

УДК 678.743.22

Бурнашев А.И. – аспирант

E-mail: airatbyr@rambler.ru

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Колесникова И.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: irinafeos@rambler.ru

Низамов Р.К. – доктор технических наук, профессор

E-mail: Nizamov@kgasu.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ВЛИЯНИЕ ПОРОДЫ И ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ НА СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ*

АННОТАЦИЯ

Разработана композиция на основе непластифицированного поливинилхлорида и модифицированной наноразмерным связующим агентом древесной муки. Определена оптимальная порода и влажность применяемого органического наполнителя. Исследованы технологические и эксплуатационные характеристики полученных материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: древесно-полимерный композит, жесткий поливинилхлорид, наноразмерный связующий агент.

Byrnashev A.I. – post-graduate student

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

Kolesnikova I.V. – candidate of technical sciences, associate professor

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

Khazin V.G. – doctor of technical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

INFLUENCE OF BREED AND MOISTURE OF WOOD FLOUR ON THE PROPERTIES OF NANOMODIFIED POLYVINYLCHLORIDE WOOD-POLYMER COMPOSITES

ABSTRACT

A composition based on rigid polyvinylchloride and nanoscale coupling agent modified wood flour is developed. Optimum breed and moisture of used organic filler is determined. Technological and operational characteristics of the received materials are investigated.

KEYWORDS: wood-polymer composite, rigid polyvinylchloride, nanoscale coupling agent.

Использование наполнителей в производстве композиционных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) позволяет получать изделия с улучшенным комплексом свойств, сократить расход дорогостоящего полимерного сырья и существенно уменьшить стоимость.

Все большее применение в качестве наполнителей жестких ПВХ-композиций находят органические отходы в виде дисперсной древесной муки. Выбор древесной муки в качестве наполнителя объясняется низкой стоимостью, общедоступностью, легкостью помола, большими запасами, высокой дисперсностью и нетоксичностью.

В результате проведенного литературного поиска [1-4] оказалось, что порода древесной муки, используемой при изготовлении ДПК на основе ПВХ, чаще всего выбирается в зависимости от доступности и затратности, однако многие физико-механические свойства древесины зависят от ее макро- и микроструктуры и влажности.

*Работа выполнена в рамках реализации ГК № 16.740.11.0026 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Изучению влияния природы древесного наполнителя на свойства композиционного пластифицированного ПВХ материала посвящена работа [5]. В результате проведенных исследований автор делает выводы, что порода древесины существенного влияния на эксплуатационные и технологические характеристики наполненного ПВХ материала не оказывает.

Элементарный химический состав древесной муки всех пород практически одинаков, однако содержание основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина) в древесной муке хвойных и лиственных пород отличается (табл) [6].

Таблица 1

Основные компоненты древесины

Тип породы древесины	Содержание компонента, %		
	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин
Хвойные породы древесины (сосна, пихта, ель)	45-52	17-23	35
Лиственные породы древесины (клен, ясень)	35-42	15-25	23-27

Требования разных источников по максимально допустимой влажности сильно варьируются – от 1 до 9 % [2, 3, 5]. Чем выше влажность, тем больше времени требуется для ее удаления, резко снижается производительность формующего оборудования [7].

В нашей работе было исследовано влияние породы и влажности исходной и наномодифицированной древесной муки марки 180 на свойства получаемых высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе жесткого поливинилхлорида. Использовалась древесная мука на основе хвойных и лиственных пород с исходной влажностью 7,2 % для хвойной и 7,4 % для лиственной при хранении в закрытом отапливаемом помещении (20 ± 1 °С). За абсолютно сухую древесную муку принимался органический наполнитель после длительной сушки (10 ч.) при 103 ± 2 °С.

Первоначально было определено максимальное количество древесной муки марки 180 в жестких ПВХ-материалах, позволяющее перерабатывать композиции методом вальцевания. В качестве традиционного (контрольного) наполнителя использовался гидрофобизированный мел.

