

УДК: 691.175.743

DOI: 10.52409/20731523_2022_3_75

EDN: IHYITF



Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, усиленные базальтовой фиброй

А.Г. Хантимиров¹, Л.А. Абдрахманова¹, Р.К. Низамов¹, В.Г. Хозин¹

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань, Российская Федерация

Аннотация: *Постановка задачи.* Главной проблемой древесно-полимерных композитов является значительное ухудшение свойств при введении органического наполнителя в количестве 50 м.ч. и более, что требует применения эффективных модификаторов. Общеизвестна положительная роль различных волокнистых модификаторов для древеснонаполненных композитов на основе полипропилена и полиэтилена, однако их влияние на поливинилхлоридные составы изучено недостаточно. Цель работы заключается в исследовании свойств и структуры древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида, модифицированных коротковолокнистой базальтовой фиброй. Задачами исследования являются: создание армированных древесно-полимерных композитов с равномерным распределением волокон наполнителя, а также оценка влияния базальтовой фибры на физико-механические свойства композитов.

Результаты. В работе представлены результаты исследований древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида, усиленных коротковолокнистой базальтовой фиброй. Данные электронной микроскопии показали равномерное распределение волокон базальтовой фибры по объему исследуемых образцов. Модификация древесно-полимерных композитов привела к увеличению прочности на изгиб на 22% и снижению водопоглощения на 32%.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что за счет улучшения наиболее важных физико-механических показателей древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида может быть расширена область применения данных видов изделий.

Ключевые слова: поливинилхлорид, древесно-полимерный композит, базальтовая фибра, волокнистый модификатор, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ.

Для цитирования: Хантимиров А.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, усиленные базальтовой фиброй // Известия КГАСУ 2022 № 3 (61). С.75-81, DOI: 10.52409/20731523_2022_3_75 EDN: IHYITF

Wood-polymer composites based on polyvinyl chloride reinforced with basalt fiber

A.G. Khantimirov¹, L.A. Abdrakhmanova¹, R.K. Nizamov¹, V.G. Khozin¹

¹Kazan State University of Architecture and Engineering

Abstract: *Problem statement.* The paper presents the results of studies of wood-polymer composites (WPC) based on polyvinyl chloride (PVC) reinforced with short-fiber basalt fiber. The positive role of various fibrous fillers for WPC based on polypropylene and polyethylene is well known, but their effect on polyvinyl chloride WPC is poorly understood. The purpose of the work is to study PVC-WPC modified with short-fiber basalt fiber. The objectives of the

study are: the creation of reinforced WPC with a uniform distribution of filler fibers, as well as the assessment of the influence of basalt fiber on the physical and mechanical properties of composites.

Results. Electron microscopy data showed a uniform distribution of basalt fiber over the volume of the composite. The modification of the WPC led to an increase in bending strength by 22% and a decrease in water absorption by 32%.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry consists in expanding the scope of WPC application by increasing the physical and mechanical properties of products.

Keywords: polyvinyl chloride, wood-polymer composite, basalt fiber, fiber modifier, scanning electron microscopy, energy dispersion analysis.

For citation: Khantimirov A.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G. Wood-polymer composites based on polyvinyl chloride reinforced with basalt fiber // News KSUAE 2022 № 3(61) P. 75-81, DOI: 10.52409/20731523_2022_3_75, EDN: IHYITF

1. Введение

За последние два года на российском рынке строительных материалов наблюдается резкий рост востребованности древесно-полимерных композитов (ДПК). Это связано как с рекордными темпами развития самой строительной отрасли, особенно частного домостроения, так и с кратным увеличением цен на пиломатериалы, что подталкивает покупателей искать более выгодные альтернативы с финансовой и эксплуатационной точек зрения.

ДПК представляют собой композиционный материал на основе термопластичных полимеров и органического наполнителя, главным образом, древесной муки, получаемой измельчением отходов лесопромышленной отрасли. Соответственно, увеличивая содержание наполнителя в ДПК, можно уменьшить себестоимость конечных изделий, сделав их более доступными для потребителей [1].

Введение древесной муки свыше 40-50 м.ч. заметно ухудшает технологические и эксплуатационные свойства ДПК [2], поэтому для нивелирования негативных последствий применяют различные способы модификации. Модификаторы могут отличаться по природе, морфологии, размеру и форме частиц. В литературе довольно широко описаны [3–6] результаты модификации ДПК наноразмерными и мелкодисперсными добавками, играющими в композициях роль связующих агентов. Однако их применение зачастую создает дополнительные сложности с равномерным распределением по объему композита из-за введения в малых дозах. Поэтому все чаще в качестве модификаторов в ДПК используют различные волокнистые наполнители, которые вводятся в средних дозировках и не требуют изменений в технологической цепочке производства. Эффективными могут быть органические волокна [7–9], углеродная [10–12], стеклянная [11,13] или базальтовая фибры [14–18].

