

Химическая технология древесины

УДК 678

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОТОЛОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ И ДРЕВЕСНОЙ МУКИ

Д.Д. Чирков, А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, Ю.М. Кулаженко, П.С. Кривоногов

В ходе данной работы была исследована возможность использования вторичного поливинилхлорида (ПВХ) для получения древесно-полимерных композитов. Использовали в качестве вторичного - поливинилхлорида, измельчённые с последующей грануляцией вышедшие из эксплуатации потолочные ПВХ-панели. В качестве пластификатора применяли дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат). Для образцов полученных композитов со вторичным ПВХ (и для сравнения с первичным ПВХ марки СИ-67) были определены значения таких физико-механических свойств как твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, число упругости, пластичность, ударная вязкость (прочность), а также водопоглощение после 24 часов и 7 суток экспонирования в воде. Найдены с достоверной вероятностью 0,90 экспериментально-статистические зависимости показателей прочности при изгибе, ударной вязкости, а также водопоглощения от содержания пластификатора в композите. Установлено, что большинство физико-механических свойств композитов на основе вторичного ПВХ и древесной муки уступают свойствам ДПК на основе первичного поливинилхлорида. Показатели прочности при изгибе и водопоглощения за 24 часа снижаются с ростом содержания пластификатора в композите, а ударная вязкость возрастает. Зависимости показателей твердости, модуля упругости при сжатии, плотности, пластичности и водопоглощения полученных композитов за 30 суток носят экстремальный характер. Низкие значения показателей твердости и модуля упругости образцов композитов не позволяют отнести их к категории пластиков конструкционного назначения. Однако благодаря низкой себестоимости исходного сырья и возможности переработки методами вальцевания и каландрования такие композиты могут быть рекомендованы для производства рулонных материалов для покрытия пола либо изоляционных материалов.

Ключевые слова: композит, поливинилхлорид, ПВХ, отходы, потолочные панели, пластификатор, дибутилфталат, физико-механические свойства.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) перерабатывается многими способами переработки полимеров: экструзией, литьем под давлением, каландрированием, прессованием, вальцеванием – и является одним из наиболее распространённых пластиков [1]. Ассортимент изделий, выпускаемых на основе поливинилхлорида изделий чрезвычайно высок. Они используются в электротехнической, лёгкой, пищевой промышленности, тяжёлом машиностроении, судостроении, сельском хозяйстве, медицине, в производстве стройматериалов.

Поливинилхлорид из-за присущей ему термической нестабильности и широкого разнообразия областей применения требует разработки рецептур, основанных на конкретных условиях применения изделий и технологии их получения. Обычно в состав композиций на основе ПВХ включают термостабилизаторы, пластификаторы, лубриканты, технологические добавки, пигменты и минеральные добавки [2]. Пластификаторы - низкомолекулярные нелетучие соединения, которые широко используются в полимерной промышленности в качестве добавок, вводимых в состав материала для повышения его пластичности и удобства переработки [3]. Молекулы пластификатора при смешивании с полимером диспергируются между полимерными цепями. Внутри полимера они снижают межмолекулярное притяжение между цепями, позволяя им легко скользить и снижая жесткость полимера. Пластификаторы являются одними из наиболее эффективных инструментов регулирования технологических и эксплуатационных свойств изделий на основе поливинилхлорида [4-6].

С 1960-х годов биодеградация пластиковых отходов привлекала большое внимание множества исследователей. Экологическая озабоченность по поводу отходов поливинилхлорида обусловлена

высоким содержанием в них хлора. При утилизации на свалках или полигонах, и особенно при сжигании отходы ПВХ могут образовывать токсичные хлорорганические соединения. В последние годы наблюдается растущий интерес к изучению биodeградации пластмасс на основе синтетических полимеров с перспективой разработки инновационных стратегий смягчения их воздействия на окружающую среду. Одной из таких стратегий является использование отходов ПВХ для получения композиционных материалов.

