

УДК 541.64:547.458

ВОДОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДИСПЕРСНУЮ ДРЕВЕСИНУ И ПОЛИЭТИЛЕН

© 2008 г. Л. Н. Распопов, Л. Н. Руссиян, Ю. И. Злобинский, П. Е. Матковский

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.

Принята в печать 11.10.2007 г.

Для замены термореактивных смол в композитах на основе дисперсной древесины на экологически более чистые полиолефины и повышения водостойкости материала получены и исследованы смесевые и полимеризационно наполненные ПЭ-композиции с различными видами древесного наполнителя. В результате образования в полимеризационно наполненных композициях агломератов частиц древесины с ПЭ-покрытием достигается двух–пятикратное увеличение водостойкости материала по сравнению с водостойкостью смесевых композиций сходного состава.

Исследования последних лет [1] были направлены на выяснение возможности исключения из состава древесно-стружечных плит феноло- и мочевиноформальдегидных связующих, которые как при изготовлении, так и при эксплуатации изделий выделяют ядовитые и канцерогенные продукты. Проблема токсичности композитов на основе дисперсной древесины была решена использованием термопластов в качестве связующего. Однако при этом осталась проблема низкой био- и водостойкости простейших двух-, а точнее трехкомпонентных (в этом случае учитывается третий ингредиент – пустоты) древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе измельченного вторичного [1] или реакторного [2] ПЭ. Проникновение воды в ДПК сопровождается увеличением их геометрических размеров, которые после высушивания изделия к исходным величинам не возвращаются, нарушаются сплошность материала и снижаются его физико-механические характеристики. Последнее значительно сужает области применения ДПК, ограничивая их использование в местах, недоступных для влаги, или же вынуждает применять водонепроницаемую окраску или создавать специальные покрытия, усложняющие технологический процесс получения ДПК и увеличивающие его стоимость.

В настоящей работе предпринята попытка повышения водостойкости трехкомпонентных ДПК на основе дисперсной древесины (опилок

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

или муки), линейного ПЭВП [3] и воздушных пузырьков в качестве третьего компонента [4]. Порошкообразные ДПК получали традиционным методом “сухого” смешения опилок и готового реакторного ПЭ, а также методом полимеризационного наполнения [5]. В последнем случае наполнение ДПК гидрофобным полимером (ПЭ) осуществлялось полимеризацией мономера (этилена) на каталитически активированных частичках древесины, в результате чего ПЭ образовался не только на поверхности частиц, но и в их порах.

Выполненное исследование лежит в рамках щадящих (в отличие от уничтожающих – сжиганием или захоронением) методов утилизации отходов промышленных и сельскохозяйственных производств и направлено на получение водостойких ДПК [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наполнители ДПК: стволовые опилки хвойных (сосна, ель, пихта) и лиственных (осина, береза, японская суга) пород с ситовыми размерами частиц до 1 мм; ПЭВП, полученный на гомогенном титаноценоевом катализаторе [3] с размерами частиц не более 0.6 мм. Компоненты катализатора для полимеризационного наполнения: четыреххлористый титан $TiCl_4$ (о.с.ч., ТУ 6-09-208-77), диэтилалюминийхлорид $AlEt_2Cl$ и триэтилалюминий $AlEt_3$ (ТУ 38.30233-87) использовали без дополнительной очистки в виде разбавленных

Условия полимеризационного наполнения дисперсной древесины полиэтиленом и некоторые свойства образцов древесно-полимерных композитов, полученных методами спекания (образцы 1–6) и термобарического прессования (образцы 7–10)