В работе [18] была изучена зависимость свойств ДПК от содержания базальтовой фибры с длиной волокон 3 и 12 мм. Исследования выявили, что прочность при растяжении имеет максимальные значения при содержании фибры 15-25%, прочность при изгибе - при 20-30% независимо от длины волокон. Было обнаружено неравномерное распределение фибры при содержании фибры свыше 30%. Комплексное улучшение свойств приходится на диапазон 15-30% при введении базальтовой фибры с длиной волокон 12 мм.

Авторами [16] в качестве волокнистого модификатора для ДПК на основе полиэтилена (ПЭ) были использованы базальтовые волокна длиной 6 мм, обработанные связующим агентом винилтриэтоксисилом для улучшения адгезии между полимерной и древесной составляющими. Оказалось, что прочность при изгибе и ударные свойства значительно увеличиваются при использовании 4 мас.% модифицированных базальтовых волокон.

В работе [14] проведены исследования по совместному введению базальтовой фибры и древесного волокна в соотношении 1:1 в композит на основе полипропилена (ПП). Введение 10 мас.% смеси древесных и базальтовых волокон привело к двукратному

увеличению модуля упругости и увеличению прочности при растяжении на 30%. Линейный коэффициент теплового расширения снизился почти в три раза для композитов с общим содержанием волокон 20 мас. %.

Введение базальтовой фибры в состав ДПК на основе ПП и ПЭ значительно улучшает физико-механические свойства. Однако, с точки зрения эксплуатационных характеристик наиболее выгодным полимером для ДПК строительного назначения является поливинилхлорид (ПВХ) [19–21], но на данный момент исследования по модификации их базальтовой фиброй отсутствуют, чему и посвящена данная статья.

Целью работы является изучение поливинилхлоридных древесно-полимерных композитов, усиленных коротковолокнистой базальтовой фиброй.

Объектом исследований являются модифицированные базальтовой фиброй древесно-полимерные композиты на основе ПВХ. Предмет исследований – влияние базальтовой фибры на структуру и физико-механические свойства ДПК-ПВХ.

Задачами исследования являются:

- получение модифицированных ДПК с равномерным распределением волокнистого наполнителя;
- исследование влияния базальтовой фибры на структуру и физико-механические свойства ДПК на основе ПВХ.

2. Материалы и методы

В исследованиях был использован суспензионный ПВХ марки С-7059-М (ГОСТ 14332-78), комплексный стабилизатор – двухосновный стеарат свинца АКСТАВ Pb BLS 51 (CAS 56189-09-4), стабилизатор-смазка – стеарат кальция (ТУ 6-09-4104-87), акриловый модификатор ударной прочности марки KaneAce FM50, древесная мука из хвойных пород марки М180 (ГОСТ 16361-87).

В качестве модификатора использовалась базальтовая фибра компании ООО «Цеммикс» диаметром волокон 8-10 мкм и длиной 100-500 мкм, обработанная в процессе производства силиновым замасливателем KB-42.

Составы экспериментальных композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы экспериментальных композиций

Компонент	Содержание, м.ч.				
ПВХ С-7059-М	100				
Модификатор ударной прочности FM-50	7				
Стабилизатор-смазка стеарат кальция (StCa)	3				
Термостабилизатор двухосновный стеарат свинца (ДОСС)	5				
Древесная мука М180 (ДМ)	50				
Базальтовая фибра	0	0,5	2,5	5	7,5

Для исследований ПВХ-композиций были получены экструдированные образцы на лабораторном двухшнековом экструдере LabTechScientific LTE 16-40 с фильерой сечением 2х22 мм. Все серии образцов перерабатывались со скоростью вращения шнеков 20 об/мин при одинаковом профиле температур зон экструдера с температурой расплава при выходе из фильеры 200°C. Композиция перерабатывалась в экструдере в течение 10-15 минут.

Микроструктура экструдатов изучалась с помощью высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Merlin» компании «CarlZeiss». Элементный состав образцов был определен с помощью спектрометра энергетической дисперсии «INCA X-MAX».

