

УДК 691

ЮРЧЕНКО В.В, аспірант (УкрГАЗТ).

Анализ модифицирующих добавок применяемых в термопластичных древесно-полимерных композитах

Актуальность темы

Древесину можно рассматривать как легко доступный и недорогой наполнитель, который может помочь снизить затраты на полимерные связующие, добавить жесткости и повысить износостойкость изделий из термопластичных древесно-полимерных композитов (ТДПК). Использование древесного наполнителя повышает скорость экструзии профиля, поскольку меньшая теплоемкость позволяет изделию быстрее охлаждаться.

Сочетание свойств дерева, полимера и модифицирующих добавок делают полимерный композит крайне перспективным материалом для использования в различных отраслях народного хозяйства. Древесно-полимерный композит является универсальным материалом, его свойства легко изменять, получая, таким образом, широкий спектр изделий с самыми различными механическими и экстерьерными свойствами [1].

Изделия из древесно-полимерного композита внешне мало отличаются от обычных деревянных изделий, но обладают новыми, не характерными для дерева свойствами. Они могут использоваться в самых различных областях, где традиционно применяется дерево или полимер – в строительстве, архитектуре, ландшафтном дизайне, интерьерном дизайне. Композитный материал состоит из нескольких компонентов, три из которых являются основными – это древесная мука (опилки,

волокна), полимерное связующее и специальные модифицирующие добавки.

Цель исследования

Нахождение оптимального состава уже существующих добавок для термопластичных древесно-полимерных композитов и проводить анализ новых, способных улучшать физико-механические свойства, внешние свойства поверхности древесно-полимерных композитов и увеличить срок ее эксплуатации.

В настоящее время стоит две главные задачи:

– найти модификатор, увеличивающий механическую прочность, чтобы как можно скорее войти с продукцией термопластичных древесно-полимерных композитов на рынок конструкционных материалов;

– подобрать добавки, позволяющие экструдировать ТДПК на максимальной скорости, сохраняя при этом высокое качество поверхности.

Основной материал исследований

В качестве древесного наполнителя может быть использована не только древесина хвойных пород, но практически любой вид древесины, а также различные отходы (рейка, обрезки, шпон, стружки, опилки) лесопильных и деревообрабатывающих производств и не востребованная древесина санитарных рубок в лесах. Кроме того, дополнительным сырьевым ресурсом

является целлюлозосодержащие отходы сельскохозяйственного производства (костра льна, рапс, рисовая шелуха и др., а также самовозобновляемые растения: камыш, тростник и др.).

Древесина, в отличие от полимеров, не способна пластифицироваться в экструдере или литьевой машине, и начинает гореть при высоком давлении и температуре; вдобавок к этому имеет абразивные свойства. Наличие высокопористой структуры у опилок (состоящих главным образом из целлюлозы) так же вызывает ряд серьезных проблем:

1 абсорбцию газов опилками с последующим их выделением в экструдере;

2 пожаровзрывоопасность получающейся газовой смесью;

3 выделение смолистых веществ из хвойных пород древесины при переработке опилок.

Для решения этих проблем, в зависимости от рецептур, применяются следующие группы добавок [4]:

- смазочные материалы являются важной частью комплекта связующих агентов. Смазки (наружные и внутренние) помогают предотвратить прилипание к экструзионной фильере, улучшить текучесть, уменьшить вязкость;

- связующие и диспергирующие агенты – связываются с древесиной для усиления дисперсии в полимерной матрице и улучшают такие механические свойства, как прочность на разрыв и прочность на изгиб, а также ударную прочность. Они также усиливают износостойкость путем уменьшения водопоглощения и деформации;

- 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. 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);

- практический опыт показал целесообразность использования разного рода компатибилизаторов (вещества улучшающих адгезию компонентов смеси) для производства ТДПК на основе полиолефинов. Отметим, что по сравнению с неполярными полимерами, поливинилхлорид перерабатывается намного легче;

- вспенивающие агенты помогают получить внешний вид и обрабатываемость, схожие с натуральной древесиной путем уменьшения веса изделия из древесно-полимерного композита и облегчения таких операций как вбивание гвоздей, сверление, вкручивание и резка;