Испытания проводились на пленочных образцах по следующим эксплуатационно-техническим и технологическим показателям: прочность на растяжение, относительное удлинение, водопоглощение и термостабильность (рис. 1).

При стандартных рецептуре и технологических параметрах смешения формирование пленочных образцов с равновесной влажностью в 7,4 % с наполнением более 60 масс. ч. не представляется возможным. Для образцов, наполненных абсолютно сухой (~0 %) древесной мукой, удалось увеличить степень наполнения до 70 масс. ч.

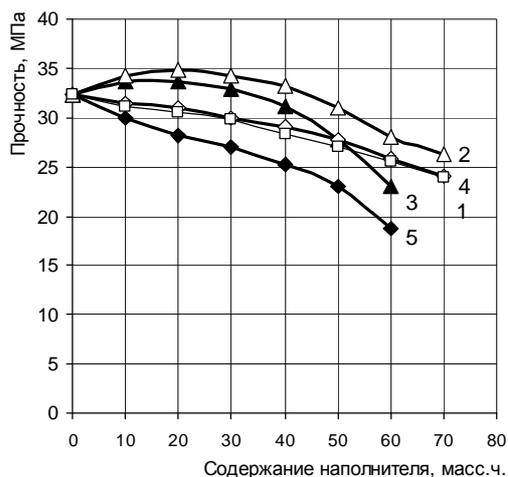
Прочностные показатели образцов, наполненных высушенной древесной мукой хвойной породы, превышают показатели образцов, наполненных лиственной древесной мукой, и контрольных с мелом на 3-5 МПа.

Все это доказывает необходимость предварительной сушки применяемой древесной муки. При вальцевании (нагреве) вода, увеличиваясь в объеме, ведет себя как вспенивающий агент, препятствуя образованию водородных связей между ОН-группами молекул целлюлозы [8]. Эти водородные связи плотно удерживают и скрепляют вместе цепи целлюлозы и образуют твердые стабильные кристаллические области [3]. Таким образом, связь между молекулами целлюлозы ослабевает вплоть до полного расщепления микрофибрил (длинных тонких молекул целлюлозы, переплетенных между собой) на отдельные линейные молекулы [6]. В результате получается пористый материал с пониженной адгезией между полимерной матрицей и древесной мукой с невысокими прочностными показателями.

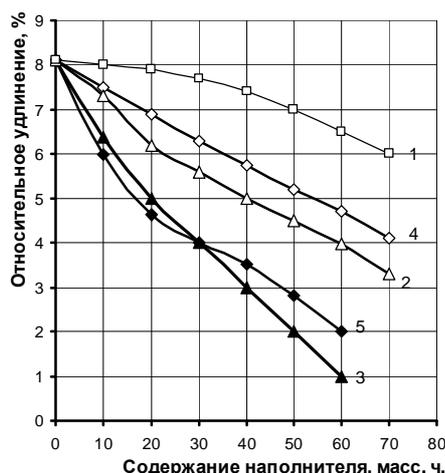
Преимущество образцов на основе хвойной муки, по сравнению с образцами на основе лиственной, обусловлено, по-видимому, более высоким содержанием лигнина – природного адгезива, расположенного внутри целлюлозных волокон и между ними.

Экстремум по прочности при 20 масс. ч. связан, видимо, с распределением высокодисперсного наполнителя в межмолекулярных областях, связанных между собой проходными цепями, при этом наблюдается некоторое упорядочение структурных фрагментов полимера [9].

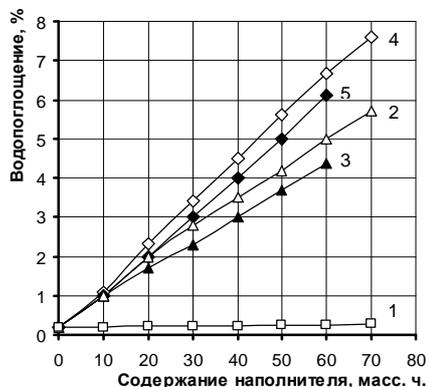
Равномерное снижение относительного удлинения закономерно при увеличении степени наполнения.