Технологические и эксплуатационные свойства образцов композитов на основе ПВХ изучались в соответствии с действующими стандартами, приведенными в табл.2.

Таблица 2

Применяемые нормативные документы

ГОСТ	Названия ГОСТ и основные определяемые характеристики
4648-2014	Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб
11262-2017	Пластмассы. Метод испытания на растяжение
4650-2014	Пластмассы. Методы определения водопоглощения
11012-2017	Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ
4670-2015	Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика
15139-69	Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)

3. Результаты и обсуждение

Для композитов с волокнистыми наполнителями важно их равномерное распределение по объему, так как при переработке возможно спутывание волокон в клубки, вследствие чего ухудшаются свойства изделий. Из представленной микрофотографии (рис.1) видно, что фибра достаточно равномерно распределяется по объему композита без спутывания волокон.

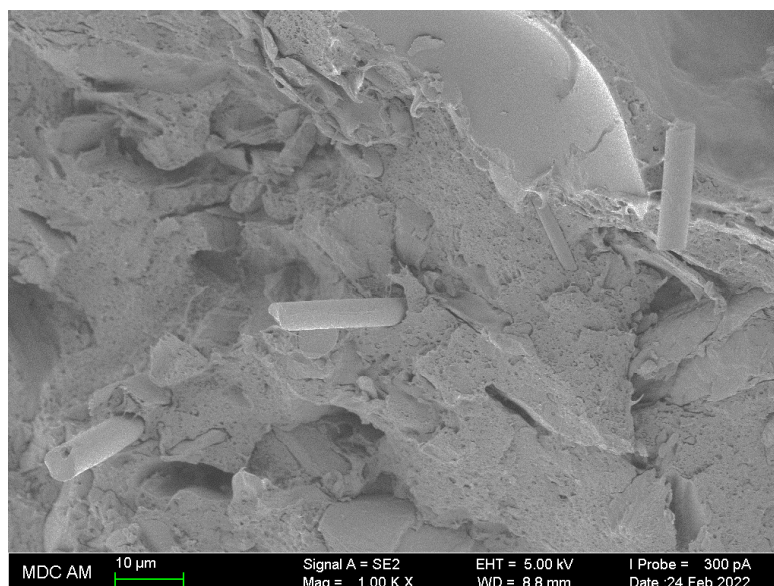


Рис. 1. Микрофотография поверхности хрупкого скола образца с 7,5 м.ч. базальтовой фибры (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Microphotography of the surface of a brittle chip of a sample with 7.5 phr basalt fiber (illustration by the authors)

Результаты испытаний физико-механических характеристик экструдированных ДПК-образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний экструдированных ДПК

Показатель	Содержание фибры в композициях, м.ч.				
	0	0,5	2,5	5	7,5
Прочность при растяжении, МПа	31	31	31	31	33
Прочность при изгибе, МПа	50	55,4	57,2	58	61,2
Истирание, мкм	216	224	229	231	235
Водопоглощение, %	1,68	1,47	1,42	1,32	1,30
Плотность, г/см ³	1,16	1,18	1,19	1,19	1,22
Твердость по Бринеллю, кг/см ²	85	86	86	87	87
Разбухание экструдата	1,05	1,01	1,02	1,02	1,03

Прочность при растяжении незначительно возросла для композиции с 7,5 м.ч. фибры, для остальных концентраций данный показатель остался на уровне исходной композиции. Это объясняется тем, что длины волокон фибры, близкой к среднему размеру древесных частиц, недостаточно для эффективного сопротивления разрывающим усилиям.

Ожидаемо увеличилась прочность при изгибе, которая возрастала по мере роста содержания волокон, максимальный прирост составил 22% при концентрации 7,5 м.ч. Для данной концентрации также характерен максимальный прирост средней плотности за счет уменьшения количества пустот, которое происходит благодаря их заполнению и армированию самого композита волокнами, что приводит к снижению водопоглощения на 32%. Значение показателя разбухания имеет минимальное значение с 0,5 м.ч. фибры, при дальнейшем увеличении содержания фибры разбухание возрастает. Твердость по Бринеллю у модифицированных образцов остается на уровне исходной композиции.

