

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А.Е. ШКУРО, доц., УГЛТУ, канд. техн. наук⁽¹⁾,
В.В. ГЛУХИХ, проф., УГЛТУ, д-р техн. наук⁽¹⁾,
Н.М. МУХИН, доц., УГЛТУ, канд. техн. наук⁽¹⁾

zj@weburg.me, vvg@usfeu.ru, nik_muchin@mail.ru

⁽¹⁾ Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

В данной работе рассматриваются вопросы применения отходов растительного происхождения в качестве наполнителей для древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами (ДПКт). Были исследованы образцы шлифовальной пыли фанеры и древесных плит, денежной макулатуры, опила продольной резки, шелухи риса, пшеницы и овса, а так же соломы овса. В качестве полимерных матриц использовались полиэтилен высокой плотности и полипропилен. Смешение компонентов ДПКт производилось методом экструзии. Были испытаны следующие физико-механические свойства полученных композитов: показатель текучести расплава, твердость по Бринеллю, ударная вязкость с надрезом и без, относительное удлинение и предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе, модуль упругости и водопоглощение за 24 часа. Полученные данные показывают, что композиты с сельскохозяйственными отходами значительно уступают ДПКт с древесной мукой по показателям твердости и контактного модуля упругости. Рассматриваемые композиты также обладают значительно меньшей водостойкостью. По показателям предела прочности при изгибе и ударной вязкости композиты с шелухой пшеницы и соломой овса приближаются к эталону на основе полиэтилена и древесной муки. Наиболее высокими показателями эксплуатационных свойств обладает композит с древесным опилом продольной резки.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, наполнители, отходы, состав, свойства.

Основным типом наполнителя в производстве древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами (ДПКт) традиционно является древесная мука различных пород древесины [1–3]. Древесная мука получается путем сухого механического размола древесины и не является побочным продуктом обработки древесины. Большое число исследований посвящено изучению возможности замены древесной муки на более дешевые наполнители растительного происхождения [4] и различного вида отходы.

Альтернативные древесной муке наполнители можно условно разделить на две большие группы: древесные и недревесные. К древесным наполнителям растительного происхождения относятся древесная мука, древесный опил, древесная стружка, древесные и целлюлозные волокна и другие древесные частицы. К недревесным наполнителям относятся водоросли, различные кустарники, травы, плоды, шелуху злаков, скорлупу орехов и т.д. Сообщается о получении композитов, наполненных измельченными стеблями конопли, банановой мукой, бамбуковой мукой, водорослями зостера, волокнами джута и кенафа,

шелухой семян и соломой различных злаковых растений. Наполнители недревесного типа имеют ряд преимуществ: кустарники и травы быстрее восстанавливаются по сравнению с деревьями, в большинстве случаев недревесные наполнители более склонны к биоразложению и более экологичны [5–10].

Это далеко не полный список недревесных наполнителей растительного происхождения, и он продолжает расширяться. Целью данной работы является изучение возможности получения и свойств ДПКт с полиэтиленовой и полипропиленовой матрицами при использовании в качестве наполнителей различных отходов деревообработки и сельского хозяйства: древесной пыли, образующейся при шлифовании фанеры, макулатуры и опила продольной резки.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы ДПКт использовались полиэтилен низкого давления марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (ПЭНД) и полипропилен марки 21030-16, предоставленный ОАО «СЗТТ» (г. Екатеринбург). В качестве напол-

Характеристика древесных наполнителей
Characteristics of wood fillers

Параметр	ДМ	ШПф	ШПдп	Опил продольной резки/ полипропилен
Породный состав древесины (массовая доля основной породы)	Сосна ($\geq 95\%$)	Береза (100 %)	Смесь лиственных и хвойных пород (50:50)	Сосна ($\geq 95\%$)
Цвет	Светло-коричневый	Белый	Светло-коричневый	Светло-коричневый
Абсолютная влажность, %	8,0	6,4	5,0	10,4
Массовая доля остатка, %, на сетке				
025	0	74,2	51,4	42,3
018	1,1	23,6	31,6	8,35
0125	15,0	0,1	11,3	1,94
Массовая доля золы, %	0,60	0,42	1,05	—
Средние арифметические значения ($n = 50$) линейных размеров древесных частиц, мкм				
длина	211	152	386	—
ширина	52	33	59	—
Коэффициент формы [1]	4,1	4,6	6,6	—

