

Влияние различных полимеров и технологических добавок на свойства древесно-полимерных композитов

Р.Г. Сафин^a, Р.Р. Фахрутдинов^b, Е.И. Байгильдеева^c, Д.Ф. Зиятдинова^d

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан

^a safin@mail.ru; ^b ryslan22437@gmail.com; ^c bai48@rambler.ru; ^d ziatdinova2804@gmail.com

^a <https://orcid.org/0000-0002-5790-4532>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-8304-3377>,

^c <https://orcid.org/0000-0002-4611-4412>, ^d <https://orcid.org/0000-0003-2801-4642>

Статья поступила 09.04.2022, принята 27.04.2022

В статье представлены исследования по разработке композиционного материала с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Древесно-полимерные композиты (ДПК) изготавливались из древесной муки и четырех видов пластмасс, таких как полиэтилен, полистирол, АБС-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол) и САН-пластик (сополимер акрилонитрила и стирола). Исследовано влияние различных технологических добавок на механические свойства композитов. Результаты показали, что технологические добавки могут повысить прочность связи древесной муки с полимером и улучшить механические свойства композитов. Сравнительно лучший результат получен при использовании технологической добавки в виде изоцианатной смолы. ДПК сочетает в себе свойства древесной муки и полимера, обладает водонепроницаемостью, стабильностью размеров и динамической прочностью.

Ключевые слова: древесная мука; термопластичные полимеры; древесно-полимерные композиты, технологические добавки, механические свойства.

Effects of different polymers and technological additives on the properties of wood-polymer composites

R.G. Safin^a, R.R. Fakhrutdinov^b, E.I. Baigildeeva^c, D.F. Ziatdinova^d

Kazan National Research Technological University; 68, Karl Marx St., Kazan, Republic of Tatarstan

^a safin@mail.ru; ^b ryslan22437@gmail.com; ^c bai48@rambler.ru; ^d ziatdinova2804@gmail.com

^a <https://orcid.org/0000-0002-5790-4532>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-8304-3377>,

^c <https://orcid.org/0000-0002-4611-4412>, ^d <https://orcid.org/0000-0003-2801-4642>

Received 09.04.2022, accepted 27.04.2022

The article presents the research on the development of a composite material with improved performance. Wood polymer composites (WPC) are made from wood flour and four types of plastics, such as polyethylene, polystyrene, ABS (acrylonitrile butadiene styrene), and SAN (acrylonitrile-styrene copolymer). The effect of various technological additives on the mechanical properties of composites has been studied. The results show that processing additives can increase the bond strength of wood flour to the polymer and improve the mechanical properties of the composites. A comparatively better result is obtained using a processing aid in the form of an isocyanate resin. Wood-polymer composite combines the properties of wood flour and polymer, has water resistance, dimensional stability and dynamic strength.

Keywords: wood fiber; thermoplastic polymer; wood-polymer composites; technological additives; mechanical properties.

Введение. Древесно-полимерные композиты (ДПК) производятся из древесной муки и пластмасс. Они обладают следующими преимуществами по сравнению с древесиной: повышенные прочность и жесткость, малая изменчивость механических свойств, улучшенные эксплуатационные и усталостные характеристики изделия, стабильность размеров и форм, а также длительный срок службы изделия [1–3].

Сокращение объемов лесных ресурсов, высокая стоимость лесоматериалов и нестабильность их разме-

ров обуславливают большой интерес к древесно-полимерным композитам и исследованиям с целью усовершенствования технологии их производства, а также свойств и характеристик готового продукта [4]. Важным направлением данных исследований является получение древесно-полимерных композитов с широким набором дополнительных свойств, которые могут обеспечить применение данных материалов для различных целей [5; 6]. Улучшение качества продукции из ДПК, снижение ее себестоимости, усовершенствование производственного

процесса связаны с решением важнейших экологических проблем, в частности, касающихся переработки пластиков и рационального использования низкокачественной древесины.