Однако, заметно, что в присутствии модификатора происходит увеличение абразивного износа, показатель истирания возрастает на 17% при максимальной концентрации фибры. Для объяснения данного явления был проведен элементный анализ поверхности волокон, введенных в матрицу ПВХ. На поверхности волокон благодаря силановому замасливателю адсорбируются макромолекулы ПВХ, что следует из наличия в спектральном графике элемента хлора, кроме основных элементов, принадлежащих минеральному волокну (Si, Al, Mg, Ca и др.). Из полученных данных по истиранию можно сделать вывод о том, что при достаточно глубоком внедрении истирающего элемента (с учетом того, что волокна фибры достаточно короткие) вероятно, происходят не только разрывы древесного волокна и волокон фибры, но и извлечение их на поверхность вместе с прочно закрепленной полимерной матрицей, что и приводит к большему истиранию образца.

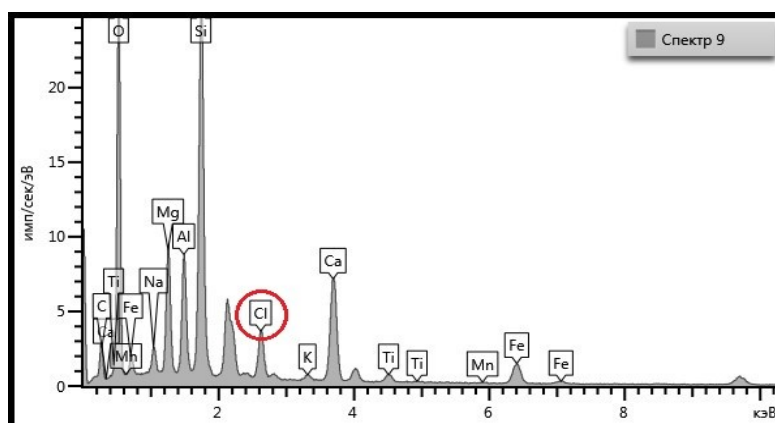


Рис. 2. Спектр хрупкого скола образца на поверхности базальтовой фибры (иллюстрация авторов)

Fig. 2. The spectrum of brittle cleavage of the sample on the surface of basalt fiber (illustration by the authors)

4. Заключение

Анализ микрофотографий модифицированных фиброй композитов показал, что стандартных операций по приготовлению смеси (смеситель) и ее переработке в композит (экструдер) достаточно для равномерного распределения волокон фибры длиной 100-500 мкм по объему изделий. Таким образом, отсутствует необходимость применения дополнительного технологического оборудования на производстве.

По комплексу прочностных характеристик наилучшие значения наблюдаются для композиций с содержанием фибры в количестве 7,5 м.ч. Прочность при растяжении возросла на 6%, при изгибе на 22%. С увеличением концентрации фибры снижается водопоглощение и увеличивается плотность. Единственным отрицательным фактором модификации является рост абразивного износа образцов. Однако, в случае применения разработанных композиций в качестве облицовочных стеновых и звукоизоляционных панелей, комплектующих и профильно-погонажных изделий для внутренней отделки

такой рост истираемости не является критичным. Слишком короткая длина волокон 100–500 мкм даже при высокой адгезии полимера не способна заметно улучшить прочность при растяжении. В связи с этим, дальнейшие исследования будут направлены на модификацию ДПК-ПВХ базальтовыми волокнами большей длины.