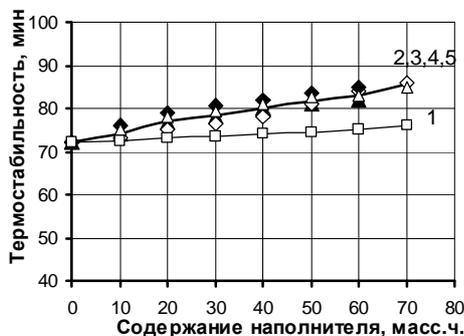
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Зависимости прочности (а), относительного удлинения (б), водопоглощения (в) и термостабильности (г) жестких ПВХ-композиций от содержания мела (1) и древесной муки: хвойной породы абсолютно сухой (2) и исходной (3) и лиственной породы абсолютно сухой (4) и исходной влажностями (5)

Рост водопоглощения обусловлен высокой гидрофильностью древесной муки, причем максимальные показатели для муки лиственной породы обусловлены, вероятно, более высоким, по сравнению с хвойной древесной мукой, содержанием в составе целлюлозы. Молекула целлюлозы представляет собой гигроскопичную полярную молекулу, которая легко подвергается водородному связыванию, ответственному за способность древесины абсорбировать влагу из окружающей среды [10].

В составе образцов с равновесной влажностью уже имеется некоторое количество влаги, поэтому водопоглощение этих образцов немного ниже, чем у высушенных.

Увеличение термостабильности объясняется адсорбцией выделяющегося при термодеструкции хлористого водорода развитой системой микропор древесной муки, независимо от породы и влажности.

Предельное содержание древесной муки в ПВХ-композиции зависит от характера и степени взаимодействия на границе раздела полимерная матрица – наполнитель. Низкая адгезия между древесной мукой и непластифицированным поливинилхлоридом не позволила получить высоконаполненные композиции с сохранением необходимых технологических и эксплуатационных свойств.

Целью настоящей работы является обеспечение необходимого уровня взаимодействия ПВХ и древесной муки для создания высоконаполненных (с содержанием органического наполнителя более 50 % масс.) древесно-полимерных композиций.

Основным способом увеличения адгезии между ПВХ и древесными наполнителями при разработке высоконаполненных композитов является использование связующих агентов – соединений органической или неорганической природы, предназначенных для образования прочных связей на границе раздела «полимер-органический наполнитель».

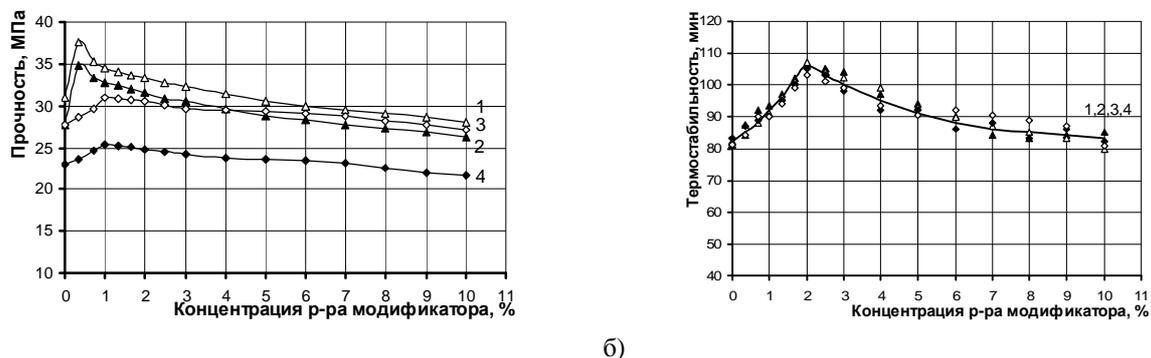
Связующие агенты органической природы, например изоцианаты, взаимодействуют с полярными группами (-ОН) целлюлозы и лигнина древесного наполнителя. Связующие агенты неорганической природы чаще проявляются как модификаторы поверхности органического наполнителя [10], делая гидрофильную поверхность древесного волокна гидрофобной, подобно полимерной матрице. В результате поверхностная энергия органического наполнителя приближается к значению расплавленного ПВХ, а следствием является повышение адгезии [11].

