УДК 674.81 DOI: 10.18324/2077-5415-2018-1-121-125

Влияние температуры и времени на эксплуатационные свойства древесных пластиков без добавления связующих

В.Г. Бурындин[a], А.В. Артемов[b], А.В. Савиновских[c], А.Е. Шкуро[d], П.С. Кривоногов[e]

Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский Тракт 37, Екатеринбург, Россия
[a]vgb@usfeu.ru, [b]tom-art@yandex.ru, [c]savinovskihand@gmail.com, [d]zj@weburg.ru, [e]aich.kps82@gmail.com
[a]https://orcid.org/0000-0001-6900-3435, [b]https://orcid.org/0000-0001-6994-0154,
[c]https://orcid.org/0000-0001-7303-4912, [d]https://orcid.org/0000-0002-0469-2601,
[e]https://orcid.org/0000-0001-5171-4482
Статья поступила 26.01.2018, принята 5.02.2018

Проанализированы данные теплового старения древесных пластиков без добавления связующих веществ на биоактивированном пресс-сырье. Установлено, что при тепловой обработке древесного пластика без связующего на биоактивированном пресс-сырье при температуре 50 °C за первые 150 ч выдержки протекают процессы, приводящие к повышению прочности при изгибе и твердости у образцов. Высказано предположение о сущности протекающих процессов при коротком и длительном времени выдержки образцов при повышенных температурах. На первом этапе наблюдается сшивка за счет метилольных и гидроксильных групп лигнина и целлюлозы, что приводит к увеличению значений твердости и ударной вязкости, а разбухание и водопоглощение уменьшаются. На втором этапе происходят процессы старения и медленного снижения прочностных показателей, сопровождаемые небольшим ростом водопоглощения и разбухания образцов. Старение образцов протекает за счет деструкции химических связей лигнина, целлюлозы и ее компонентов, играющих роль связки в образцах древесного пластика без связующего. По результатам теплового старения образцов выявлено, что предполагаемый срок эксплуатации изделий из древесного пластика без связующего на биоактивированном пресс-сырье в комнатных условиях составляет 7,5 года.

Ключевые слова: древесные пластики; биоактивация пресс-сырья; тепловое старение; долговечность; влияние температуры.

The influence of temperature and time on the performance properties of wood plastics without using resins

V.G. Buryndin[a], A.V. Artyomov[b], A.V. Savinovskih[c], A.E. Shkuro[d], P.S. Krivonogov[e]

Ural State Forest Engineering University; 37, Sibirsky Trakt St., Ekaterinburg, Russia
[a]vgb@usfeu.ru, [b]tom-art@yandex.ru, [c]savinovskihand@gmail.com, [d]zj@weburg.ru, [e]aich.kps82@gmail.com
[a]https://orcid.org/0000-0001-6900-3435, [b]https://orcid.org/0000-0001-6994-0154,
[c]https://orcid.org/0000-0001-7303-4912, [d]https://orcid.org/0000-0002-0469-2601,
[e]https://orcid.org/0000-0001-5171-4482
Received 26.01.2018, accepted 5.02.2018

The data of thermal aging of wood plastics without adding binders on bioactivated press raw materials are analyzed. It has been established that during the heat treatment of wood plastic without a binder on the bioactivated press raw material at a temperature of 50°C for the first 150 hours of exposure, there are processes leading to an increase in bending strength and hardness in the samples. An assumption about the nature of the processes taking place with a short and long residence time of the samples at elevated temperatures is made. At the first stage, crosslinking is observed due to methylol and hydroxyl groups of lignin and cellulose, which leads to an increase in the values of hardness and toughness, meanwhile, swelling and water absorption decrease. At the second stage, there are aging processes and the strength indexes slowly decrease, accompanied by a slight increase in water absorption and swelling of the samples. The aging of the samples is due to the destruction of chemical bonds of lignin, cellulose and its components, which play the role of a bundle in samples of wood plastic without a binder. According to the results of thermal aging of the samples, it was found that the expected lifetime of wood plastic products without a binder on bioactivated press raw materials in room conditions is 7.5 years.