В настоящее время исследуется возможность использования отходов ПВХ в качестве заполнителя для строительных смесей (цементов). Результаты испытаний показывают, что до 20 % отходов порошка ПВХ совместно с 30 % дробленого гранулированного доменного шлака можно использовать в качестве частичной замены цемента марки М50 без ухудшения прочностных свойств бетона [7]. Так же сообщается что использование ПВХ-отходов кабельной продукции в качестве частичной замены песка в строительных смесях уже при введении 5 мас. % в состав композита приводит к 50 % падению большинства физико-механических свойств бетона [8].

Перспективным направлением представляется использование отходов ПВХ для изготовления фильтрационных мембран [9]. Для этого был получен композиционный материал на основе вторичного ПВХ и ацетата целлюлозы. Такое сочетание компонентов позволило преодолеть гидрофобную природу поливинилхлорида и обеспечить эффективность фильтрования. Этот параметр оценивали по степени очистки воды от сывороточного альбумина. Результат испытаний показали, что мембрана, сконструированная из композита состава вторичный ПВХ/ацетат целлюлозы, на 90 % эффективней по сравнению с мембраной из первичного поливинилхлорида.

Вторичный поливинилхлорид может быть использован в качестве полимерного связующего для получения древесно-полимерных композитов (ДПК). В качестве наполнителя для таких композитов в работе [10] предлагается использовать древесные опилки. Авторы отмечают, что армирование отходов ПВХ опилками приводит к значительному увеличению прочности ДПК при растяжении, а использование в качестве пластификатора пропилен гликоля снижает этот показатель, а также термическую стабильность материала. Переработанные пластифицированные поливинилхлоридные композиты могут использоваться в производстве изоляции электрических кабелей, упаковке и автомобилестроении.

Целью настоящей работы являлось получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов на основе вторичного поливинилхлорида, полученного измельчением и последующей грануляцией вышедших из эксплуатации потолочных панелей. В задачи исследования входило установление влияния содержания пластификатора (дибутилфталата) на показатели основных физико-механических свойств образцов ДПК на основе вторичного поливинилхлорида, а также определение оптимального расхода пластификатора.

Методы и материалы

При получении древесно-полимерных композиционных материалов (ДПКМ) в качестве полимерных связующих настоящей работе использовался суспензионный поливинилхлорид марки СИ-67 (первичный) и вторичный поливинилхлорид, полученный измельчением с последующей грануляцией вышедших из эксплуатации потолочных панелей (предоставлен ООО ЭкоПласт-Урал). В качестве наполнителя была применена древесная мука марки 180, производства ООО «Юнайт». В качестве лубриканта применялся полиэтиленовый воск марки ПВ-200 (ТУ 201610-001-26924977-2018), а в качестве пластификатора - дибутиловый эфир фталевой кислоты (ГОСТ-8728-77).

В соответствии с представленными в таблице 1 рецептурами компонентов ДПКМ, они были смешаны с помощью одношнекового лабораторного экструдера при температуре 170 °С. После охлаждения из полученных композиций методом горячего прессования изготавливались ДПКМ в форме пластин, из которых готовились стандартные образцы для испытаний физико-механических свойств образцов ДПКМ.

Для полученных композитов были определены показатели следующих свойств: твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, число упругости, пластичность ударная вязкость, а также водопоглощение после 24 часов и 7 суток экспонирования в воде.