- процессинговые добавки применяются для предотвращения прилипания к экструзионной фильере и улучшения характеристик обработки экструдата, в частности для улучшения прочности, эластичности и внешнего вида композиции. Они также помогают контролировать толщину стенок вспененного поливинилхлорида;

- антиоксиданты традиционно применяются для предотвращения ухудшения качества материала при процессинге и его старения во время эксплуатации. Тепловые стабилизаторы минимизируют ухудшение качества поливинилхлорида во время переработки

и старение материала в течение долгих лет эксплуатации:

- ударные модификаторы придают жесткость и надежность ТДПК на основе поливинилхлорида, акрилнитрилбугадиенстирола и пр. Эти сплавы улучшают свойства погодоустойчивости, а также устойчивость к царапинам и повреждениям;

- световые ультрафиолетовые стабилизаторы и пигменты помогают защитить ТДПК изделия от воздействия лучей и предотвратить их выцветание;

- фунгициды защищают ТДПК изделия от воздействия микроорганизмов и плесени.

Выбирая подходящие добавки необходимо держать в уме сразу две задачи:

- улучшение физических свойств термопластичных древесно-полимерных композиционных продуктов;

- улучшение процесса перерабатываемости.

В смесь ТДПК необходимо включать добавки, улучшающие адгезию полимера к древесине, антиокислители, стабилизаторы, повышающие устойчивость материала к воздействию света и температуры, антимикробные и противогрибковые добавки и т.п. Такие добавки составляют небольшой процент 1–5 % в рецептуре смеси, однако имеют решающее влияние на свойства конечного продукта (прочность, внешний вид, долговечность).

Наиболее важным является устранение недостатков в термопластичных древесно-полимерных композитах, к которым относится низкая термостойкость, горючесть, набухание, гниение древесины и недостаточно высокие прочностные и эксплуатационные свойства, обусловленные невысоким адгезионным взаимодействием компонентов в композите [2]. Недостатки могут быть

устранены путем введения специальных модифицирующих добавок, таких как:

- а) связующие агенты;
- б) лубриканты;
- в) колоранты (красители);
- г) вспенивающие агенты;
- д) биоциды.

Главным преимуществом в эффективности ТДПК над древесными материалами, являются добавки, внедряемые в пластмассу:

- а) Связующие агенты помогают придать прочность целлюлозно-древесных волокон окружающей пластмассе, усиливая сцепление между молекулами целлюлозы и полимерами на основе углерода. Они также способствуют дисперсии древесных наполнителей.

Связующие агенты используются в сочетании с другими добавками: смазочные материалы, термостабилизаторы, светостабилизаторы, красители, биоциды и пенообразователи. Иногда эти добавки могут вносить негативные эффекты – например, некоторые смазочные материалы склонны к интерференции со связующими агентами. Другая цель состоит в создании многофункциональных добавок, например отдельного соединения, обладающего действием одновременно как связывающего агента и смазочного материала.

К настоящему моменту самую обширную группу связующих агентов составляют малеинированные полиолефины. Они состоят главным образом из полиэтилена (PE) или полипропилена (PP) с функциональными группами малеиновых ангидридов, привитыми на основные цепи полимера. Для этого используют пероксидные реагенты. Замещение производится у третичных углеродов в полимерной цепи или около пограничных алкеновых групп. После сплавления пересаженных полиолефинов с полимерами сходного

состава и последующего охлаждения происходит их кристаллизация и формирование базовых полимеров, при этом группы малеиновых ангидридов взаимодействуют с группами гидроксила, находящимися на поверхности целлюлозных волокон, и формируют сильные ковалентные эфирные связи. Добавки в виде малеинированных полиолефинов доступны в виде гранул, их можно добавить в стандартное оборудование для экструзии или литья под давлением.