Так как ПВХ и древесная мука – полярные полимеры с сильно кислотными характеристиками [12], нами предложен механизм улучшения адгезии, основанной на взаимодействии кислотно-основных и донорно-акцепторных сил. В таких взаимодействиях одна фаза реагирует как донор (основание), а другая – как акцептор электронов (кислота) [11]. Модификация поверхности древесной муки осуществлялась изменением кислотно-щелочных характеристик органического наполнителя связующим агентом неорганической природы из числа наноразмерных.

Модификатор представлял собой коллоидный раствор с $pH = 10,3$, содержащий частицы размером 5-9,5 нм. Предполагалось, что пропитка раствором древесной муки будет способствовать увеличению основности поверхности, благодаря присутствию в составе модификатора гидроксильных ОН-групп.

Модификатор использовался в виде 1-10 % раствора с шагом в 1 %. В области малых концентраций (до 2) шаг равнялся 0,33 %. Далее разбавленный до необходимых концентраций раствор модификатора и древесная мука механически перемешивались. После высушивания при температуре $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов до постоянной массы модифицированная древесная мука хвойной и лиственной пород с влажностью $7,8 \pm 0,2 \text{ } \%$ и в абсолютно сухом состоянии использовалась для наполнения непластифицированных ПВХ-композиций. Состав композиции включал: ПВХ (100 масс. ч.), модифицированная древесная мука (50 масс. ч.), термостабилизатор (5,5 масс. ч.) и модификатор ударной прочности (7 масс. ч. на масс. ч. ПВХ).

Полученные образцы испытывались на прочность при растяжении и термостабильность. Результаты проведенных испытаний наномодифицированных образцов представлены на рис. 2.



а)

б)

Рис. 2. Зависимости прочности (а) и термостабильности (б) наномодифицированных (1-10 % раствором) жестких ПВХ-композиций от содержания модификатора: хвойной породы абсолютно сухой (1) и исходной (2) и лиственной породы абсолютно сухой (3) и исходной влажностями (4)

Рост прочности при повышении концентрации раствора модификатора связан, по-видимому, с увеличением электростатического взаимодействия активных групп ПВХ и наномодифицированной древесной муки, создающего благоприятные условия для контактной электризации, происходящей при соприкосновении сильно полярных полимеров и активных наполнителей [14].

Экстремум по прочности при модификации 0,35 %-ным нанораствором для высушенной древесной муки хвойной породы масс. ч. связан, видимо, с оптимальным соотношением модификатора и лигнина. Следует отметить, что прочностные показатели хвойных образцов на основе высушенной наномодифицированной древесной муки выше по сравнению с остальными образцами. Это доказывает, что порода древесины важна и при наномодификации, а полученное древесной мукой активное электрическое состояние зависит от влажности органического наполнителя.

Равномерное снижение относительного удлинения связано с процессом охрупчивания, развивающимся при сушке наномодифицированной древесной муки.