Keywords: wood plastics; bioactivate press materials; thermal aging; durability; temperature effect.

Введение

Известна возможность получения древесных композиционных материалов плоским горячим прессованием из отходов деревообработки без добавления синтетических связующих – пьезотермопластиков (ПТП) или лигноуглеводных древесных пластиков (ЛУДП) [1, 2].

Анализ литературных данных [1, 2] показывает, что древесный пластик без добавления связующих веществ (ДП-БС) с высокими физико-механическими свойствами можно получить только при оптимальных режимах пьезотермической обработки органических пресс-мате риалов (древесины, одревесневших растительных остатков, гидролизного лигнина) в герметизированном пространстве (в закрытых пресс-формах).

Проблема устранения низких показателей пластично-вязкостных свойств пресс-композиции ДП-БС без использования химических реагентов может быть решена с помощью предварительной биологической трансформации и частичной деструкции измельченной древесины — ее биоактивации [3].

Основной целью данной работы являлось прогнозирование возможных сроков эксплуатации изделий на основе древесного пластика без добавления связующего (ДП-БС), биоактивированного иловой смесью (ДП-БС (ИС)) и модифицированного гидролизным лигнином (ДП-БС (ИС+ГЛ)) в отапливаемых помещениях по результатам теплового старения.

Методика исследования. Для прогноза долговечности полимерных материалов широко применяют метод ускоренного теплового старения, когда по скорости изменения свойств материала при повышенной температуре определяют экстраполяцией изменение тех же свойств материала при нормальной температуре. Метод ускоренного теплового старения применим и для древесных пластиков, в частности древесностружечных плит, состоящих из 85–90 % древесных частиц и 10–15 % синтетического связующего [4].

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-диски ДП-БС (ИС+ГЛ) и ДП-БС (ИС) диаметром 90 мм и толщиной 2 мм методом горячего прессования в закрытых пресс-формах согласно технологическому режиму, представленному в табл. 1.

Таблица 1

Режим прессования образцов-дисков

Параметр	Показатель
Давление прессования, *МПа*	40
Температура прессования, *°С*	180
Масса пресс-материала, *г*	18
Время прессования, *мин*	10
Время охлаждения	10
Время кондиционирования, *ч*	24

В качестве пресс-сырья использовались древесные отходы на основе соснового опила. Для биологической активации пресс-сырья применялись активный ил в виде иловой смеси и гидролизный лигнин, активированный методом кавитации. Влажность пресс-матери ала составила 12 % [3].

После кондиционирования образцы-диски выдерживались в термошкафу при температуре 50 °С в течение 50, 100, 150, 200 и 400 ч.

По истечении указанных промежутков времени образцы-диски кондиционировались при комнатной температуре, и определялись следующие физико-механи ческие показатели: плотность, прочность при изгибе, модуль упругости при изгибе, твердость по Бринеллю, водопоглощение, разбухание и ударная вязкость [5–9].

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Установлено, что введение в состав пресс-компози ции гидролизного лигнина приводит к повышению прочности при изгибе образцов ДП-БС (ИС+ГЛ) в первые часы термообработки (до 150 ч) с 7,1 до 10,6 МПа за счет завершения процесса формирования пластика.

В процессе пьезотермической обработки древесины из нее удаляются летучие и выделяются, в частности, органические кислоты. Согласно работам [10–12], в ДП-БС возможна поликонденсация компонентов древесины (лигнина) по предполагаемой схеме (рис. 1).