Таблица 1 – Рецептуры компонентов ДПКМ

Номер образца композита	Полимерное связующее	Содержание компонента в образце композита, мас. %			
		Полимерное связующее	М-180	ПЭ-воск	Дибутилфталат (ДФФ)
1	Вторичный ПВХ	98,50	0,00	1,50	0,00
2		92,50	0,00	1,50	6,00
3		46,30	46,30	1,50	0,00
4		44,70	44,80	1,50	6,00
5		42,70	42,90	1,50	9,00
6		40,90	41,20	1,50	13,00
7		49,25	49,25	1,50	16,00
8	ПВХ СИ-67	98,50	0,00	1,50	0,00
9		92,50	0,00	1,50	6,00

Результаты

Результаты испытаний физико-механических свойств образцов ДПКМ представлены в таблице 2. Адекватные для доверительной вероятности 0,90 экспериментально-статистические зависимости показателей прочности при изгибе, ударной вязкости, а также водопоглощения за 24 часа от содержания пластификатора в композите представлены в таблице 3. Тренды зависимостей ключевых физико-механических свойств образцов исследованных материалов приведены на рисунках 1-3.

Таблица 2 – Физико-механические свойства полученных композитов

№	Плотность, кг/м ³	Твердость, МПа	Число упругости, %	Пластичность, %	Модуль упругости при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость кДж/м ²	Водопоглощение за 24 ч, %	Водопоглощение за 30 суток, %
1	1230	6,9	41,2	58,6	50	-	15,1	0,6	2,4
2	1264	6,2	39,3	60,8	43	-	-	0,0	1,2
3	1294	22,9	41,2	58,6	254	10,0	4,0	12,4	11,7
4	1281	14,3	39,3	60,8	138	10,5	5,4	9,9	26,8
5	1224	12,6	43,9	56,1	115	9,4	7,6	6,1	21,0
6	1223	13,5	28,0	72,0	126	8,0	8,2	6,3	22,2
7	1289	35,1	42,4	57,6	425	6,9	8,0	4,7	16,1
8	1352	76,0	63,0	37,0	885	65,7	4,7	0,0	0,9
9	1228	68,2	44,3	55,4	774	70,2	5,8	0,1	1,3

При пластификации ДБФ первичного ПВХ (образец № 9) его плотность снижается, а у вторичного ПВХ увеличивается (образец № 2). Плотность композиционных материалов на основе вторичного ПВХ и древесной муки значительно меньше, чем у ненаполненного непластифицированного поливинилхлорида (образец № 8). Увеличение доли пластификатора в ДПКМ естественно уменьшает доли в нём полимерного связующего и древесной муки (табл. 1). Но экстремальный вид зависимости плотности композита от содержания в нём ДБФ в количестве от 0 до 16 % (рис. 1) позволяет предположить существенное влияние на плотность ДПКМ доли в нём пластификатора. Возможно, что введение пластификатора ДБФ сказывается на межмолекулярном взаимодействии между полимерной фазы и фазы древесной муки. Этой же причиной может быть и экстремальный вид зависимостей от доли пластификатора ДБФ в ДПКМ и других показателей свойств композитов (рис. 1-3): твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, водопоглощение за 30 суток.

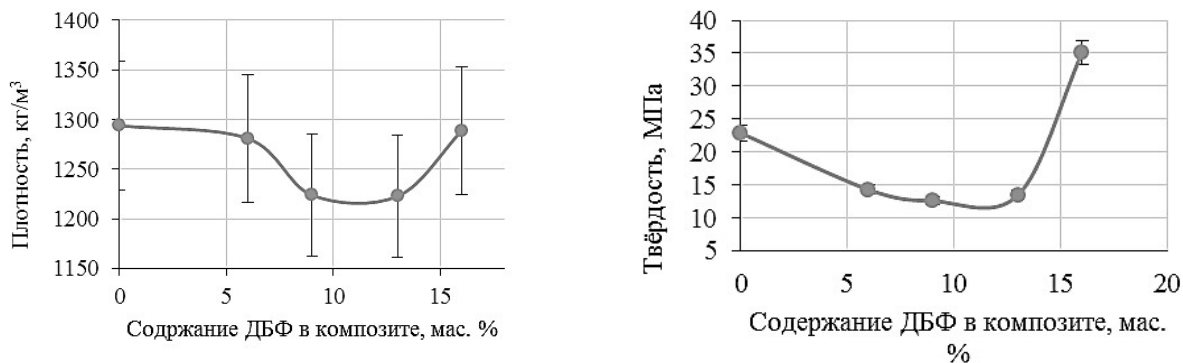


Рис. 1. Графики зависимостей плотности и твердости по Бринеллю композита от содержания в нём пластификатора

Показатель прочности ДПКМ при изгибе в рассматриваемом интервале роста содержания пластификатора снижается (рис. 2), а ударная вязкость композита значительно увеличивается (рис. 3).

