

В. В. Глухих, Н. М. Мухин, А. Е. Шкуро,
А. В. Вураско, О. В. Стоянов

НАПОЛНИТЕЛИ ИЗ МАКУЛАТУРЫ ДЛЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, наполнители, макулатура, реология, физико-механические свойства.

В настоящем исследовании рассматривалась возможность использования макулатуры в качестве наполнителя для древесно-полимерных композитов (ДПК). Были получены и изучены образцы композитов с измельчённой газетной и специальной макулатурой, полученной из бумажных денежных знаков, выведенных из обращения. Для ДПК были определены реологические свойства древесно-полимерных смесей и показатели следующих свойств: контактный модуль упругости, плотность, предел прочности при растяжении, относительное удлинение при растяжении, ударная вязкость и твердость по Бринеллю. Полученные данные показали возможность применения муки из специальной макулатуры в качестве наполнителей для ДПК.

Keywords: wood plastic composites, polyethylene, filler, wastepaper, rheology, physicomechanical properties.

The possibility of using wastepapers as a filler for wood plastic composites (WPC) was examined in the present study. Samples of composites with sanding dust of plywood and particleboards were obtained. For these samples were determined rheological properties of wood-polymer mixtures and such properties as: contact modulus of elasticity, density, tensile strength, tensile elongation at break, impact strength and Brinell hardness. Obtained data show the possibility of using wastepapers as a filler for WPC.

Введение

Основным видом наполнителя при производстве древесно-полимерных композитов с термопластичными связующими (ДПКт) является древесная мука [1]. Много исследований посвящено изучению возможности замены древесной муки на более дешевые наполнители растительного происхождения и целлюлозосодержащие отходы [1-4].

В исследованиях в состав ДПКт целлюлозосодержащие отходы вводились, в основном, в виде волокон. При этом было установлено, что целлюлозные волокна с трудом распределяются в полимерной матрице ДПКт и плохо с ней совмещаются. К недостаткам длинных целлюлозных волокон в качестве наполнителя ДПКт относят также высокое поглощение влаги и набухание [1]. Для устранения этих недостатков проводят поиск эффективных компатибилизаторов и химическую модификацию целлюлозных волокон [1, 5-7].

Одним из крупнотоннажных видов целлюлозосодержащих отходов является бумажная макулатура, которая не используется при производстве бумаги и картона, в основном, из-за преимущественного содержания коротких целлюлозных волокон и их ороговения или различных добавок.

Целью данной работы является изучение возможности получения и свойств ДПКт с полиэтиленовой матрицей при использовании наполнителя в виде муки, полученной при измельчении макулатуры.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы ДПКт использовались полиэтилен низкого давления марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (ПЭНД). В качестве наполнителя применялась мука лиственных пород (преимущественно берёзы) марки 180 (ГОСТ 16361-87), производитель ООО «Юнайт» (ДМБ), мука, полученная в лабораторных мельницах при измельчении газетной

макулатуры (МГ) и специальной макулатуры из бумажных денежных знаков, выведенных из обращения (МД). Краткая характеристика наполнителей приведена в таблице 1.

Массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло 50:50. Смешение компонентов ДПКт производилось на лабораторном экструдере марки ЛЭРМ-1 при температуре 180 – 190 °С. Полученная после экструдирования древесно-полимерная смесь (ДПС) 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 трёх 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 БТШПСП 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 с надрезом (a_n) поперек образца композита полотном 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 P-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 морфологии ДПКт методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался растровый электронный микроскоп марки JSM-6390LA (JEOL, Япония), дополнительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения).