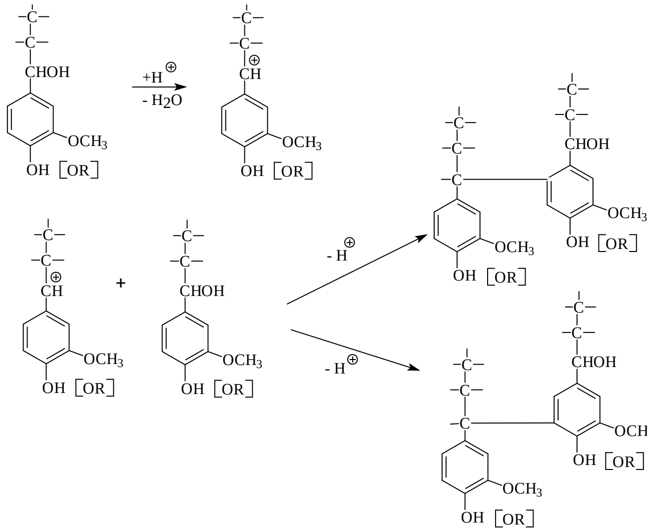

Рис. 1. Схема поликонденсации лигнина

Известно, что реакция поликонденсации лигнина протекает как в кислой, так и в щелочной средах, причем в сильнокислой среде конденсация фрагментов лигнина может приводить к образованию очень прочной трехмерной сетки, что обуславливает возрастание прочности при изгибе. pH водной вытяжки сосновых опилок составляет 4,7–4,8, и это способствует протеканию вышеуказанных процессов.

При первых 150 ч термообработки наблюдается увеличение физико-механических свойств пластика. При дальнейшей выдержке ДП-БС (более 150 ч) наблюдается снижение прочности при изгибе до 9 МПа, а также снижение твердости с 22,8 до 21,8 МПа, которое обусловлено частичной деструкцией фрагментов гидролизного лигнина и других компонентов древесины.

При экспозиции образцов ДП-БС (ИС) до 150 ч наблюдается увеличение показателя водопоглощения (до 70,8 %), которое обусловлено удалением летучих компонентов из капилляров древесных частиц (см. табл. 2). После 150 ч обработки происходит резкое снижение данного показателя до первоначальных значений образцов, которые не прошли термообработку.

Таблица 2

Физико-механические свойства ДП-БС после термовыдержки

Показатель	ДП-БС (ИС+ГЛ)						ДП-БС (ИС)					
	Выдержка, *ч*											
	0	*50*	*100*	*150*	*200*	*400*	*0*	*50*	*100*	*150*	*200*	*400*
Плотность, *кг/м³*	949	1017	982	959	1105	1024	1152	1088	1073	1081	1046	1095
Прочность при изгибе, *МПа*	7,1	7,1	9,5	10,6	10,0	9,0	10,7	11,8	10,9	12,6	13,6	14,3
Твердость, *МПа*	23,0	22,8	20,1	21,7	20,8	21,9	20,3	15,7	20,5	16,7	21,9	21,8
Водопоглощение за 24 ч, *%*	42,8	43,9	42,4	39,4	39,9	36,5	43,2	54,2	70,8	66,3	58,6	42,9
Разбухание за 24 ч, *%*	3,4	5,3	2,8	2,7	3,0	2,6	4,0	4,8	6,4	6,1	6,5	3,9
Ударная вязкость А, *кДж/м²*	1,3	1,4	1,6	1,6	1,6	1,8	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3

Для образцов древесного пластика, модифицированного лигнином (ДП-БС (ИС+ГЛ)), на протяжении всего периода выдержки происходит снижение водопоглощения (с 43,2 до 36,5 %). Это обусловлено наличием гидролизного лигнина, который является гидрофобным ароматическим полимером.

Для прогноза долговечности по данным ускоренного теплового старения для образцов ДП-БС (ИС) был использован экстраполяционный метод по ГОСТ 9.707-81 «Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение» [13], который широко применяется для прогноза долговечности древесных композиционых материалов.

Чтобы осуществить прогноз долговечности по этому методу, необходимы следующие условия:

– знание физической сущности и механизма процесса, протекающего при старении;

– наличие математической функции для описания процесса старения во времени.