Список литературы/ References

1. Никольская В. Дополнительная нагрузка для ДПК // ЛесПром Информ. 2021. Т. 157, № 3. С. 80–86 [Nikolskaya V. Additional load for TPC // LesProm Inform. 2021. Vol. 157, Iss. 3. P. 80–86]
2. Колесникова И.В. и др. Получение высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе ПВХ // Известия ВУЗов. Строительство. 2010. № 11–12. С. 32–37 [Kolesnikova I.V. et al. Obtaining highly filled wood-polymer composites based on PVC // Izvestiya VUZov. Construction. 2010. Iss. 11–12. P. 32–37]
3. Lu Y., Feng M., Zhan H. Preparation of SiO₂–wood composites by an ultrasonic-assisted sol–gel technique // Cellulose. 2014. Vol. 21, № 6. Iss. 4393–4403.
4. Kokta B. et al. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers // Polym. Technol. Mater. 1990. Iss. 29. P. 87–118.
5. Xu Y. et al. Creep behavior of bagasse fiber reinforced polymer composites // Bioresour. Technol. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 101, Iss. 9. P. 3280–3286.
6. Исламов А.М. и др. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, модифицированные аэросилом // Известия КГАСУ. 2016. Т. 4, № 38. С. 382–387 [Islamov A.M. et al. Wood-polymer composites based on polyvinyl chloride modified with aerosil // Izvestiya KGASU. 2016. Vol. 4, Iss. 38. P. 382–387]
7. Ashori A., Kiani H., Mozaffari S.A. Mechanical properties of reinforced polyvinyl chloride composites: Effect of filler form and content // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 120. P. 1788–1793.
8. Zhang J. et al. The properties of flax fiber reinforced wood flour / high density polyethylene composites // J. For. Res. Springer Berlin Heidelberg, 2017. Vol. 29, Iss. 2. P. 533–540.
9. Мухин Н.М. и др. Реология древесно - полимерных композитов с полиэтиленовой матрицей и целлюлозосодержащими наполнителями // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 15. С. 60–63 [Mukhin N.M. et al. Rheology of wood - polymer composites with a polyethylene matrix and cellulose-containing fillers // Bulletin of the Technological University. 2015. Vol. 18, Iss. 15. P. 60–63]
10. Guo G., Finkenstadt V.L., Nimmagadda Y. Mechanical properties and water absorption behavior of injection-molded wood fiber / carbon fiber high-density polyethylene hybrid composites // Adv. Compos. Hybrid Mater. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019. Iss. 2. P. 690–700.
11. Guo G., Kethineni C. Direct injection molding of hybrid polypropylene / wood-fiber composites reinforced with glass fiber and carbon fiber // Int. J. Adv. Manuf. Technol. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019. Vol. 39, Iss. 9.
12. Seo Y.-R. et al. Hybrid Effects of Carbon Fiber and Nanoclay as Fillers on the Performances of Recycled Wood-Plastic Composites // BioResources. 2020. Vol. 15, Iss. 4. P. 7671–7686.
13. Jeamtrakul S. et al. Effects of wood constituents and content, and glass fiber reinforcement on wear behavior of wood/PVC composites // Compos. Part B. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 43, Iss. 7. P. 2721–2729.
14. Kufel A., Kuciel S. Basalt/Wood Hybrid Composites Based on Polypropylene: Morphology, Processing Properties, and Mechanical and Thermal Expansion Performance // Materials (Basel). 2019. Iss. 12. P. 2557–2570.
15. Zhang X., Huang R. Thermal Decomposition Kinetics of Basalt Fiber-Reinforced Wood Polymer Composites // Polymers (Basel). 2020. Vol. 2283, Iss. 12. P. 1–15.
16. Lu G., Wang W., Shen S. Mechanical Properties of Wood Flour Reinforced High Density Polyethylene Composites with Basalt Fibers // Mater. Sci. 2014. Vol. 20, Iss. 4. P. 464–467.
17. Хузиахметова К.Р. и др. Особенности наполнения композиций ПВХ // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84, № 1. С. 252–258 [Khuziakhmetova K.R. et al. Features of filling PVC compositions // Vestnik VGUIT. 2022. Vol. 84, Iss. 1. P. 252–258]
18. Chen J. et al. Development of Basalt Fiber Reinforced Wood-plastic Composite Materials // Adv. Mater. Res. 2011. Vol. 193. P. 4043–4048.

- 19.Мацевич Т.А., Аскадский. А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // Строительство наука и образование. 2017. Т. 24, № 3. С. 48–59 [Matseevich T.A., Askadsky. A.A. Mechanical properties of a decking based on polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride // Stroitel'stvo nauka i obrazovanie. 2017. Vol. 24, Iss. 3. P. 48-59]
- 20.Мацевич Т.А., Аскадский А.А. Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Часть 1. Механические свойства // Строительные материалы. 2018. № 1–2. С. 101–105 [Matseevich T.A., Askadsky A.A. Terraced boards: composition, manufacture, properties. Part 1. Mechanical properties // Stroitel'nye materialy. 2018. Iss. 1-2. P. 101-105]
- 21.Saddem M. et al. Effect of fiber and polymer variability on the rheological properties of wood polymer composites during processing // Polym. Compos. 2019. Vol. 40. P. E609–E616.

Информация об авторах

Аяз Габдрашитович Хантимиров, аспирант, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: khantimirov94@kgasu.ru

Ляйля Абдулловна Абдрахманова, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: laa@kgasu.ru

Рашид Курбангалиевич Низамов, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: Nizamov@kgasu.ru

Вадим Григорьевич Хозин, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: khozin.vadim@yandex.ru

Information about the authors

Ayaz G. Khantimirov, post-graduate student, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: khantimirov94@kgasu.ru

Lyaylya A. Abdrakhmanova, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: laa@kgasu.ru

Rashit K. Nizamov, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: Nizamov@kgasu.ru

Vadim G. Khozin, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: khozin.vadim@yandex.ru