№ Образец	Порода дисперсной древесины	Размер частиц, мм	Концентрация катализатора, ммоль/л			Расход этанола, г/ч	Доля полиэтилена		Плотность композита ρ_k , г/см ³	Объемная доля пустот Φ_0
			AlEt ₃	AlEt ₂ Cl	TiCl ₄		$\alpha_{ПЭ}$	$\Phi_{ПЭ}$		
1	Береза	<1.00	30	—	5	122	0.27	0.68	1.06	0.17
2	»	<1.00	30	—	5	59	0.30	0.71	1.02	0.19
3	»	<1.00	20	—	5	5	0.32	0.75	0.99	0.19
4	»	<1.00	15	—	5	17	0.40	0.71	1.11	0.03
5	»	<1.00	10	—	5	24	0.51	0.77	1.01	0.14
6	»	<1.00	20	—	5	10	0.51	0.76	1.01	0.16
7	Сосна	0.50–1.00	—	10	1	25	0.22	0.50	1.22	0.09
8	Осина	0.08–0.25	—	7.5	0.75	54	0.22	0.48	1.23	0.09
9	Сосна	0.08–0.25	—	5	1	3	0.25	0.47	1.25	0.06
10	Осина	0.50–1.00	—	15	0.75	126	0.36	0.64	1.13	0.09

Примечание. Температура полимеризации 60°C (для образцов 1–6) и 50°C (для образцов 7–10); растворитель – бензин в первом случае и гептан – во втором. Двухкомпонентный, массовый, состав композита выражается соотношением двух ингредиентов $\alpha_{ПЭ} + \alpha_d = 1$, трехкомпонентный, объемный, – трех ингредиентов, включая пустоты, $\Phi_{ПЭ} + \Phi_d + \Phi_0 = 1$.

растворов в бензине или гептане. Последние предварительно высушивали над молекулярными ситами, затем перегоняли и хранили над натриевой проволокой. Использовали этилен полимеризационной степени чистоты.

Синтетические полиэтиленовые ДПК получали полимеризацией этилена в тщательно промытом и высушенном реакторе из нержавеющей стали 1Х18Н9Т емкостью 1 л. Каталитическую активацию опилок хвойных и лиственных пород проводили непосредственно в реакторе перед полимеризацией этилена. Сначала на них наносили TiCl₄ при перемешивании в растворителе, а затем вводили раствор АОС при заданном давлении этилена. В инертной атмосфере в реактор загружали высушенные под вакуумом при 150°C в течение 6 ч опилки, затем растворитель и компоненты катализатора. Полимеризацию проводили при постоянных температуре, давлении и скорости перемешивания реакционной массы. Количество ПЭ, образовавшегося в реакции, оценивали по расходу этилена в полимеризации. Реакцию прерывали введением в реактор этанола. Полученные образцы ДПК промывали спиртом, сушили до постоянной массы и гравиметрическим методом устанавливали состав ДПК (таблица).

Смесевые ДПК в порошкообразном виде получали смешиванием в заданных пропорциях опилок и ПЭ.

Из-за малой насыпной плотности порошкообразных ДПК (до 0.3 г/см³) образцы как из полимеризационно наполненных, так и смесевых ДПК получали в две стадии. На первой стадии их подпрессовывали в закрытой пресс-форме при температуре до 25°C, давлении до 1000 атм. Полученные таблетки с плотностью порядка 1 г/см³, диаметром 38 и толщиной 5 мм на второй стадии переработки ДПК помещали в девятигнездовую полуоткрытую пресс-форму и осуществляли контролируемое прессование ДПК. Уплотненную пресс-массу нагревали до 150°C, после двух-трех подпрессовок для сброса паров сорбированной древесиной атмосферной влаги, выдерживали 10 мин при 150°C и давлении 40 атм и затем охаждали при понижении температуры со скоростью 0.1–10 К/мин до 100°C. На этой стадии образцы приобретали размеры: диаметр ~38 и толщина ~4 мм.

Другая серия образцов была получена методом спекания при 140, 155 или 170°C и давлении около 0.1 атм.

Опилки с помощью сит делили на четыре фракции с размерами частиц: 0–0.08; 0.08–0.25;

0.25–0.50 и 0.50–1.00 мм. Плотность плотной стволовой древесины приняли равной плотности полисахаридов (целлюлозы и лигнина) 1.55 г/см³, поскольку известно [7], что сухая стволовая древесина на 2/3 состоит из целлюлозы, на 1/3 из лигнина, плотность которых лежит в диапазоне 1.50–1.60 г/см³.