Результаты и обсуждение

Анализ фотографий электронной сканирующей микроскопии наполнителей показал, что частицы измельченной макулатуры МГ и МД сопоставимы по размерам с частицами древесной муки, но отличаются скрученной формой и сцеплением (слипанием друг с другом), что затрудняет определение их линейных размеров. Мука из макулатуры имеет небольшую насыпную плотность и не поддается ситовому анализу. Массовая доля золы, определенная по ГОСТ 16361-87, составила для ДМБ – 0,5 %, МГ – 3 %, МД – 4 %. Средние арифметические значения линейных размеров частиц (объем выборки 50), определенные по фотографиям СЭМ, составили (мкм): длина – 98, ширина – 11, коэффициент формы [1] – 8,8.

Для оценки технологических свойств ДПС с древесной берёзовой мукой и мукой из макулатуры были изучены их реологические свойства при температуре 170 и 185 °С и нагрузках 49 и 98 Н при внутреннем диаметре капилляра 4 мм.

Зависимости десятичных логарифмов сдвиговой вязкости смесей (η , Па·с) от десятичных логарифмов скорости сдвига ($\dot{\gamma}$, с⁻¹) при температуре 185 °С в области невысоких напряжений сдвига (порядка 20 Па) описываются следующими линейными уравнениями:

$$\log \eta_{\text{ДМБ}} = 1,0038 - 0,4357 \log \dot{\gamma};$$

$$\log \eta_{\text{МГ}} = 1,2023 - 0,5299 \log \dot{\gamma};$$

$$\log \eta_{\text{МД}} = 1,1995 - 0,539 \log \dot{\gamma}.$$

Из этих зависимостей следует, что исследованные ДПС по реологическим свойствам относятся к неньютоновским жидкостям. При этом ДПС с мукой из макулатуры имеют большее значение сдвиговой вязкости по сравнению со смесью с берёзовой древесной мукой.

Средние арифметические результаты измерений свойств полученных ДПКт показали следующее (таблица 1).

Из данных табл. 1 следует, что ДПКт с наполнителем из специальной макулатуры МД по всем показателям (за исключением относительного удлинения) превосходят композит с широко применяемым наполнителем, древесной берёзовой мукой ДМБ, и по ряду показателей - композит с сосновой древесной мукой [8]. Композит с наполнителем из газетной макулатуры МГ, не смотря на более высокую плотность, уступает ДПКт с древесной мукой

ДМБ по показателям механической прочности, твёрдости и водопоглощения, превосходя его по относительному удлинению.

Таблица 1 – Физико-механические свойства ДПКт

Показатели свойств	Наполнитель		
	ДМБ	МГ	МД
Плотность, кг/м ³	1051	1169	1090
Предел прочности при растяжении (σ_p), МПа	11,3	9,5	11,7
Предел прочности при изгибе по Дин-стат-Дис (σ_u), МПа	22,2	17,3	25,7
Контактный модуль упругости (КМУ), МПа	497	560	776
Относительное удлинение (E), %	9,2	10,0	9,0
Твёрдость по Бринеллю (H_B), МПа	52,6	46,6	62,2
Ударная вязкость, кДж/м ² :			
без надреза (a)	5,2	5,8	6,4
с надрезом (a_n)	4,6	4,0	5,6
Водопоглощение за 24 ч, %	2,4	3,4	0,5

Низкое водопоглощение ДПКт с МД наблюдается не только за 24ч, но и в течение 33 суток (рис. 1).

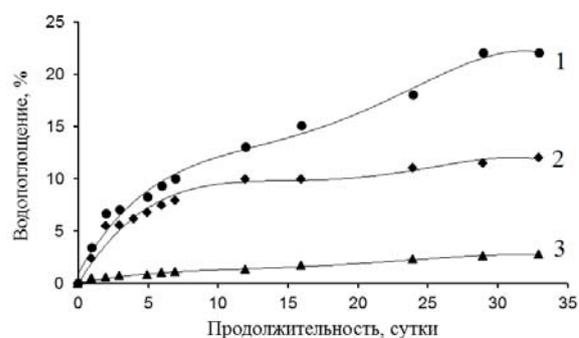


Рис. 1 – Водопоглощение ДПКт с наполнителями: 1 – МГ, 2 – ДМБ, 3 – МД

Фотографии сканирующей электронной микроскопии сколов полученных ДПКт с напылением золотом показали (рис. 2), что для ДПКт с МД наблюдается более однородная структура, что свидетельствует о хорошем совмещении наполнителя с полиэтиленовой матрицей.

