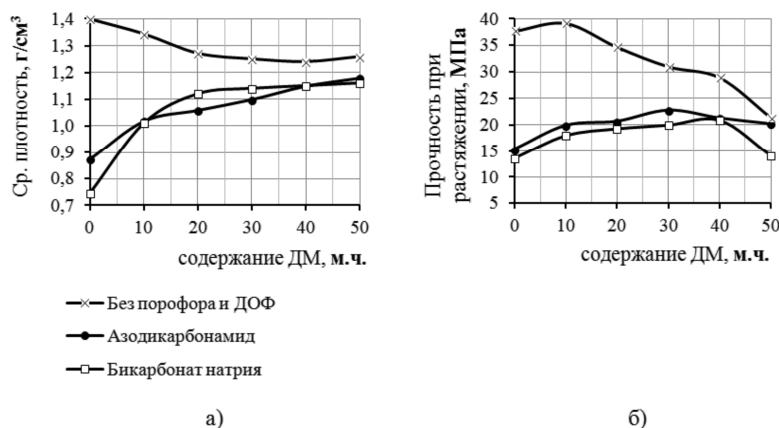


Рис. 5. Влияние древесной муки на среднюю плотность (а) и прочность при растяжении (б) для исходных ПВХ-образцов и образцов с содержанием порофоров и ДОФ (16 м.ч.)

Заключение

Таким образом, была показана возможность получения древесно-полимерных композитов с пониженной плотностью при использовании в качестве порофоров 0,4 м.ч. АДК или 2,2 м.ч. БН совместно с 16 м.ч. нуклеатором ДОФ. Было достигнуто снижение плотности образцов на 15 % и 10 % при введении 20-30 и 40-50 м.ч. ДМ, соответственно, с сохранением прочностных свойств.

Список библиографических ссылок

1. Patterson J. New opportunities with wood-flour-foamed PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology, 2001, V. 7, Issue 3. – P. 138-141.

2. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технологии вспенивания. Пер. с англ. Под ред. к.т.н. А.М. Чеботаря. – СПб.: Профессия, 2009. – 600 с.
3. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. – Владимир: Владимирский государственный университет, 2003. – 176 с.
4. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980. – 504 с.
5. Маския Л. Добавки для пластических масс. Перевод с англ. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
6. Richard Gendron. Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development. Polymeric foams series. CRC Press, 2005. – 290 p.
7. Вспенивающие агенты для поливинилхлоридных композиций. Обзорная информация. Химическая промышленность. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 45 с.
8. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ: научное издание. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. 2-е изд. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.
9. Rhomie L. Heck III. A review of commercially used chemical foaming agents for thermoplastic foams // Journal of Vinyl and Additive Technology, 1998, V. 4, Issue 2. – P. 113-116.
10. Chanda M., Salil K. Roy. Plastics Technology Handbook, Fourth Edition (Plastics Engineering). CRC Press; 4 edition, 2006. – 896 p.
11. Matuana L.M., Park C.B., Balatinez J.J. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC / wood-fiber composites // Polymer Engineering & Science, 1997, V. 37, Issue 7. – P. 1137-1147.
12. US Pat. № 6 344 268 D.J. Stucky and R. Elinski. Foamed polymer-fiber composite. Date of Patent: February 5, 2002
13. US Pat. № 6590004B1. Burch E. Zehner. Foam composite wood replacement material. Date of Patent: July 8, 2003
14. Вспененный элемент с включенной в него целлюлозой: пат. 2435800 Рос. Федерация. № 2010101883/04; заявл. 21.01.2010; опубл. 10.12.2011 Бюл. № 34. – 18 с.
15. US Pat. № 5 847 016 Carroll W. Cope, Marion, Va. Polymer and wood flour composite extrusion. Date of Patent: December 8, 1998.
16. Matuana L.M., Mengelloglu F. Manufacture of rigid PVC / wood-flour composite foams using moisture contained in wood as foaming agent // Journal of Vinyl and Additive Technology, 2002, V. 8, Issue 4. – P. 264-270.
17. Способ получения древесно-полимерной композиции на основе жесткого поливинилхлорида: пат. 2465292 Рос. Федерация. № 2011116744/05; заявл. 27.04.2011; опубл. 27.10.2012 Бюл. № 30. – 6 с.
18. Shutov F.A. In: Handbook of polymeric foams and foam technology. Klempner D., Frisch K. (Eds.), 1991, Hanser, Munich, Chap. 17.