Структуру ПЭ в ДПК, не разрушая последнего, оценивали методом дифракции рентгеновского излучения на аппарате ДРОН-2.0 (излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$, фильтрованное никелем, 40 кВ, 16 мА) в диапазоне углов $2\theta = 14^\circ$ – 28° . Поскольку в этом же диапазоне углов на картину рассеяния ПЭ накладывается рассеяние древесины (двугорбое аморфное гало с максимумами при $2\theta = 16.2^\circ$ и 22.5°), из общей картины рассеяния ДПК вычитали аморфное гало древесины, величину которого, пропорциональную ее массовой доле в ДПК, находили умножением интегральной интенсивности аморфного гало древесины на ее массовую долю в ДПК. Структуру ПЭ регулировали, варьируя скорость охлаждения таблеток таким образом, чтобы плотность его сохранялась вблизи 0.95 г/см³, что соответствовало степени кристалличности, равной 0.65.

Массовый α и объемный ϕ составы, плотность ρ и объемную долю пустот ϕ_0 в ДПК оценивали сравнением расчетных (теоретически возможных) величин с опытными. Массовую долю порошкообразных ингредиентов композита α задавали, массовую долю влаги в опилках определяли выпариванием ее до постоянной массы опилок в сушильном шкафу при 104°C, расчетную (теоретически возможную) плотность ДПК ρ'_k определяли из соотношения

$$\rho'_k = [\alpha_{\text{ПЭ}}/\rho_{\text{ПЭ}} + \alpha_d(1 - \alpha_v)/\rho_d + \alpha_v(1 - \alpha_d)/\rho_v]^{-1},$$

где $\rho_{\text{ПЭ}}$, ρ_d , ρ_v – плотность ПЭ, плотной древесины и воды соответственно; $\alpha_{\text{ПЭ}}$, α_d , α_v – соответствующие им массовые доли, а реальную плотность ДПК $\rho_k \pm 0.01$ г/см³ рассчитывали по отношению массы к геометрическим размерам образца. Объемную долю пустот в ДПК (третьего “нематериального” компонента) находили из уравнения $\phi_0 = 1 - \rho_k/\rho'_k$ (таблица).

Водопоглощение композитов исследовали при комнатной температуре и нормальном давлении в

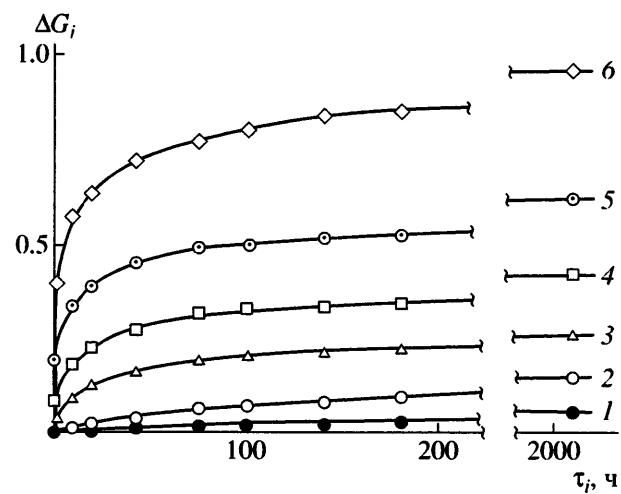


Рис. 1. Динамика относительного водопоглощения образцами смесевых ДПК различного состава. Дисперсная древесина – сосна (размер частиц 0.08–0.25 и 0.50–1.00 мм). Массовая доля ПЭ 0.77 (1), 0.67 (2), 0.57 (3), 0.47 (4), 0.37 (5) и 0.27 (6).