Механические и физические свойства древесно-полимерных композитов играют важную роль, определяющую пригодность продуктов на их основе для применения в различных областях. Ключевые механические свойства ДПК, такие как прочность и жесткость, имеют промежуточные значения по отношению к свойствам полимера и древесины. Морфология структуры имеет важное значение для определения большинства функциональных характеристик ДПК. Высокая влагостойкость полимеров по сравнению с древесиной напрямую связана с молекулярной структурой применяемого полимера, что делает ДПК более прочными и долговечными [7–9].

При исследовании свойств ДПК объектом изучения являются полимерные матрицы, наполнитель и инновационные добавки, обеспечивающие композиту специфические свойства. Оптимизация производства такого сложного материала, как ДПК, требует знания его характеристик и всесторонней оценки, в том числе, механических свойств [11].

В данной статье представлены результаты исследований древесно-полимерных композитов, полученных из древесной муки и четырех видов пластмасс: полиэтилена (ПЭ), полистирола (ПС), акрилонитрил-бутадиенстирола (АБС), стирол-акрилонитрила (САН). Изучалось влияние двух технологических добавок на механические свойства композитов.

Материалы и методы исследования. Древесная мука, применяемая для получения ДПК, была получена путем измельчения древесного волокна в мельнице с последующим высушиванием до влажности 15 %. Фракционирование древесной муки производилось с помощью ситового метода при использовании сит с диаметром 0,16; 0,25; 0,75 мм. На рис. 1 представлено фракционное распределение частиц древесной муки на ситах.

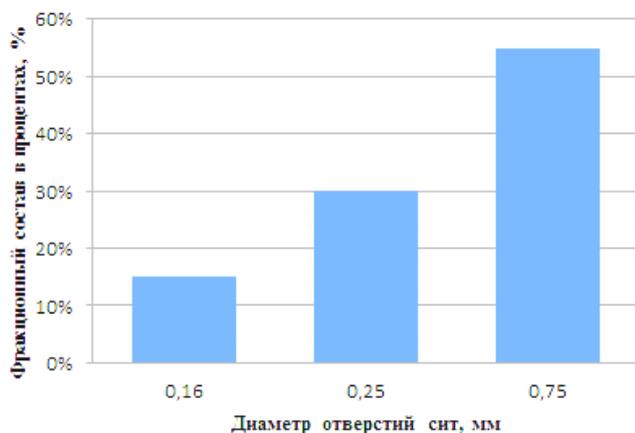


Рис. 1. Фракционное распределение частиц древесной муки на ситах

Полимеры измельчались в один или два этапа, что зависело от типа исходного сырья (первичное или вторичное). При использовании первичного полимера использовался гранулятор, формирующий из пластмассы гранулы

небольшого размера. Вторичный продукт сначала перерабатывался роторным измельчителем до состояния мелкой крошки [12; 13]. Размер фракции — один из ключевых технических параметров оборудования, и от него зависит, насколько затратной будет следующая стадия обработки — гранулирование. После этого гранулы перемалывались с помощью мельницы в муку.

Одним из условий получения материала с устойчивыми показателями является стабилизация объема древесного наполнителя, что положительно влияет на процесс структурообразования композита. Равномерность распределения древесных частиц в связующем агенте или в так называемой матрице достигается путем качественного смешивания компонентов [14; 15].

В качестве технологических добавок для улучшения эксплуатационных свойств материала использовались дикумил пероксид и изоцианат. Дикумил пероксид используется как инициатор полимеризации, отвердитель полиэфирных смол, вулканизирующий агент. Также он применяется для производства антипиренов [16; 17]. Изоцианат — синтетическая смола, содержащая свободные или блокированные изоцианатные группы, основанные на ароматических, алифатических или циклоалифатических изоцианатах. На основе данных смол готовится связующее для водостойких плит [18; 19].