Увеличение термостабильности обусловлено, вероятно, связыванием входящим в состав модификатора щелочным металлом выделяющегося в процессе термодеструкции хлористого водорода [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ежов Б.С. и др. Свойства композиций на основе пластифицированного ПВХ с древесными наполнителями / Б.С. Ежов, В.Б. Мозжухин, И.И. Козлова, В.В. Гузеев, Г.П. Малышева, Н.П. Уртминцева, А.М. Киселев, С.М. Юшкова // Пластические массы, 1988, № 7. – С.12-14.
2. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Под. ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
3. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
4. Kokta V.V., Maldas D., Beland P. Composites of poly (vinyl chloride) and wood fibers. Part II. Effect of chemical treatment / Polym. Compos, 1990, № 11. – P. 84-89.
5. Тихонов Н.Н. Исследование в области разработки новых материалов на основе ПВХ, наполненного отходами деревообрабатывающей промышленности // Пластические массы, 2000, № 9. – С. 41-43.
6. Fabiyi J.S. Chemistry of wood plastic composite weathering: a Dissertation for the degree of Doctor of philosophy / in the College of Graduate Studies // James Sunday Fabiyi, University of Idaho, 2007. – 227 p.
7. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
8. Winandy J.E., Rowell R.M. The Chemistry of Wood Strenght, Chapter 5 of The Chemistry of Solid Wood (Ed.: Rowell, R.M.), American Chemical Society, Washington, DC, 1984. – 218 p.
9. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями: дис. ... докт. техн. наук: защищена 29.05.2009 / Низамов Р.К. – Казань, 2007. – 369 с.
10. Lu J.Z.. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a rewiw of agents and treatments / Society of Wood science and technology, 1998. – 17 p.
11. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч Поливинилхлорид / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
12. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B. Surface Characteristics of Chemically Modified Fibers Determined by Inverse Gas Chromatography / Wood Fiber Science, Vol. 31, 1999. – P. 116-127.
13. Коршун О.А. Экологически чистые древеснонаполненные пластмассы / О.А. Коршун, Н.М. Романов, И.Х. Наназашвили // Строительные материалы, 1997, №5. – С. 8-11.
14. Минскер К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева. – М.: Химия, 1972. – 424 с.

REFERENCES

1. Ezhov B.S. Properties of compositions based on plasticized PVC with wood filler / B.S. Ezhov, V.B. Mozzhukhin, I.I. Kozlov, V.V. Guzeev, G.P. Malyshev, N.P. Urtmintseva, A.M. Kiselev, S.M. Yushkova // Plastics, 1988, № 7. – P.12-14.
2. Guidance on development of compositions based on PVC / Edited by R.Grossman. Translated by V. Gyzeev.- St.P: Scientific foundations and technology, 2009. – 608 p.
3. Klyosov A.A. Wood-plastic composites.- St.P: Scientific foundations and technology, 2010. – 736 p.
4. Kokta V.V., Maldas D., Beland P. Composites of poly (vinyl chloride) and wood fibers. Part II. Effect of chemical treatment / Polym. Compos, 1990, № 11. – P. 84-89.
5. Tikhonov, N.N. Research in the field of reception of new materials on the basis of the PVC filled by waste of the woodworking industry / H.H. Tikhonov // Plastics, 2000, №9. – P. 41-43.
6. Fabiyi J.S. Chemistry of wood plastic composite weathering: a Dissertation for the degree of Doctor of philosophy / in the College of Graduate Studies // James Sunday Fabiyi, University of Idaho, 2007. – 227 p.
7. Volodin V.P. Extrusion profile products from thermoplastics.- St.P: Profession, 2005. – 480 p.
8. Winandy J.E., Rowell R.M. The Chemistry of Wood Strenght, Chapter 5 of The Chemistry of Solid Wood (Ed.: Rowell, R.M.), American Chemical Society, Washington, DC, 1984. – 218 p.
9. Nizamov R.K. Polyvinylchloride composition constructions with polyfunctional fillers: a Dissertation for the degree of Doctor of technical sciences / prot. 29.05.2009 / Nizamov R.K. – Kazan, 2007. – 369 p.
10. Lu J.Z.. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a rewiw of agents and treatments / Society of Wood science and technology, 1998. – 17 p.
11. Wilkie C., Summers J., Daniels C. Polyvinylchloride / Translate from English under Ed. G.E. Zaikov. – St. Petersburg: Profession, 2007. – 728 p.
12. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B. Surface Characteristics of Chemically Modified Fibers Determined by Inverse Gas Chromatography / Wood Fiber Science, Vol. 31, 1999. – P. 116-127.
13. Korshun, O.A. Environmentally Friendly wood-filled plastics: O.A. Korshun, N.M. Romanov, I.H. Nanazashvili // Building Materials, 1997, № 5. – P. 8-11.
14. Minsker K.S. Destruction and stabilization of polyvinylchloride/ K.S. Minsker, G.T. Fedoseeva. – M.-Chemistry, 1972. – 424 p.