дистиллированной воде (сменяя один раз в неделю) одновременно для девяти образцов. Периодически образцы, предварительно освобожденные фильтровальной бумагой от поверхностной влаги, взвешивали на технических весах ВНО-500 и обмеряли микрометром (толщина) и штангенциркулем (диаметр) до тех пор, пока измеряемые величины не становились постоянными, т.е. пока в системе вода–ДПК не наступало равновесие. Сушку насыщенных водой образцов проводили сначала в атмосферных условиях при комнатной температуре, затем перед определением остаточной влаги в композите при 104°C в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные кривые водопоглощения смесевыми ДПК на основе высокодисперсных сосновых, осиновых, березовых, пихтовых, японской суги и ПЭ (относительное изменение какого-либо из параметров образца: массы, геометрических размеров, плотности и т.д.) от времени пребывания его в воде показаны на рис. 1. На основании полученных данных по равновесному предельному значению относительного привеса ΔG_{∞} была оценена водостойкость ДПК. Видно, что в зависимости от концентрации древесных опилок, когда $\Delta G_{\infty} = 0$, равновесие в процессе водопоглощения наступает через ~1500–2000 ч. При этом, чем больше доля древесины в композите, тем позднее наступает

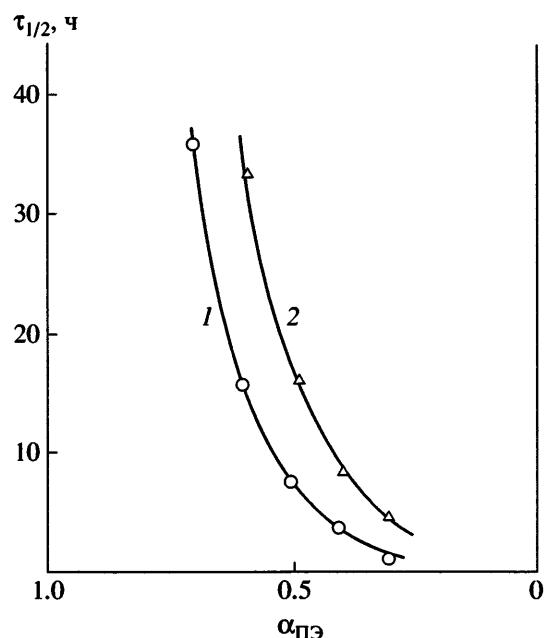


Рис. 2. Зависимость времени, в течение которого ДПК различного состава поглощают половину всей максимально поглощаемой ΔG_∞ воды, от состава ДПК: на основе ПЭ и осиновых опилок (1), а также на основе ПЭ и сосновых опилок (2).

насыщение. Это связано с тем, что при высоком содержании опилок по мере поглощения воды происходит разрушение ДПК, приводящее к образованию в ее межчастичном пространстве новых каверн. Для их заполнения требуется дополнительное время, хотя половина всей воды поглощается ДПК в первые часы эксперимента (рис. 2).

Из-за большой погрешности определение скорости водопоглощения ДПК на начальной стадии процесса выбранной методикой эксперимента затруднительно. Однако спустя сутки, когда временное извлечение образца из воды (для удаления влаги с его поверхности, взвешивания и обмеров) во много раз меньше времени пребывания образца в воде, можно с достаточной достоверностью говорить о скорости водопоглощения (рис. 3). Скорость водопоглощения смесевыми ДПК, в пределах погрешности измерений, через одни сутки пребывания образцов в воде слабо зависит как от размеров, так и от породы частиц древесины. Здесь следует отметить существование так называемого “поро-