Получение образцов древесно-полимерных композитов включало ряд этапов. Древесную муку помещали в вальцевый смеситель, опрыскивали раствором изоцианатной смолы в ацетоне либо насыпали измельченные с помощью мельницы гранулы дикумил пероксида, а после нескольких циклов вращения в вальцевый смеситель при помощи весов дозировали один из полимеров в зависимости от номера образца. Процесс смешивания происходил при температуре 165 ± 5 °С в течение 15 мин. При комнатной температуре образец древесно-полимерного композита помещался между верхней и нижней нагревательной плитой гидравлического пресса марки АПВМ-901 при давлении 1 МПа в течение 30 с.

Полученный полуфабрикат помещали в испытательный обогреваемый пресс и уплотняли при давлении 8 МПа в течение 10 мин, а затем при давлении 4 МПа в течение 20 мин. Температура прессования поддерживалась на уровне 175 °С. При этом поверхность получаемой древесно-композитной плиты покрывалась высокотемпературной пленкой, предотвращающей плавление полимера и обеспечивающей выемку изделия из формы без повреждения. Было получено несколько образцов ДПК в виде плит диаметром 320 мм и толщиной 11 мм (рис. 2).



Рис. 2. Образец ДПК из древесной муки и полимеров

Полученные плиты делились на образцы размерами 50x50 мм для испытаний на прочность склеивания, определения модуля упругости и модуля разрыва, испытаний на водопоглощение [20].

Процентное содержание структурообразующих компонентов в образцах полученных древесно-полимерных композитов указано в таблице.

Таблица. Содержание компонентов в образцах древесно-полимерного композита

Номер образца	Соотношение компонентов, масс. %						Древесная мука
	Полимерные компоненты				Технологические добавки		
	Полиэтилен	Полистирол	АБС-пластик	САН-пластик	Изоцианат	Дикумил пероксид	
1	20	–	–	–	12,5	–	67,5
2	34	–	–	–	–	15	49
3	–	20	–	–	12,5	–	67,5
4	–	34	–	–	–	15	49
5	–	–	20	–	12,5	–	67,5
6	–	–	34	–	–	15	49
7	–	–	–	20	12,5	–	67,5
8	–	–	–	34	–	15	49
9	20	–	–	–	–	15	67,5
10	34	–	–	–	12,5	–	49
11	–	20	–	–	–	15	67,5
12	–	34	–	–	12,5	–	49
13	–	–	20	–	–	15	67,5
14	–	–	34	–	12,5	–	49
15	–	–	–	20	–	15	67,5
16	–	–	–	34	12,5	–	49
17	15	15	15	15	–	–	40

Результаты исследований. Влияние полимеров и технологических добавок на адгезионные свойства материала. В проведенных исследованиях использовались технологические добавки дикумил пероксид и изоцианатная смола, применявшиеся для обработки поверхности древесной муки с целью улучшения ее совместности с полимером и повышения адгезионной способности. Результаты исследований на прочность сжатия материала представлены на рис. 3. Когда древесная мука смешивалась непосредственно со всеми видами неполярных полимеров, результат адгезии был крайне низким, а разница полярности при этом настолько велика, что прочность внутренней связи композитов имела почти нулевое значение. После добавления изоцианатной смолы прочность значительно повысилась.

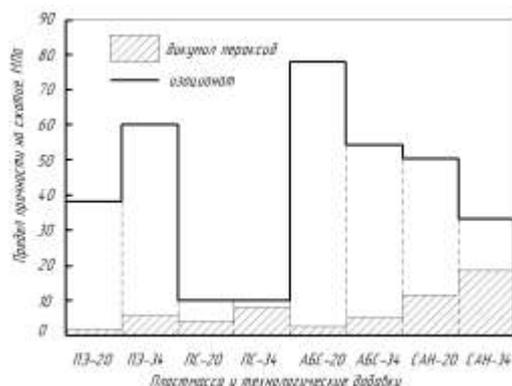


Рис. 3. Влияние различных полимеров и технологических добавок на адгезионные свойства ДПК

Анализ данных, представленных на рис. 3 показывает, что прочность внутреннего сцепления полимеров с изоцианатной смолой была выше, чем с дикумил пероксидом. Это указывает на то, что изоцианатная смола может улучшить структурные свойства древесной муки и уменьшить полярность поверхности. В то же время, это может уменьшить полярность поверхности композитов и дефект границы раздела между древесной мукой и пластиком и улучшить их прочность. Наиболее высокие показатели имеют образцы № 5 с изоцианатом и № 8 с дикумил пероксидом.