Малеинированные полиолефины обычно входят в состав полиэтилена низкого давления (HDPE), линейный полиэтилен высокого давления (LLDPE) и полипропилен (PP), которые могут привести к значительному улучшению свойств термопластичных древесно-полимерных композитов. Одна линия связующих агентов на основе малеинированных полиолефинов увеличит предел прочности на разрыв у древесно-полиэтиленовых композитов на 200-300% в сравнении с композитами на основе полиэтилена без связующих агентов.

Аналогичным образом трехпроцентное содержание связующего агента на основе полиэтилена может удвоить предел прочности на разрыв и утроить ударную вязкость древесно-полиэтиленовых композитов в сравнении с композитами, не содержащими связующие агенты. Для максимизации эффективности связующих агентов на основе малеинированного полиолефина особую важность имеет использование правильных смазочных материалов для состава.

Смазочные материалы на основе стеарата цинка $[Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2]$ негативно сказываются на эффективности малеинированных связующих агентов. Тем не менее, эффективность малеинированных добавок в значительной степени сохраняется при использовании

неметаллических стеаратовых смазочных материалов.

Смазочные материалы как совмещающие агенты повышают совместимость между базовыми полимерами и древесными наполнителями. Система общего назначения представляет собой смесь стеарата цинка и воска. Она предназначена для усиления технологических характеристик высоконаполненных полиолефинов; помимо этого, она предназначена для улучшения диспергирующих свойств наполнителей. Смесь алифатических карбоновых кислот и солей плюс моно- и диамиды повышает производительность полиолефин-древесных композитов, повышает качество их поверхности, а также смесь сложных эфиров жирных кислот, повышает смачивание наполнителей в полиолефин-древесных композитах.

Многие преимущества термопластичных древесно-полимерных композитов основаны на использовании связующих агентов, которые используются для совмещения базовых полимеров и древесных наполнителей. Если эти связующие компоненты использовать на уровнях 1-5% состава, то они могут значительно повысить прочность древесных композитов, снизить количество поглощаемой ими влаги, а также увеличить 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 добавления 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;

б) Лубриканты увеличивают скорость экструзии термопластичного древесно-полимерного композита и улучшают качество поверхности. При производстве термопластичных древесно-полимерных композитов можно использовать традиционные лубриканты для полиолефинов и поливинилхлорида (PVC). Самыми распространёнными лубрикантами для термопластичного древесно-полимерного композита на сегодняшний день являются этилен-бистеарамидный (EBS) и стеарат цинка $[Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2]$. Однако стеараты металлов способны расщеплять химические связи между древесиной и

полимером, образованные малеиновым ангидридом $[C_4H_2O_3]$. При этом снижается положительный эффект как от применения связующих агентов, так и лубрикантов. Поэтому в настоящее время некоторые производители добавок термопластичного древесно-полимерного композита предлагают использовать новый тип лубрикантов, например, окисленный полиэтилен. Количество лубриканта в термопластичном древесно-полимерном композите зависит от полимерной матрицы. Процентное содержание лубриканта в полимерном композите составляет (рисунок 1):

- на основе полиэтилена низкого давления (HDPE) 4-5%;
- на базе полипропилена (PP) 1-2%;
- на базе поливинилхлорида (PVC) 5-10%.