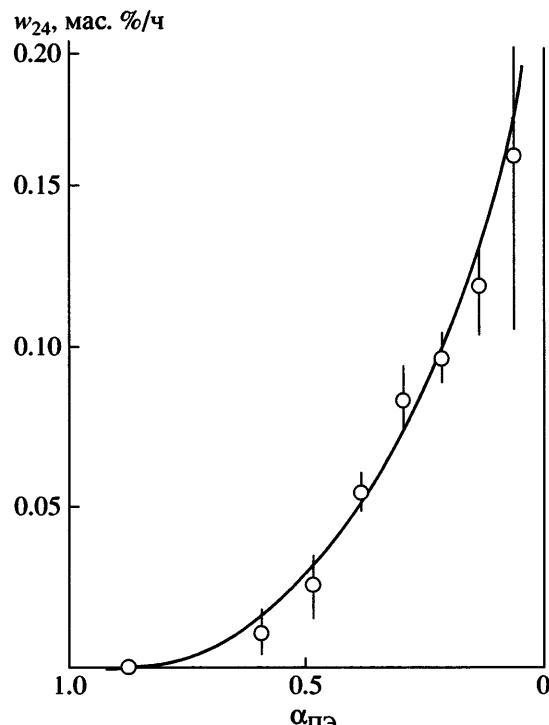


Рис. 3. Зависимость от состава скорости водопоглощения смесевыми ДПК на основе ПЭ и опилок осины, березы, сосны и японской суги после пребывания в воде в течение 24 ч.

га протекания (перколяции)”, равного 0.13 мас. долей опилок (содержание ПЭ 0.87); ниже этого порога ДПК безразличны к воде.

Процесс поглощения ДПК воды при полном погружении образцов в нее до установления равновесия длится, как отмечалось выше, несколько месяцев. При этом образцы ДПК претерпевают весьма существенные изменения, многие из которых носят необратимый характер. Сюда относится изменение геометрических размеров образцов (толщины, диаметра) в направлении приложения давления при прессовании, изменение массы и объема образцов, их плотности и, наконец, пористости. Остановимся лишь на равновесном относительном водопоглощении смесевыми и синтетическими ДПК. На ранних стадиях полимеризации этилена на нанесенном на частицы древесины катализаторе ПЭ образуется главным образом в порах и на поверхности частиц, на агломератах частиц, и незначительно – в реакционном объеме на незакрепленном катализаторе. На поздних стадиях полимеризации по мере блокирования пор и капсулирования частиц древесины образовавшемся ПЭ, когда массовая доля последнего до-



Рис. 4. Схематический разрез частиц дисперсной древесины (I), ПЭ (II), а также частиц дисперсной древесины, частично (III) и полностью (IV) покрытых ПЭ.

стигает 0.4–0.5, он образуется главным образом в реакционном объеме и на поверхности уже капсулированных частиц. Это слабо увеличивает защищенность их от воды, но способствует в основном увеличению содержания ПЭ в ДПК.

В результате полимеризационного наполнения образующийся ДПК состоит из частиц четырех типов, схематически показанных на рис. 4: частиц дисперсной древесины, свободных от ПЭ (I); частиц ПЭ, свободных от древесины (II); частиц древесины, частично (III) и полностью (IV) покрытых ПЭ. Попытка количественной оценки соотношения таких частиц была предпринята с помощью оптического микроскопа МБС-2, но, к сожалению, результатов не дала (для идентификации частицы ее необходимо осмотреть по крайней мере с шести сторон и при этом быть уверенным, что частица относится именно к типу IV, а не ко II или III).

Из сравнения состава синтетических и смесевых ДПК видно, что водопоглощение первых из-за наличия в них частиц, частично (III) и, особенно, полностью покрытых ПЭ (IV), при одинаковых со смесевыми ДПК содержанием ингредиентов, будет меньше. Отношение величины предельного водопоглощения смесевых ДПК ($\Delta G'_\infty$) к величине предельного водопоглощения синтетических ДПК ($\Delta G''_\infty$) для спекаемых и прессованных образцов в диапазоне степеней наполнения ПЭ 0.2–0.5 составляет от 4.9 до 1.8. Это означает, что водостойкость синтетических ДПК в указанном диапазоне в 1.8–4.9 раз выше водостойкости смесевых ДПК (рис. 5). Разброс величин обусловлен тем, что при различных условиях полимеризации этилена в присутствии катализитически актив-

ированных опилок соотношение частиц четырех типов неизвестно, а определение его методом оптической микроскопии затруднено, если вообще возможно.