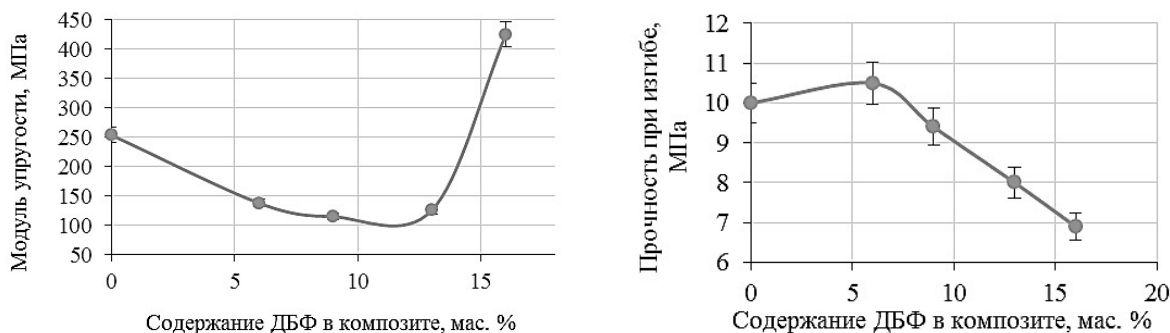


Рис. 2. Графики зависимостей модуля упругости при сжатии и прочности при изгибе композита от содержания в нём пластификатора

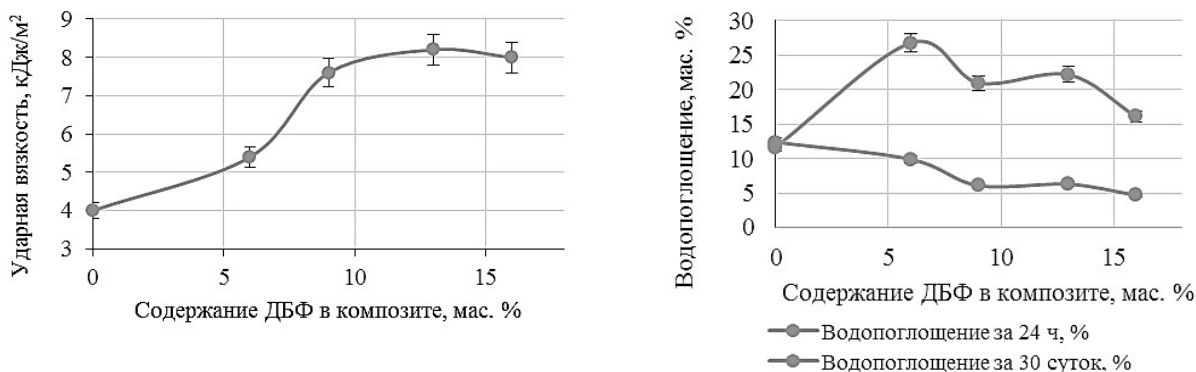


Рис. 3. Графики зависимостей ударной вязкости и водопоглощения композита от содержания в нём пластификатора

Из-за гидрофильных свойств лигноцеллюлозных наполнителей исследуемые композиты, содержащие значительное количество древесной муки, значительно уступают ненаполненным образцам ПВХ (образцы 1,2,8,9) по показателям водопоглощения за 24 часа и за 30 суток экспонирования. При увеличении содержания пластификатора в композите показатель водопоглощения за 24 часа уменьшается, что возможно связано с увеличением однородности распределения наполнителя в полимерной фазе и снижением пористости композита. Однако при более длительном экспонировании ДПКМ в воде (30 суток) их водопоглощения существенно больше ненаполненных древесной мукой ПВХ (рис. 3). Максимальные значения водопоглощения достигаются при содержании в ДПКМ в нём пластификатора ДБФ 6 мас. %.