Влияние полимеров и технологических добавок на модуль упругости и модуль разрыва. При использовании дикумил пероксида в качестве технологической добавки модули упругости и разрыва композитов ПС-34 и САН-34 были выше, чем у других образцов (рис. 4 и 5). При использовании изоцианатной смолы в качестве технологической добавки модули упругости и разрыва образцов АБС-20 и АБС-34 композитов также были явно выше, чем у других образцов. Это указывает на то, что АБС-пластики имеют высокие адгезионные свойства с древесным волокном независимо от типа связующего агента.

При исследовании композитов на модуль разрыва максимальный результат наблюдался у образцов № 5 (изоцианат) и № 8 (дикумил пероксид). Однако если рассматривать показатели модуля упругости, то высокие показатели имеют АБС-пластики в количестве 34 % данного компонента в составе ДПК и полиэтилен с дикумил пероксидом.

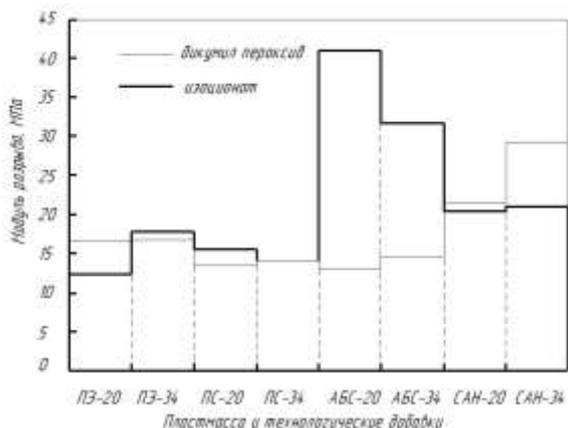


Рис. 4. Влияние различных полимеров и технологических добавок на модуль разрыва ДПК

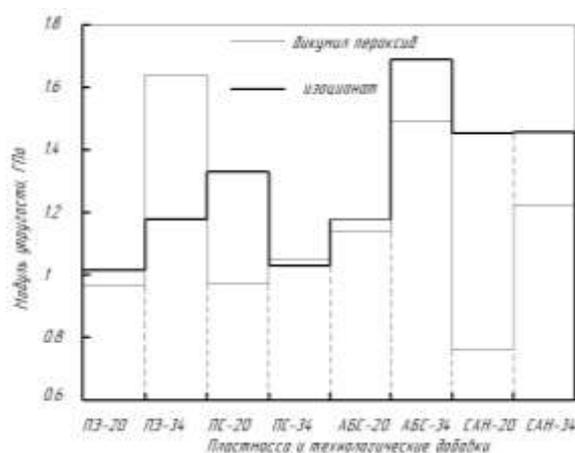


Рис. 5. Влияние различных полимеров и технологических добавок на модуль упругости ДПК

Влияние различных полимеров и технологических добавок на коэффициент набухания по толщине в процессе водопоглощения. Анализ полученных результатов показывает, что наименьшим значением коэффициента набухания по толщине при водопоглощении обладают древесно-полимерные плиты с изоцианатом: образец № 3 — 0.7; № 5 — 0.6; № 12 — 0.8; № 14 — 0.9 %. Водопоглощение приводит к заметному снижению прочностных характеристик древесно-полимерной плиты. Изоцианат имеет практически нулевое влагопоглощение, является отличным изолятором от воды и пара. При добавлении технологической добавки в виде дикумил пероксида наименьшими показателями обладали следующие плиты: образец № 2 — 0.9; № 8 — 0.9; № 9 — 0.88; № 15 — 1 %.