Тогда долговечность материала в реальных условиях эксплуатации ($\tau_{реал}$) вычисляют по уравнению (1):

$$\tau_{иск} = \tau_{реал} \cdot e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{иск}} - \frac{1}{T_{экв}}\right)}, \qquad (1)$$

где $\tau_{иск}$, $T_{иск}$ — долговечность и температуры в условиях ускоренных испытаний, *ч*, *K*; $\tau_{реал}$, $T_{экв}$ — долговечность и температуры в реальных условиях эксплуатации, *ч*, *K*; $E_а$ — энергия активации процесса деструкции (старения), *Дж/моль*.

Согласно уравнению (1), для расчета $\tau_{реал}$ необходимы следующие данные:

1. Продолжительность теплового старения или долговечность изделий в искусственных условиях испытаний при ($\tau_{иск}$) высоких температурах до достижения предельного значения исследуемого свойства.

2. Эффективная энергия активации процесса старения $E_а$.

3. Реальная (эквивалентная) температура эксплуатации $T_{экв}$.

Результаты многолетних исследований и литературные данные свидетельствуют о том, что древесные композиционные материалы считаются пригодными для эксплуатации, если они сохраняют до 80 % своей первоначальной прочности [4].

В данной работе использование значений прочностных показателей контрольных образцов не является допустимым, так как проведенные испытания показали, что у образцов вначале происходит улучшение первоначальных прочностных показателей, а затем — снижение не первоначальных, а уже прочностных показателей, которые сформировались в течение 150 ч термообработки.

Полученные первоначальные результаты по изменению прочности при изгибе за время термообработки были проверены на грубые промахи по Q-критерию [14].

Для сравнения различных партий и образцов ДП-БС значения прочности при изгибе приведены к одинаковой плотности пластика согласно работе [15].

Результаты приведения прочности при изгибе к плотности 1 200 кг/м³ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения прочности при изгибе ДП-БС (ИС) от времени термообработки, приведенные к плотности 1 200 кг/м³

Пластик	Прочность при изгибе, *МПа*					
	Выдержка, *ч*					
	0	50	100	150	200	400
ДП-БС (ИС)	11,1	13,7	12,3	12,9	–	12,7

Полученную зависимость аппроксимировали с помощью логарифмической функции (при построении графических зависимостей были исключены значения, относящиеся к первоначальному времени термообработки, которые обусловлены продолжающимися процессами формирования пластика, а не процессами разрушения материала) (рис. 2), и она имеет следующий вид с указанием коэффициента достоверности (2):

$$y = –0{,}4882\mathrm{Ln}(x) + 15{,}525,\ R^2 = 0{,}939 \qquad (2)$$

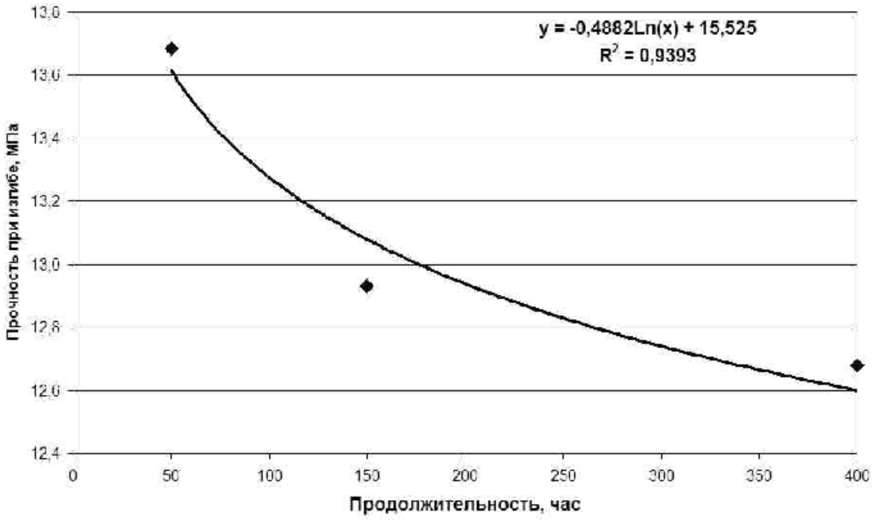

Рис. 2. Зависимость продолжительности выдержки от прочности при изгибе для ДП-БС (ИС)

По графической зависимости принимается прочность при изгибе, при которой начинается разрушение пластика на основе ДП-БС (ИС), равная 13,4 МПа.