Islamov A.M. – post-graduate student

E-mail: iam16@yandex.ru

Burnashev A.I. – candidate of technical sciences

Fakhrutdinova V.Kh. – candidate of chemical sciences, associate professor

Nizamov R.K. – doctor of technical sciences, professor

Abdrahmanova L.A. – doctor of technical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Creation of foamed wood-polymer composites based on polyvinylchloride

Resume

In this work the possibility of receiving the foam wood-polymer composites on the basis of polyvinyl chloride (PVC) was investigated, which have higher physical and mechanical properties, flame retardant compared with other thermoplastic polymers (PE, PP, PS). Nevertheless, they have disadvantages, one of which is a material of high density (1300-1400

kg/m³) when compared with the products from natural wood (500-600 kg/m³) and wood-polymer composites based polyolefins, PS (900-1000 kg/m³). Influence of various chemical blowing agents (azodicarbonamide, sodium bicarbonate) and nucleator on physical and mechanical properties of the received materials was studied. Azodicarbonamide in comparison with bicarbonate of sodium is more effective as a blowing agent since it leads to formation of uniform close-meshed structure. It is established that introduction of a small amount of a wood-filler in melt of polymer interferes with decrease of density of samples even in the presence of gassing nucleators, which presumably occurs due to decrease in a pliability of melt to the excreted blowing gases. Authors reached decrease in density of composites by 10-15 % depending on extent of filling, without considerable deterioration of strength properties.

Keywords: wood-polymer composite, polyvinylchloride, foaming, blowing agent, azodicarbonamide, sodium bicarbonate.

Reference list

1. Patterson J. New opportunities with wood-flour-foamed PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology, 2001, V. 7, Issue 3. – P. 138-141.
2. Klempner D., Sendidzharevich V. Polymer foams and foaming technology. Translat. from english. Ed. Ph.D. A.M. Chebotar. – SPb.: Profession, 2009. – 600 p.
3. Panov Y.T. The scientific basis for the creation of the second generation foams. – Vladimir: Vladimir State University. – 2003. – 176 p.
4. Berlin A.A., Shutov F.A. Chemistry and technology of gas-filled high. – M.: Nauka, 1980. – 504 p.
5. Maskiya L. Additives for plastics. Translated from English. – M.: Chemistry, 1978. – 184 p.
6. Richard Gendron. Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development. Polymeric foams series. CRC Press, 2005. – 290 p.
7. Blowing agents for polyvinylchloride compositions. Overview. Chemical industry. – M.: NIYTEHIM, 1984. – 45 p.
8. Grossman F. Guidelines for the development of compositions based on PVC: scientific publication. Translate from English. Ed. V.V. Guzeeva. 2nd ed. – SPb.: Fundamentals and Technologies, 2009. – 606 p.
9. Rhomie L. Heck III. A review of commercially used chemical foaming agents for thermoplastic foams // Journal of Vinyl and Additive Technology, 1998, V. 4, Issue 2. – P. 113-116.
10. Chanda M., Salil K. Roy. Plastics Technology Handbook, Fourth Edition (Plastics Engineering). CRC Press; 4 edition. 2006. – 896 p.
11. Matuana L.M., Park C.B., Balatinecz J.J. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC / wood-fiber composites // Polymer Engineering & Science, 1997, V. 37, Issue 7. – P. 1137-1147.
12. US Pat. № 6 344 268 D.J. Stucky and R. Elinski. Foamed polymer-fiber composite. Date of Patent: February 5, 2002.
13. US Pat. № 6590004B1. Burch E. Zehner. Foam composite wood replacement material. Date of Patent: July 8, 2003.
14. Foam element with the inclusion of cellulose: the patent 2435800 Russian Federation. № 2010101883/04; It is declared 21.01.2010; it is published 10.12.2011. The bulletin № 34. – 18 p.
15. US Pat. № 5 847 016 Carroll W. Cope, Marion, Va. Polymer and wood flour composite extrusion. Date of Patent: December 8, 1998.
16. Matuana L.M., Mengeloglu F. Manufacture of rigid PVC / wood-flour composite foams using moisture contained in wood as foaming agent // Journal of Vinyl and Additive Technology, 2002, V. 8, Issue 4. – P. 264-270.
17. A method for producing wood-based polymer composition of the hard PVC: the patent 2465292 Russian Federation. № 2011116744 / 05; It is declared 27.04.2011; it is published 27.10.2012. The bulletin № 30. – 6 p.
18. Shutov F.A. In: Handbook of polymeric foams and foam technology. Klempner D., Frisch K.(Eds.), 1991, Hanser, Munich, Chap. 17.