Таблица 3 – Экспериментально-статистические зависимости свойств ПКМ от содержания в них древесной муки

Свойство	Зависимость	R ²
Прочность при изгибе (σ_n), МПа	$\sigma_n = -0,022x^2 + 0,14x + 10,09$	0,97
Ударная вязкость (УВ), кДж/м ²	$УВ = -0,0116x^2 + 0,46x + 3,81$	1,00
Водопоглощение за 24 часа (ВП ₂₄), %	$ВП_{24} = 0,0126x^2 - 0,69x + 12,57$	0,92

Большинство физико-механических свойств композитов на основе вторичного ПВХ и древесной муки уступают свойствам ДПК на основе первичного поливинилхлорида. С ростом содержания пластификатора наблюдается падение важнейшего для профильно-погонажных изделий показателя - прочности при изгибе, однако при этом технологические свойства материала улучшаются и облегчают его переработку в изделие. Низкие значения твердости и жесткости изученных композитов не позволяют отнести их к категории пластиков конструкционного назначения. Однако благодаря низкой себестоимости исходного сырья и возможности переработки методами вальцевания и каландрования такой композит может быть рекомендован для производства рулонных материалов для покрытия пола либо изоляционных материалов.

Заключение

В ходе работы была исследована возможность использования отходов потолочных ПВХ-панелей в качестве полимерного связующего для получения древесно-полимерных композитов. Были определены значения ключевых физико-механических свойств образцов исследованных композиционных материалов и установлены зависимости показателей прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения и других физико-механических свойств от содержания пластификатора ДБФ в композите.

Низкие значения твердости и жесткости изученных композитов не позволяют отнести их к категории пластиков конструкционного назначения. Однако благодаря низкой себестоимости исходного сырья и возможности переработки методами вальцевания и каландрования такой композит может быть рекомендован для производства рулонных материалов для покрытия пола либо изоляционных материалов.

Перспективным представляется использование в качестве наполнителя для вторичного ПВХ отходов сельского и лесного хозяйства. В таком случае может быть обеспечена комбинированная утилизация отходов разных видов.

Литература

1. Салмерс Д. Поливинилхлорид / Д. Салмерс; перевод с английского под редакцией Заикова Г.Е.. – СПб: Профессия, 2007 – 736 с.
2. Schiller M. PVC Stabilizers/Additive / M. Schiller. – Hanser, 2013. – 414 p.
3. Zhang, Z. Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chlo-ride) / Z. Zhang, P. Jiang, D. Liu, // J Mater Sci. – V. 56. P. 10155-10182 (2021).
4. Wypych G. PVC Formulary / G. Wypych. – ChemTec Publishing, 2020. — 419 p.
5. Schiller M. PVC Stabilizers/Additive / M. Schiller. – Hanser, 2013. – 414 p.
6. Wilkes C.E. PVC handbook / C.E. Wilkes, J. W. Summers, C.A. Daniels, M.T. Berard. – Hanser, 2005. – 701 p.
7. Manjunatha M. Role of engineered fibers on fresh and mechanical properties of concrete prepared with GGBS and PVC waste powder – An experimental study / M. Manjunatha, D. Seth, K.V.G.D. Balaji // Materials Today: Proceedings. – 2021. V.47. P. 3683–3693.
8. Merloa A. Mechanical properties of mortar containing waste plastic (PVC) as aggregate partial replacement / A. Merloa, L. L., D. Suarez-Rierab, M. Pavese // Case Studies in Construction Materials. – 2020. V.13. e00467
9. Aji M.M. Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its characterization / M.M. Aji, S. Narendren, M. K. Purkait, V. Katiyar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. V.8. 103650.
10. Hilary L.N. Recycling of waste poly(vinyl chloride) fill materials to produce new polymer composites with propylene glycol plasticizer and waste sawdust of Albizia lebbeck wood / L. N. Hilary, S. Sultana, Z. Islam,