нителю применялась древесная мука хвойных пород марки 180 (ГОСТ 16361-87), производитель ООО «Юнайт» (ДМ), древесная пыль, собранная при шлифовании лицевой поверхности березовой фанеры в ЗАО «Фанком» (ШПф) и древесностружечных плит в ООО «Первая лесопромышленная компания» (ШПдп), мука, полученная в лабораторных мельницах при измельчении газетной макулатуры (МГ) и специальной макулатуры из бумажных денежных знаков, выведенных из обращения (МД), опил продольной резки, предоставленный ООО «Первая лесопромышленная компания» (г. Алапаевск). Краткая характеристика наполнителей древесного происхождения приведена в табл. 1.

Сельскохозяйственные отходы: шелуха пшеницы и овса, солома овса и пшеницы (рис. 1), — были предоставлены учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (УрГАУ, г. Екатеринбург). Перед использованием отходы сельского хозяйства не подвергались дополнительно измельчению и фракционированию.

В качестве смазывающих агентов применяется стеариновая кислота техническая марки Т-32 (ГОСТ 6484-96) и окисленный полиэтилен (ОРЕ). Поставщик ООО «РусхимНефть».

Массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло

50:50. Содержание смазывающих агентов в полимерной матрице варьировалось от 3 до 6 % от массы полимера. Смешение компонентов ДПКт производилось на лабораторном экструдере марки ЛЭРМ-1 при температуре 180–190 °С. Полученная после экструдирования древесно-полимерная смесь охлаждалась до комнатной температуры, а затем нарезалась на гранулы. После этого методом горячего прессования из ДПС при температуре 190 °С и давлении 15 МПа получали композиты в форме дисков диаметром 90 и толщиной 5 мм или пластин размером 150×100×5 мм.

Из полученных композитов изготавливались образцы (не менее трех для каждого состава) для испытаний физико-механических свойств полученных ДПКт.

Показатель текучести расплава (ГОСТ 11645-73) используемых в работе ПЭНД и полученных ДПС определялся на приборе ИИРТ-А (ГОСТ 11645-73) при внутреннем диаметре капилляра 2,095 и 4 мм.

Твердость по Бринеллю (H_B) и контактный модуль упругости ($KМУ$) образцов определяли на твердомере модели БТШПСИ У42 по вдавливанию шарика диаметром 5 мм при нагрузке 132 Н.

Для определения ударной вязкости ДПКт (a) готовились образцы размером 15×10 мм. Для определения ударной вязкости



Рисунок. Образцы сельскохозяйственных отходов (a – шелуха риса, b – солома овса, c – шелуха пшеницы, d – шелуха овса)
Figure. Samples of agricultural waste (a – rice husk, b – oat straw, c – wheat husks, d – oat husks)

с надрезом (a_n) поперек образца композита плотно для резки металлов наносился надрез шириной 0,7 мм на глубину 1,5 мм. Испытания проводились на приборе «Динстат-Дис».

Для определения показателя прочности при изгибе (σ_u) готовились образцы с длиной и шириной 15×10 мм. Испытания проводились на приборе «Динстат-Дис» при консольном закреплении образца.

Определение относительного удлинения при растяжении (E) и предела прочности при разрыве (σ_p) образцов производилось на разрывной машине для испытания пластмасс модели 2166 Р-5 (точность измерения усилия 0,1 Н, скорость нагружения 50 мм/мин). Образцы ДПКт готовили в виде лопаточек с длиной 100 мм и шириной рабочей части 6 мм.

Для изучения линейных размеров древесных наполнителей методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался растровый электронный микроскоп марки JSM-6390LA (JEOL, Япония), допол-

нительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения).