По уравнению (2) определен срок старения дисков в условиях ускоренных испытаний ($\tau_{иск}$) для ДП-БС (ИС), равный 77,48 ч.

Процесс термоокислительной деструкции полимеров применим и для древесных композиционных материалов. Считаем, что процесс протекает по цепному механизму. Тогда константа скорости такого процесса зависит от температуры по экспоненциальному закону (3):

$$K = a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (3)$$

где K — константа скорости реакции, c^{-1}; E_a — энергия активации процесса деструкции, *Дж/моль*; R — универсальная газовая постоянная, R = 8,31 *Дж/(К·моль)*; T — температура, *К*; *a* — предэкспоненциальный множитель.

Для определения кинетического порядка реакции был использован графический метод, который заключается в нахождении прямолинейной зависимости в соответствующих координатах. Установлено, что для ДП-БС (ИС) процесс термоокислительной деструкции протекает по реакции нулевого порядка и имеет вид:

$$y = 9250\,x + 1E + 07 \text{ (Па)},\ R^2 = 0{,}81.$$

Значение энергии активации (E_a) определено по тангенсу угла наклона по следующей зависимости (4):

$$E_a = \text{tg}\alpha \cdot 2{,}3 \cdot R\,. \qquad (4)$$

Энергия активации процесса старения, вычисленная по уравнению (4), для ДП-БС (ИС) равна 177 кДж/моль.

Согласно литературным данным, энергия активации процесса деструкции, характерная для химических компонентов древесины (лигнина, целлюлозы и ее производных), равна 150–200 кДж/моль.

Выводы

Таким образом, найденные величины энергии активации свидетельствуют о том, что в процессе выдержки при повышенных температурах старение изделий на основе соснового опила без синтетического связующего, скорее всего, протекает за счет деструкции химических связей лигнина и целлюлозы.

Предполагается использовать изделия из данных материалов в комнатных условиях помещений [13], тогда $T_{экв}$ принимается равным 20 °C (293,15 K).

При определении долговечности материала в реальных условиях эксплуатации ($\tau_{реал}$) уравнение (1) принимает вид:

$$77{,}48 = \tau_{реал} \cdot e^{\frac{177 \cdot 10^3}{8{,}31}\left(\frac{1}{323{,}15} - \frac{1}{293{,}15}\right)}.$$

При решении относительно $\tau_{реал}$ значение времени эксплуатации данных пластиков в реальных условиях для ДП-БС (ИС) равно 65 966 ч (7,5 лет).

Относительно небольшой прогнозируемый срок эксплуатации образцов ДП-БС (ИС) свидетельствует об образовании недостаточно частой сетки при формировании пластика.

Литература

1. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесная промышленность, 1965. 296 с.

2. Петри В.Н. Плитные материалы и изделия из древесины и других одресневевших остатков без добавления связующих. М.: Лесная промышленность, 1976. 360 с.

3. Савиновских А.В., З.Ф. Хуснутдинова З.Ф., Артемов А.В. Исследование физико-механических свойств древесно-композиционных материалов без добавления связующих веществ, полученных на основе активированного пресс-сырья // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 17. С. 130-133.

4. Хрулёв В.М., Мартынов К.Я. Долговечность древесностружечных плит. М.: Лесная промышленность, 1977. 168 с.

5. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств (с изм. № 1). Введ. с 1990-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1991. 7 с.

6. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. Введ. с 1973-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1992. 12 с.

7. ГОСТ 4670-77. Пластмасса и эбонит. Метод определения твёрдости вдавливанием шарика. Введ. с 1993-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1992. 6 с.

8. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Метод определения водопоглощения. Введ. с 1980-12-01. М.: Изд-во стандартов, 1997. 7 с.

9. ГОСТ 19109-84. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. Введ. с 1984-09-12. М.: Изд-во стандартов, 1984. 11 с.

10. Lisperguer J., Perez P., Urizar S. Structure and thermal properties of lignins: characterization by spectroscopy and differential scanning calorimetry // J. Chil. Chem. Soc. 2009. Vol. 54, № 4. P. 460-463.

11. Doherty W. O.S., Mousavioun P., Fellows Ch.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers // Industrial Crops and Products. 2011. № 33. P. 259-276.

12. Jasiukaityte E., Kunaver M., Crestini C. Lignin behavior during wood liquefaction – Characterization by quantitative 31P, 13C NMR and size-exclusion chromatography // Catalysis Today. 2010. № 156. P. 23-30.

13. ГОСТ 9.707-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. Введ. с 1983-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1990. 80 с.

14. Walkenbach J. Excel 2013 Bible. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 1059 p.

15. Артёмов А.В. Разработка технологии получения изделий экструзией из древесных отходов без добавления синтетических связующих: автореф. дис. … канд. тех. наук. Екатеринбург, 2010. 16 с.

References

1. Minin A.N. Technology of piezotermoplastics. M.: Lesnaya promyshlennost', 1965. 296 p.

2. Petri V.N. Plate materials and products made of wood and other lignified residues without the addition of binders. M.: Lesnaya promyshlennost', 1976. 360 p.

3. Savinovskikh A.V., Z.F. Khusnutdinova Z.F., Artemov A.V. Investigation of physical and mechanical properties of wood-composite materials without the addition of binders obtained on the basis of activated press raw materials // Herald of Kazan Technological University. 2014. T.17, № 17. P. 130-133.

4. Khrulev V.M., Martynov K.Ya. Durability of particle board. M.: Lesnaya promyshlennost', 1977. 168 p.

5. GOST 10634-88. Divided chipboards. Methods for determining physical properties (with a change in No. 1). Vved. s 1990-01-01. M.: Izd-vo standartov, 1991. 7 p.

6. GOST 4648-71. Plastics. Static bending test method Plastmassy. Vved. s 1973-01-01. M.: Izd-vo standartov, 1992. 12 p.

7. GOST 4670-77. Plastic and ebonite. Method for determining the hardness of ball pressing. Vved. s 1993-01-01. M.: Izd-vo standartov, 1992. 6 p.

8. GOST 4650-80. Plastics. Method for determination of water absorption. Vved. s 1980-12-01. M.: Izd-vo standartov, 1997. 7 p.

9. GOST 19109-84. Plastics. Method for determination of Izod impact strength. Vved. s 1984-09-12. M.: Izd-vo standartov, 1984. 11 p.

10. Lisperguer J., Perez P., Urizar S. Structure and thermal properties of lignins: characterization by spectroscopy and differential scanning calorimetry // J. Chil. Chem. Soc. 2009. Vol. 54, № 4. P. 460-463.

11. Doherty W. O.S., Mousavioun P., Fellows Ch.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers // Industrial Crops and Products. 2011. № 33. P. 259-276.

12. Jasiukaityte E., Kunaver M., Crestini S. Lignin behavior during wood liquefaction - Characterization by quantitative 31P, 13C NMR and size-exclusion chromatography // Catalysis Today. 2010. № 156. P. 23-30.

13. GOST 9.707-81. Unified system of protection against corrosion and aging. Polymeric materials. Methods of accelerated testing for climatic aging. Vved. s 1983-01-01. M.: Izd-vo standartov, 1990. 80 p.

14. Walkenbach J. Excel 2013 Bible. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 1059 p.

15. Artemov A.V. Development of the technology of extrusion from wood wastes without the addition of synthetic binders: avtoref. dis. … kand. tekh. nauk. Ekaterinburg, 2010. 16 p.