Образцы композитов на основе древесной муки и полистирола имеют низкую степень расширения по тол

щине при водопоглощении (рис. 6). Это можно объяснить тем, что полистирол является достаточно стойким к действию влаги. Древесно-полимерные композиты на основе ПЭ хорошо реагировали с технологической добавкой, что уменьшало полярность древесной муки, поэтому коэффициент набухания по толщине при водопоглощении был ниже.

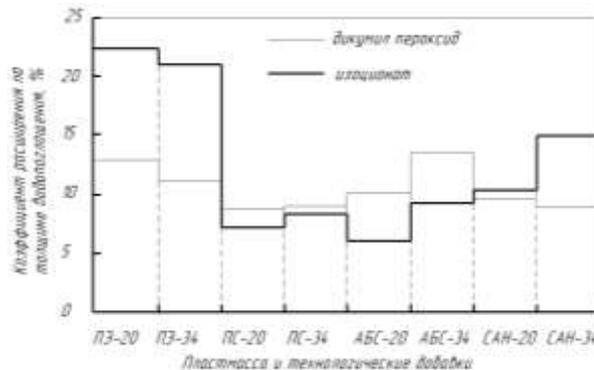


Рис. 6. Влияние различных полимеров и технологических добавок на коэффициент набухания по толщине. Коэффициент набухания по толщине минимален для образцов с АБС-20 (изоцианат) и САН-34 (дикумил пероксид)

Заключение. Поверхностная структура древесного материала, применяемого в качестве наполнителя для ДПК, очень сложна. В древесных частицах содержатся полярные гидроксильные группы и фенольные гидроксилы. Поверхность частиц имеет сильную химическую полярность. При этом важнейшей задачей при получении ДПК является обеспечение совместимости неполярной полимерной матрицы и древесного наполнителя. Данная задача решается путем введения в состав композита технологических добавок, которые повышают совместимость матрицы и наполнителя, что, в свою очередь, обеспечивает улучшение механических свойств ДПК. В проведенном исследовании в качестве добавок были использованы дикумил пероксид и изоцианат. Анализ результатов исследований показал, что добавление в состав композиции дикумил пероксида несущественно улучшает модуль упругости и адгезионную прочность древесно-полимерной плиты. Изоцианат, использованный в качестве добавки, существенно повышает механические свойства композитов. Минимальные значения по водопоглощению были получены для образцов с сочетанием изоцианата и АБС-пластика, а также дикумил пероксида и САН-пластика. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения данных технологических добавок на различных полимерных матрицах с целью улучшения механических характеристик ДПК.

Литература

1. Глухих В.В., Мухин Н.М., Шкуро А.Е., Бурындин В.Г. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами. Екатеринбург: УГЛТУ, 2014. 85 с.
2. Бондаренко В.М., Римшин В.И. Строительная наука направления развития // Строительные материалы. 1998. Т. 1. № 4. С.2-4.

3. Барина Л.С., Куприянов Л.И., Миронов В.В. Современное состояние и перспективы развития строительного комплекса России // Строительные материалы. 2004. Т. 3. № 9. С. 2-7.
4. Горшкова Т.А., Шевченко С.М., Феоктистов И.П. Современные строительные материалы на основе древесных отходов // Вестн. Мининского ун-та. 2014. Т. 13. № 25. С. 102-121.
5. Разиньков Е.М., Мурзин В.С. Технология и оборудование древесных плит и композиционных материалов. Воронеж:

- Воронежский гос. лесотехнический ун-т им. Г.Ф. Морозова, 2012. 228 с.
6. Угрюмов С.А., Осетров А.В. Экологически чистые композиционные материалы // Вестн. КГТУ. 2011. № 1 (26). С. 48-51.
 7. Алексеева Л.В. Перспективы производства и применения вспученного перлита как наполнителя для легких бетонов // Строительные материалы. 2006. Т. 1. № 6. С. 74-77.
 8. Тажибаева Д.М. Исследование смешанного магнезального вяжущего с наполнителями // Технические науки в России и за рубежом: материалы V Междунар. науч. конф. (20-23 янв. 2016 г.). М.: Буки-Веди, 2016. С. 43-45.
 9. Дмитренко А.И. Исследование свойств древесноволокнистых плит, модифицированных нефтеполимерной смолой // Лесотехнический журнал. 2015. Т. 2. № 11. С. 120-131.
 10. Основин В.Н., Шуляков Л.В., Дубяго Д.С. Справочник по строительным материалам и изделиям. 2-е изд. Ростов н/Д: Феникс, 2006. 443 с.
 11. Сафин Р.Г., Степанов В.В., Хайруллина Э.Р., Гайнуллина А.А., Степанова Т.О. Современные строительные материалы на основе древесных отходов // Вестн. Казанского технологического ун-та. 2014. Т. 17. № 20. С. 122-127.
 12. Сафин Р.Г., Сотников В.Г., Каримов И.Р., Мифтахов Р.А., Ильясов И.Р. Энергосберегающая технология переработки древесных отходов // Эколого-ресурсосберегающие технологии в науке и технике: материалы Всерос. науч.-технической конф (19-20 окт. 2021 г.). Воронеж, 2021. С. 192-196.
 13. Agricultural Waste Materials as Thermal Insulation for Dwellings in Thailand: Preliminary Results / Steve Fotios // Journal of Low Energy Architecture. 2008. V. 25, iss. 1. P. 16-19.
 14. Thitiwan Luamkanchanaphana, Sutharat Chotikaprahkana, Songklod Jarusombatib. A Study of Physical, Mechanical and Thermal Properties for Thermal Insulation from Narrow-leaved Cattail Fibers // Journal of APCBEE Procedia. 2012. V. 1, iss. 2. P. 46-52.
 15. Kangcheng Wei, Chenglong Lv, Minzhi Chen, Xiaoyan Zhou, Zhenyu Dai, Da Shen. Development and performance evaluation of a new thermal insulation material from rice straw using high frequency hot-pressing // Journal of Energy and Buildings. 2015. V. 87, iss. 4. P. 116-122.
 16. Korjenica A., Petráněk V., Zachb J., Hroudová J. Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources // Journal of Energy and Buildings. 2011. V. 43, iss. 9. P. 116-122.
 17. Kain G., Güttler V., Barbu Marius-Catalin, Petutschnigg A., Richter K., Tondi G. Density related properties of bark insulation boards bonded with tannin hexamine resin // Journal of Wood and Wood Products. 2014. V. 72, iss. 4. P. 417-424.
 18. Singhadej Tanguank, Supreya Kumfu. Particle Boards from Papyrus Fibers as Thermal Insulation // Journal of Wood and Applied Sciences. 2011. V. 11, iss. 14. P. 2640-2645.
 19. Ibraheem S.A., Aidy Ali, Khalina A. Development of Green Insulation Boards from Kenaf Fibres and Polyurethane // Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2011. V. 50, iss. 6. P. 613-621.
 20. Xiao-yan Zhou, Fei Zheng, Hua-guan Li, Cheng-long Lu. An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers // Journal of Energy and Buildings. 2010. V. 42, iss. 7. P. 1070-1074.
 3. Barinova L.S., Kupriyanov L.I., Mironov V.V. The current state and development prospects of the construction complex of Russia // Stroitel'nye materialy. 2004. T. 3. № 9. P. 2-7.
 4. Gorshkova T.A., SHEVCHENKO S.M., Feoktistov I.P. Modern building materials based on wood waste // Vestnik of Minin University. 2014. V. 13. № 25. P. 102-121.