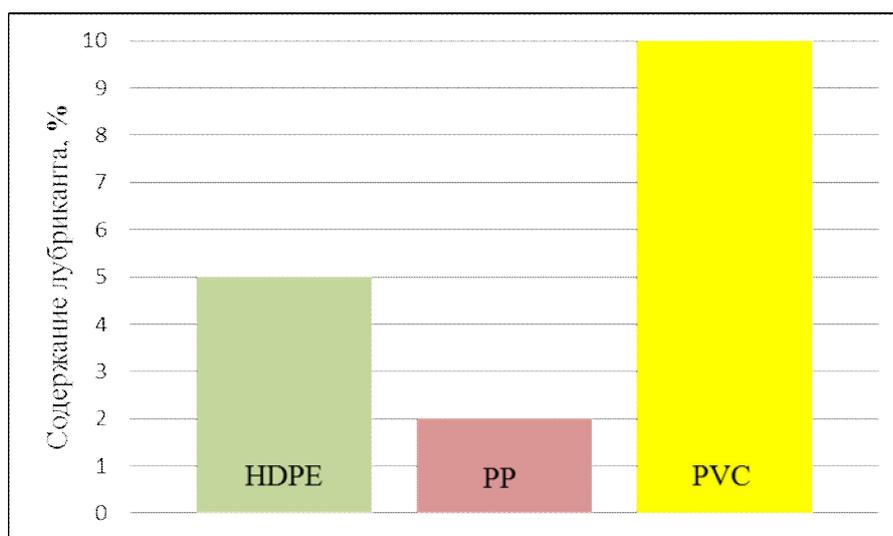


Рис 1. Содержание лубриканта в древесно-полимерном композите

в) Колоранты (красители) для термопластичных древесно-полимерных композитов. Использование колорантов необходимо для придания термопластичному древесно-полимерному композиту внешнего вида древесины и защиты от ультрафиолетовых лучей. Должны использоваться цветоустойчивые,

высокоотражающие пигменты содержание которых составляет 1-3%;

г) Вспенивающие агенты позволяют снизить вес продукции ТДПК, а соответственно, и ее стоимость, улучшить качество поверхности, увеличить скорость экструзии ТДПК, а также ведет к более легкой постпродажной обработке: распил, крепление с помощью гвоздей или шурупов, покраска. Около 20% всей

ТДПК продукции – вспененные материалы. В основном, это касается термопластичных древесно-полимерных композитов на базе поливинилхлорида. Вспенивание полимеров способных к кристаллизации (полиэтилен, полипропилен) более сложный процесс, нежели чем вспенивание аморфных полимеров (поливинилхлорид, полистирол). При увеличении степени наполнения древесным волокном, снижается способность к вспениванию;

д) Биоциды по истечении нескольких недель после монтажа термопластичный древесно-полимерный композит склонен к снижению веса в результате влияния атмосферы и ультрафиолетовых лучей. Некоторое количество древесных волокон может быть вымыто дождевой водой. Непрерывный процесс разрушения пластика в следствие ультрафиолетовой деструкции и вымывание древесины ведет к потере цвета в изделиях ТДПК. Скапливающаяся влага создает благоприятную среду для возникновения и роста плесени. От пагубного воздействие плесени, грибка и загрязнений нужно добавлять в композицию антифунгальные добавки или биоциды. Биоциды защищают ТДПК от появления грибка, плесени, гниения, также они способны снижать уровень влагопоглощения.

В термопластичных древесно-полимерных композитах используются и другие связующие агенты, к ним относятся: органосиланы; дериваты жирных кислот; длинноцепные хлорированные парафины, а также полиолефиновые полимеры с кислотными ангидридами, внедренные в основные цепи полимеров.

Вывод

Анализ выполненных исследований дает возможность утверждать, что

использование указанных модифицирующих добавок может весьма существенным образом влиять на основные свойства и показатели термопластичных древесно-полимерных композитов применительно к конкретным сферам их применения. Так как древесина не является технологичным материалом и требования к растительным наполнителям немного – добившись однородности по составу и структуре, становится возможным обеспечить бесперебойность технологического процесса производства термопластичных древесно-полимерных композитов.

Литература

- 1 Строительные материалы из отходов промышленности: Учебно-справочное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Р.-на-Д.: Феникс, 2007. – 368 с.
- 2 Патент РФ №2133255; C08 L97/02
- 3 Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981. -471 с.;
4. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А.Каргина [и др.]. – Т.1. – М.: Советская Энциклопедия, 1972. – 1224 с.
- 5 Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с

Аннотации:

Добавки составляют 1-5% в термопластичном древесно-полимерном композите, они имеют решающее влияние на поведение древесно-полимерной массы при переработке, и на свойства конечного продукта (прочность, внешний вид, долговечность). В смесь для производства термопластичного древесно-полимерного композита входят вещества, улучшающие адгезию древесины с полимером, красители, антиокислители, стабилизаторы, которые повышают устойчивость материала к воздействию света и температуры, антимикробные и противогрибковые добавки и т.д.