Вероятно, что повышенные водостойкость и физико-механические показатели ДПКт с МД обусловлены не только наличием в составе бумажных денежных знаков специальных добавок, обладающих гидрофобными свойствами, и ороговением целлюлозы.

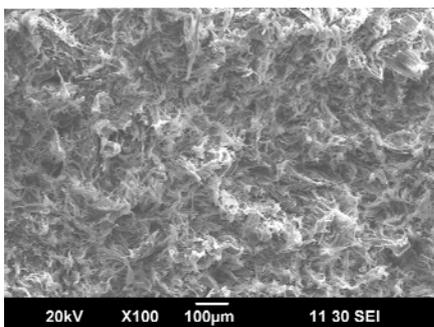


Рис. 2 – Фотография СЭМ ДПКт с МД (x100)

Заключение

Полученные результаты исследований показали, что возможна замена в составе ДПКт с полиэтиленовой матрицей берёзовой древесной муки марки 180 на муку из специальной макулатуры МД, полученную из бумажных денежных знаков вышедших из обращения. При этом достигается улучшение большинства показателей свойств композитов.

Литература

1. А. А. Клёсов, *Древесно-полимерные композиты*. Научные основы и технологии, СПб, 2010. 736 с.

2. J. K. Kim, K. Pal. *Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites (Engineering Materials)*. New York: Springer-Verlag, 2010. 173 p.
3. *Green Composites from Natural Resources* /Editor Vijay Kumar Thakur, 2013. CRC Press, 2013. 419 p.
4. П.В. Пантюхов, Т.В. Монахова, А.А. Попов, С. Н. Русанова. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства //Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 13. С. 177-182.
5. A. Espert, W. Camacho, S. Karlson. Thermal and Thermomechanical Properties of Biocomposites Made from Modified Recycled Cellulose and Recycled Polypropylene //Journal of Applied Polymer Science. 2003. V. 89, P. 2353–2360
6. S.E. Selke, I. Wichman, Wood fiber/polyolefin composites //Composites: Part A. 2004. V. 35. P. 321-326.
7. P. Suhara, S. Mohini. Injection molded wheat straw and corn stem filled polypropylene composites // J. Polym. and Environ. 2006. V. 14, № 3. P. 265-272.
8. В.В. Глухих, Н.М. Мухин, А.Е. Шкуро, М.А. Наронская, Е.С. Синегубова, О.В. Стоянов. Изучение возможности применения шлифовальной пыли для получения древесно-полимерных композитов //Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 7. С. 133-135.

© **В. В. Глухих** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии целлюлозно-бумажного производства и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет, vvg@usfeu.ru; **Н. М. Мухин** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, nik_muchin@mail.ru; **А. Е. Шкуро** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, zj@weburg.me; **А. В. Вураско** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии целлюлозно-бумажного производства и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ.

© **V. V. Glukhikh** - Doctor of Technical Sciences, Professor. Professor of the Department of technology of pulp and paper production and processing of polymers, Ural State Forestry University, vvg@usfeu.ru; **N. M. Mukhin** - Ph.D, Associate Professor of the Department of technology of pulp and paper production and processing of polymers of polymers Ural State Forestry University, nik_muchin@mail.ru; **A. E. Shkuro** - Ph.D., assistant professor of the Department technology of pulp and paper production and processing of polymers, Ural State Forestry University, zj@weburg.me; **A. V. Vurasko** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the department of technology of pulp and paper production and processing of polymers, Ural State Forestry University; **O. V. Stoyanov** - Professor, Doctor of technical Science, Head of Department "Technology of Plastics" at KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.