Анализ результатов

Зависимости десятичных логарифмов сдвиговой вязкости смесей древесной муки, макулатуры и шлифовальной пыли с полиэтиленом (η , Па·с) от десятичных логарифмов скорости сдвига (γ , с⁻¹) при температуре 185°C в области невысоких напряжений сдвига (порядка 20 Па) описываются следующими линейными уравнениями (с коэффициентом аппроксимации R^2):

$$\begin{aligned}\log \eta_{DM} &= 1,0038 - 0,4357 \log \gamma (R^2 = 0,99); \\ \log \eta_{MG} &= 1,2023 - 0,5299 \log \gamma (R^2 = 0,99); \\ \log \eta_{MD} &= 1,1995 - 0,539 \log \gamma (R^2 = 0,99); \\ \log \eta_{ШПФ} &= 1,3726 - 0,9472 \log \gamma (R^2 = 0,99); \\ \log \eta_{ШПОН} &= 2,2374 - \log \gamma (R^2 = 0,99).\end{aligned}$$

Из этих зависимостей следует, что исследованные ДПС по реологическим свойствам относятся к неньютоновским жидкостям.

Физико-механические свойства образцов ДПКт
Physical and mechanical properties of WPC samples

Показатели свойств композита	Наполнитель								
	ДМ	ШПф	ШПдп	МГ	МД	Опил продольной резки*	Шелуха овса	Шелуха пшеницы	Солома овса
Плотность, кг/м ³	1062	1104	1047	1169	1090	—	—	—	—
Предел прочности при растяжении (σ_p), МПа	11,9	15,2	12,0	9,5	11,7	7,9	—	—	—
Предел прочности при изгибе (σ_u), МПа	22,2	35,9	22,3	17,3	25,7	36,0	14,9	19,6	19,3
Контактный модуль упругости (КМУ), МПа	785	538	949	560	776	728	390	313	271
Относительное удлинение (E), %	2	3	4	10	9	—	—	—	—
Твердость по Бринеллю (H_B), МПа	85	56	75	47	62	59	39	32	28
Ударная вязкость, кДж/м ² : без надреза (a) с надрезом (a_u)									
	4,8 4,2	6,7 5,8	3,4 3,4	5,8 4,0	6,4 5,6	2,6 1,7	4,8 7,9	4,5 5,9	4,8 7,5
Водопоглощение за 24 ч, %	5,6	3,8	4,9	3,4	0,5	2,0	7,1	5,7	6,7

*Примечание: композит с опилом получен с использованием полипропилена в качестве полимерной матрицы

При этом ДПС с мукой из макулатуры и шлифовальной пылью фанеры имеют большее значение сдвиговой вязкости по сравнению со смесью с березовой древесной мукой.

Средние арифметические значения показателей физико-механических свойств образцов полученных ДПКт представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что ДПКт с наполнителем из денежной макулатуры по всем показателям (за исключением относительного удлинения) превосходит композит с древесной мукой. Композит с наполнителем из газетной макулатуры, несмотря на более высокую плотность, уступает ДПКт с древесной мукой по показателям механической прочности, твердости и водопоглощения, превосходя его по относительному удлинению. Композит со шлифовальной пылью древесностружечных плит по большинству физико-механических свойств не уступает композиту с древесной мукой, а ДПКт с шлифовальной пылью фанеры заметно превосходит этот композит по показателям прочности

при изгибе и растяжении, ударной вязкости, водопоглощению.

Полученные данные показывают, что композиты с сельскохозяйственными отходами значительно уступают ДПКт с древесной мукой по показателям твердости и контактного модуля упругости. Рассматриваемые композиты также обладают значительно меньшей водостойкостью. По показателям предела прочности при изгибе и ударной вязкости композиты с шелухой пшеницы и соломы овса приближаются к эталону на основе полиэтилена и древесной муки.

Композит на основе полипропилена и древесного опила показал наиболее высокое значение предела прочности при изгибе (36 МПа). В то же время он обладает достаточной низкой ударной прочностью (вязкостью).

Заключение

Полученные результаты исследований показывают возможность замены древесной муки в ДПКт на альтернативные наполнители древесного и недревесного происхождения.

Композиты с наполнителями древесного происхождения, являющиеся побочными продуктами деревообработки, демонстрируют высокие значения показателей физико-механических свойств и в целом не уступают композитам с традиционно применяемой древесной мукой. Следует отметить, что композит со шлифовальной пылью фанеры обладает самой высокой прочностью при изгибе из рассмотренных композитов с полиэтиленовыми полимерными матрицами. Образцы ДПКт с денежной мукой характеризуются значительной водостойкостью (0,5 % водопоглощения за 24 часа) и могут быть рекомендованы к использованию в условиях повышенной влажности.