Очевидно также, что чем больше ПЭ в синтетических ДПК, тем меньше они отличаются от смесевых, а при достижении порога протекания, наступающего при $\alpha_d = 0.13$ ($\alpha_{PE} = 0.87$), предел отношения $\Delta G'_\infty / \Delta G''_\infty$ (рис. 5) должен стремиться к единице. Поэтому полимеризационное наполнение ДПК полиэтиленом наиболее эффективно при небольших степенях его наполнения – в диапазоне $\alpha_{PE} = 0.2$ –0.5.

Таким образом, на основе разных пород дисперсной древесины (хвойных и лиственных) в ра-

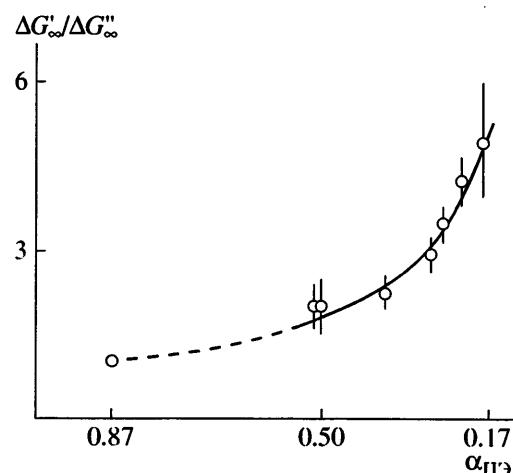


Рис. 5. Зависимость отношения предельного водопоглощения смесевыми $\Delta G'_\infty$ и синтетическими $\Delta G''_\infty$ ДПК от содержания ПЭ.

боте получены синтетические ДПК и проведено их сравнение со смесевыми одинакового состава.

В зависимости от условий полимеризации этилена на поверхности каталитически активированной дисперсной древесины образуется различное количество ПЭ, капсулирующего (покрывающего) частицы. При этом в полимеризационно наполненных ДПК, как было установлено, присутствуют четыре типа частиц.

Двухступенчатым прессованием (сначала сжатием в холодном состоянии до плотности около 1 г/см³, а затем спеканием или термобарическим прессованием при температурах выше температуры плавления ПЭ) в виде таблеток получены синтетические и смесевые ДПК разного состава. Образованные в синтетических ДПК частично и полностью капсулированные древесные опилки, не доступные для воды в процессе водопоглощения, обеспечивают двух-пятикратное превышение водостойкости полимеризационно наполненных ДПК над смесевыми ДПК одинакового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А.С. // Экспресс-информация. Плиты и фанера. 1991. № 12. С. 2.
2. Бунина Л.О. // Пат. 2016022 Россия. 1992 // Б.И. 1994. № 13. С. 87.
3. Чирков Н.М., Фуциман Э.А., Цветкова В.И., Распопов Л.Н. А.с. 146939 СССР // Б.И. 1965. № 3. С. 26.
4. Матковский П.Е., Распопов Л.Н., Шишикина Р.М. // Машиностроитель. 1997. № 3. С. 17.
5. Костандов Л.А., Ениколопян Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокишинова Л.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Гаврилов Ю.А., Акопян Л.А., Брикеништейн Х.-М.А. А.с. 763379 СССР // Б.И. 1980. № 3. С. 129.
6. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантиюхин А.А., Озерин А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1367.
7. Карер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1960. С. 465.

Water Resistance of Dispersed Wood–Polyethylene Composites

L. N. Raspopov, L. N. Russyan, Yu. I. Zlobinskii, and P. E. Matkovskii

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: pem@icp.ac.ru

Abstract—Blend and polymerization-filled polyethylene-based composites containing different dispersed wood fillers have been prepared and studied for replacement of thermosetting resins based on dispersed wood by more environmentally safe polyolefins and for improvement of water resistance of the materials. Owing to formation of agglomerates of wood particles coated with polyethylene, water resistance of the polymerization-filled composites is increased by a factor of 2–5 relative to the blend composites of the same formulation.