Md. K. U. Sarker, Md. J.Abedin, M. M. Haque // Current Research in Green and Sustainable Chem-istry. – 2021. V.4. 100221.

©**Чирков Д.Д.** – студент кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: chirkovdd@m.usfeu.ru; **Шкуро А.Е.** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru; **Глухих В.В.** – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: gluhihvv@m.usfeu.ru; **Кулаженко Ю.М.** – аспирант кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: kulazhenkoynuliya@mail.ru; **Кривоногов П.С.** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: krivonogov.p.s@m.usfeu.ru.

UDC 678

POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON SUSPENDED CEILING WASTE AND WOOD FLOUR D.D.

D.D. Chirkov, A.E. Shkuro, V.V. Glukhikh, Yu.M. Kulazhenko, P.S. Krivonogov

In this work, the possibility of using waste PVC ceiling panels as a polymer matrix for the production of wood-polymer composites was investigated. Suspension polyvinyl chloride brand SI-67 and polyvinyl chloride obtained by grinding and subsequent granulation of out-of-service ceiling panels were used as polymer matrices. Phthalic acid dibutyl ester (dibutyl phthalate) was used as a plasticizer. For samples of the obtained composites, the values of such physical and mechanical properties as Brinell hardness, compressive modulus, flexural strength, elasticity number, plasticity, impact strength (strength), as well as water absorption after 24 hours and seven days of exposure in an aqueous medium were determined. Experimental-statistical dependences of the indicators of bending strength, impact strength, and water absorption on the content of the plasticizer in the composite for a confidence level of 0.90 are found. It has been established that most of the physical and mechanical properties of composites based on recycled PVC and wood flour are inferior to those of WPC based on primary polyvinyl chloride. Indicators of flexural strength and water absorption for 24 hours decrease with an increase in the content of plasticizer in the composite; impact strength - increases. Dependences of hardness indicators, modulus of elasticity in compression, density, plasticity, and water absorption for 30 days are extreme. The low values of the hardness and elasticity modulus of the studied materials do not allow them to be classified as structural plastics. However, due to the low cost of raw materials and the possibility of rolling and calendaring, such a composite can be recommended to produce roll materials for flooring or insulating materials.

Keywords: composite, polyvinyl chloride, PVC, waste, ceiling panels, plasticizer, dibutyl phthalate, physical and mechanical properties.

References

1. Salmers D. Polyvinyl chloride / D. Salmers; translation from English, edited by Zaikov G.E. - St. Petersburg: Profession, 2007 - 736 p.
2. Schiller M. PVC Stabilizers/Additive / M. Schiller. – Hanser, 2013. – 414 p.
3. Zhang, Z. Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride) / Z. Zhang, P. Jiang, D. Liu, // J Mater Sci. – V. 56. P. 10155-10182 (2021).
4. Wypych G. PVC Formulary / G. Wypych. -ChemTec Publishing, 2020. - 419 p.
5. Schiller M. PVC Stabilizers/Additive / M. Schiller. – Hanser, 2013. – 414 p.
6. Wilkes C.E. PVC handbook / C.E. Wilkes, J.W. Summers, C.A. Daniels, M.T. Berard. – Hanser, 2005. – 701 p.
7. Manjunatha M. Role of engineered fibers on fresh and mechanical properties of concrete prepared with GGBS and PVC waste powder – An experimental study / M. Manjunatha, D. Seth, K.V.G.D. Balaji // Materials Today: Proceedings. – 2021. V.47. P. 3683–3693.
8. Merloa A. Mechanical properties of mortar containing waste plastic (PVC) as aggregate partial replacement / A. Merloa, L. L., D. Suarez-Rierab, M. Pavese // Case Studies in Construction Materials. – 2020. V.13. e00467
9. Aji M.M. Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its

characterization / M.M. Aji, S. Narendren, M. K. Purkait, V. Katiyar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. V.8. 103650.