Композиты с наполнителями недревесного происхождения уступают по физико-механическим свойствам ДПКт с древесной мукой в качестве наполнителя. Из рассмотренных в работе отходов сельского хозяйства наиболее вероятной заменой древесной муки представляется шелуха пшеницы. Композит с этим наполнителем обладает близкими к эталону показателями прочности при изгибе и водопоглощением за 24 часа. Главными недостатком наполнителей недревесного происхождения является их невысокая водостойкость. Данная проблема может быть решена подбором необходимых модифицирующих добавок.

Библиографический список / References

1. Клесов, А.А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клесов. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
2. Dikobe, D. G. Effect of filler content and size on the properties of ethylene vinyl acetate copolymer-wood fiber composites / Dikobe D. G., Luyt A. S. // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V. 103. – P. 3645-3654.
3. Dikobe, D. G. Effect of poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) compatibilizer content on the morphology and physical properties of ethylene vinyl acetate-wood fiber composites / D.G.Dikobe, A.S.Luyt // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V. 104. – P. 3206-3213.
4. Глухих, В.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) / В.В. Глухих, А.Е. Шкуро, Т.А. Гуда и др. // Вестник Казанского технологического университета. Glukhikh V.V., Shkuro A.E., Guda T.A. *Poluchenie, svoystva i primeneniye biorazlagayemykh drevesno-polimernykh kompozitov (obzor)* [Preparation, properties and applications of biodegradable wood-plastic composites (review)]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.
5. Petchwattana N. Effects of Rice Hull Particle Size and Content on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(vinyl chloride)/ N.Petchwattana, S. Covavisaruch// Journal of Bionic Engineering – 2013. – P. 110-117.
6. Yan L. Flax fibre and its composites/ L. Yan, N. Chouw, K. Jayaraman // Composites: Part B – 2014. – P. 296-317
7. Kengkhetkit N. A new approach to “Greening” plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness/ N. Kengkhetkit, T. Amornsakchai // Materials and Design – 2014. – P. 292-299.
8. Binhussain M. A. Palm leave and plastic waste wood composite for outdoor structures /M. A. Binhussain, M. M. El-Tonsy// Construction and Building Materials – 2013. – P. 1431-1435.
9. Bajwaa G. Properties of thermoplastic composites with cotton and guayule biomass residues as fiber fillers/ G. Bajwaa// Industrial Crops and Products – 2011.– P. 747–755.
10. Bruno D. M. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of material and wood particles/ Bruno D. Mattos// Construction and Building Materials – 2014. – P. 60–68.

PREPARATION AND PROPERTIES OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES WITH VEGETABLE WASTE FILLERS

Shkuro A.E., Assoc. Prof. USFEU, Ph.D. (Tech.)⁽¹⁾; Glukhikh V.V., Prof. USFEU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; Mukhin N.M., Assoc. Prof. USFEU, Ph.D. (Tech.)⁽¹⁾

zj@weburg.me, vvg@usfeu.ru, nik_muchin@mail.ru

⁽¹⁾ Ural State Forestry University, 620100, Ekaterinburg, Russia, Sibirsky tract, 37

In this paper the application of vegetable origin waste as fillers for wood-plastic composites (WPC) with a thermoplastic polymer matrix has been studied. The samples of sanding dust and plywood board dust, monetary waste paper, slitting sawdust, rice husk, wheat and oat hull, as well as oat straw were investigated. The high density polyethylene and polypropylene have been used to make the polymer matrix. Mixing the WPC components has been produced by extrusion. The following physical and mechanical properties of the composites such as the melt index, Brinell hardness, impact strength with notch and without it, the elongation at break and the tensile strength, the flexural strength, the modulus of elasticity and the water absorption after 24 hours, have been tested. The data show that the composites produced with using agricultural waste are significantly inferior to WPC produced with using wood flour in terms of hardness and the interface modulus of elasticity. The composites under consideration have a much lower resistance to water as well. In terms of flexural strength and toughness, the composites produced with using wheat husk and oat straw are close to the sample on the basis of polyethylene and wood flour. A composite with wood sawdust slitting has the highest rate of performance.

Keywords: wood plastic composites, fillers, waste composition, performance.