 5. Razin'kov E.M., Murzin V.S. Technology and equipment of wood boards and composite materials: a training manual. Voronezh: Voronezhskij gos. lesotekhnicheskij un-t im. G.F. Morozova, 2012. 228 p.
 6. Ugrjumov S.A., Osetrov A.V. Environmentally friendly composite materials // Vestnik KGTU im. A.N. Tupoleva. 2011. № 1 (26). P. 48-51.
 7. Alekseeva L.B. Prospects for the production and use of expanded perlite as a filler for lightweight concrete // Stroitel'nye materialy. 2006. V. 1. № 6. P. 74-77.
 8. Tazhibaeva D.M. Research of a mixed magnesian binder with fillers // Tekhnicheskie nauki v Rossii i za rubezhom: materialy V Mezhdunar. nauch. konf. (20-23 yanv. 2016 g.). M.: Bu-ki-Vedi, 2016. P. 43-45.
 9. Dmitrenkov A.I. Investigation of the properties of fiber-boards modified with petroleum resin // Forestry Engineering Journal. 2015. T. 2. № 11. P. 120-131.
 10. Osnovin V.N., SHulyakov L.V., DUBYAGO D.S. Handbook of building materials and products. 2-e izd. Rostov n/D: Feniks, 2006. 443 p.
 11. Safin R.G., Stepanov V.V., Hajrullina E.R., Gajnullina A.A., Stepanova T.O. Modern building materials based on wood waste // Herald of Kazan Technological University. 2014. V. 17. № 20. P. 122-127.
 12. Safin R.G., Sotnikov V.G., Karimov I.R., Miftahov R.A., Il'yasov I.R. Energy-saving technology for wood waste processing // Ekologo-resursosbergayushchie tekhnologii v nauke i tekhnike: materialy Vseros. nauch.-tekhnicheskoy konf (19-20 okt. 2021 g.). Voronezh, 2021. P. 192-196.
 13. Agricultural Waste Materials as Thermal Insulation for Dwellings in Thailand: Preliminary Results / Steve Fotios // Journal of Low Energy Architecture. 2008. V. 25, iss. 1. P. 16-19.
 14. Thitiwan Luamkanchanaphana, Sutharat Chotikaprahkana, Songklod Jarusombatib. A Study of Physical, Mechanical and Thermal Properties for Thermal Insulation from Narrow-leaved Cattail Fibers // Journal of APCBEE Procedia. 2012. V. 1, iss. 2. P. 46-52.
 15. Kangcheng Wei, Chenglong Lv, Minzhi Chen, Xiaoyan Zhou, Zhenyu Dai, Da Shen. Development and performance evaluation of a new thermal insulation material from rice straw using high frequency hot-pressing // Journal of Energy and Buildings. 2015. V. 87, iss. 4. P. 116-122.
 16. Korjenica A., Petráněk V., Zachb J., Hroudová J. Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources // Journal of Energy and Buildings. 2011. V. 43, iss. 9. P. 116-122.
 17. Kain G., Güttler V., Barbu Marius-Catalin, Petutschnigg A., Richter K., Tondi G. Density related properties of bark insulation boards bonded with tannin hexamine resin // Journal of Wood and Wood Products. 2014. V. 72, iss. 4. P. 417-424.
 18. Singhadej Tanguank, Supreya Kumfu. Particle Boards from Papyrus Fibers as Thermal Insulation // Journal of Wood and Applied Sciences. 2011. V. 11, iss. 14. P. 2640-2645.
 19. Ibraheem S.A., Aidy Ali, Khalina A. Development of Green Insulation Boards from Kenaf Fibres and Polyurethane // Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2011. V. 50, iss. 6. P. 613-621.
 20. Xiao-yan Zhou, Fei Zheng, Hua-guan Li, Cheng-long Lu. An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers // Journal of Energy and Buildings. 2010. V. 42, iss. 7. P. 1070-1074.

References

1. Gluhih V.V., Muhin N.M., SHkuro A.E., Buryndin V.G. Obtaining and application of products from wood-polymer composites with thermoplastic polymer matrices. Ekaterinburg: UGLTU, 2014. 85 p.
2. Bondarenko V.M., Rimshin V.I. Construction science of the development direction // Stroitel'nye materialy. 1998. V. 1. № 4. P.2-4.