10. Hilary L.N. Recycling of waste poly(vinyl chloride) fill materials to produce new polymer composites with propylene glycol plasticizer and waste sawdust of Albizia lebbek wood / L. N. Hilary, S. Sultana, Z. Islam, Md. K. U. Sarker, Md. J. Abedin, M. M. Haque // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. V.4. 100221.

© **Chirkov D.D.** – research engineer of the Department of PPI and Polymer Processing, Ural State Forest Engineering University (USFEU), e-mail: den.chirkov12@yandex.ru; **Shkuro A.E.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of PPI and Polymer Processing, USFEU, e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru; **Glukhikh V.V.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of PPI and Polymer Processing, USFEU, e-mail: gluhihvv@m.usfeu.ru; **Kulazhenko Y.M.** – PhD student of the Department of PPI and Polymer Processing, USFEU, e-mail: kulazhenkoyuliya@mail.ru; **Krivotogov P.S.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of PPI and Polymer Processing, USFEU, e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru.

УДК 674.07

ПОИСК ОПТИМАЛЬНОЙ РЕЦЕПТУРЫ ЛАКОКРАСОЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

К.А. Башкирова, М.В. Газеев

Спланирован и проведен многофакторный эксперимент для трех варьируемых факторов, по результатам которого получены математические модели адекватно описывающий процесс формирования защитно-декоративных покрытий на древесине, позволившие решить задачу поиска оптимальной рецептуры лакокрасочной композиции на основе эпоксидной смолы. В результате решения задачи оптимизации, найден и приведен состав лакокрасочной композиции, а также этапы формирования лакокрасочного покрытия на образцах древесины с учетом высоких качественных показателей покрытия (выходные параметры эксперимента). Приведена методика решения задачи оптимизации компонентов рецептуры ЛКК методом симплексов. Проведен регрессионный анализ по каждому выходному параметру в программе STATISTICA 12, составлены уравнения регрессии для каждого выходного параметра, значения которого зависят от варьируемых факторов. Проведен их анализ и построены графические модели поверхности отклика. Решена задача поиска оптимальной рецептуры лакокрасочного материала на основе эпоксидной смолы методом условного центра масс в MS Excel.

Ключевые слова: Лакокрасочные материалы, лакокрасочная композиция, защитно-декоративные покрытия, эпоксидная смола, оптимизация, древесина.

Введение

Внешний вид изделий из древесины и древесных материалов во многом определяется качеством отделки. В настоящее время для отделки применяют различные лакокрасочные материалы, выбор которых зависит от многих требований, предъявляемых к формируемому защитно-декоративному покрытию и условиям его эксплуатации. Несмотря на наличие множества видов и типов лакокрасочных материалов (ЛКМ) для отделки изделий из древесины российских и зарубежных производителей, все еще существует потребность в новых ЛКМ и технологиях создания защитно-декоративных покрытий (ЗДП), которые бы удовлетворяли, как потребителя, так и производителя [7,11]. Для создания покрытия применяются различные ЛКМ, которые выбирают в зависимости от назначения изделия и требований, предъявляемых покрытию. Поскольку лакокрасочные покрытия (ЛКП) на основе эпоксидной смолы обладают достаточно высокими физико-механическими и декоративными свойствами, а также стремительно набирают популярность у потребителей в последнее время, считаем актуальным создание новой лакокрасочной композиции (ЛКК) на основе эпоксидной смолы. Эпоксидная смола имеет ряд