

УДК 691.11: 674.8

РАЗРАБОТКА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛИТ С ДОБАВКОЙ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Т.Н. Вахнина, В.Ю. Лебедева

(Костромской государственный технологический университет)

Рассмотрен вопрос утилизации бытовых полимерных отходов путем переработки их в древесно-полимерные композиционные плиты.

В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и в связи с увеличивающимся дефицитом первичного полимерного сырья.

Ожидается, что в ближайшие 10 лет производство и потребление пластиков в мире в целом и в России в частности будет опережать темпы роста промышленного производства. Это будет способствовать дальнейшему обострению экологических и экономических проблем, связанных с ростом образования полимерных отходов. В связи с этими проблемами в некоторых странах Европы, таких, как Италия, уже сегодня ограничено использование полиэтиленовой упаковки в бытовых целях.

В России перерабатывается лишь незначительная часть пластиковых отходов, причем 70-80% переработки приходится на долю промышленных отходов. Простая утилизация полимерных отходов в захоронениях малоэффективна. Разложение данных материалов происходит за период от 50 до 100 лет. При сжигании полимерных отходов выделяется большое количество диоксинов и других вредных веществ. Однако актуальность проблемы переработки полимерных отходов обусловлена не только соображениями охраны окружающей среды.

Переработка данных упаковочных материалов в полимерные изделия требует тщательной сортировки и очистки отходов, данные технологические операции являются трудоемкими и затратными. К технологическим сложностям развития данного направления переработки полимерных отходов относится также старение полиэтилена под действием солнечной радиации. При этом ухудшаются свойства материала, снижаются механические, реологические и другие характеристики.

Наиболее рациональной является переработка полимерных отходов в плитные композиционные материалы. Одним из технически возможных вариантов таких композитов является древесно-полимерная плита, состоящая из древесных частиц и измельченных полимерных отходов с добавкой полимерного связующего. Композиционные плиты могут использоваться как в мебельном производстве, так и в строительстве. Данные направления использования плитных материалов предъявляют определенные требования к экс-

плутационным характеристикам плит, в числе которых – прочностные показатели и обеспечение необходимой степени водостойкости.

Из двух задач – обеспечения необходимой прочности и повышения водостойкости древесных композиционных плит, более сложной является задача снижения гигроскопичности материала. Гигроскопичность данного композита обуславливается древесной составляющей. Для других видов древесных плит задача решается обычно использованием парафиновых эмульсий или добавки олигомеров, более стойких к воздействию воды. В работе была выдвинута гипотеза, что для нового вида композита возможно повышение водостойкости путем технологических воздействий на полимерную составляющую плиты.

Планируемые к переработке бытовые отходы – бутылки состоят из наиболее распространенного карбоцепного полимера неопределенных углеводородов – полиэтилена. Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$ получают радикальной, ионной или ионно-координационной полимеризацией этилена в присутствии инициаторов. Показатели полиэтилена зависят от используемых катализаторов, давления и температуры проведения реакции [1].

Полиэтилен при комнатной температуре не растворяется в органических растворителях, но при повышенных температурах он набухает и медленно растворяется в ароматических углеводородах. На полиэтилен не действуют масла, жиры, нефтяные углеводороды, водные растворы кислот, щелочей и солей. Концентрированные серная и азотная кислоты при нагревании быстро разрушают полиэтилен. Под действием солнечной радиации полиэтилен стареет, он горюч, в толстом слое не прозрачен, имеет невысокую температуру разложения и недостаточную механическую прочность.

Невысокая механическая прочность данного полимера не может послужить препятствием к разработке древесно-полимерного композиционного материала, поскольку прочность будет обеспечиваться древесным наполнителем. Однако этот же древесный наполнитель одновременно является и носителем гидрофильных свойств [6]. Поэтому одной из основных проблем в работе является обеспечение эксплуатационных показателей разрабатываемого материала, отвечающих требованиям нормативной документации, предъявляемым к древесно-полимерным плитным материалам.

Ввиду отсутствия аналогов разрабатываемого материала в качестве нормативной документации использовались требования, предъявляемые к древесно-стружечным плитам.

Полиэтилен – полимер, синтезируемый по реакции полимеризации. Используемые в плитном производстве синтетические связующие производятся по реакции поликонденсации. Разный тип реакции синтеза данных полимеров делает невозможным простое смешивание данных полимерных компонентов.

Модель структуры полиэтилена, созданная в программе «Chem Craft v. 1.6 build 315», представлена на рис. 1.

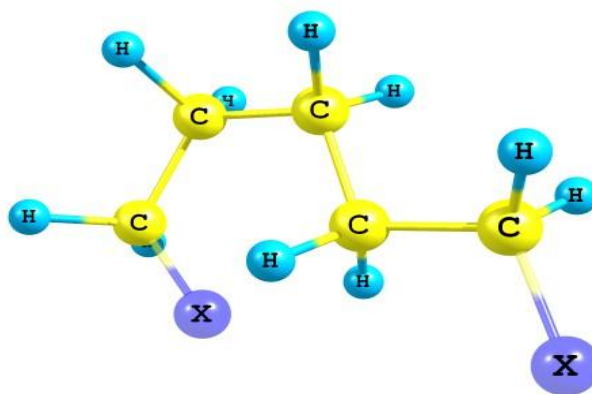


Рис. 1. Модель структуры полиэтилена

Структурное звено (между X-X) повторяется многократно (степень полимеризации 60 000...800 000). Пространственное расположение макромолекулы свидетельствует о том, что разрыв связей между мономерными звеньями является энергоемким из-за пластичности структуры. К тому же связи «углерод-углерод» имеют высокую энергию связи [1]. Являясь же инертным наполнителем, полиэтилен не создаст прочную структуру с высокими физико-механическими показателями.

Существующие между мономерными звеньями связи можно разрушить механически (дроблением) или с использованием растворителей полимеров. Механическое дробление является наиболее простым, но дает более крупные обрывки молекул с меньшим числом активных связей, способных взаимодействовать с компонентами древесины и синтетического связующего.

Можно использовать следующие возможности создания древесно-полимерных композитов:

- с использованием фенолоформальдегидного связующего (ФФС),
- с использованием карбамидоформальдегидного связующего (КФС),
- без полимерного связующего по технологии древесных пластиков без связующего.

При производстве композита без полимерного связующего (за счет создания водородных связей) необходимо применение очень большого удельного давления и высокой плотности ($1200...1400 \text{ кг/м}^3$) плит, что ограничивает сферу применения композита.

Выбор вида полимерного связующего прямо связан с режимами прессования. Процесс отверждения фенолоформальдегидной смолы протекает в три стадии: начальная – образование резола, затем образование резитола и на конечной стадии образование резита [1, 2].

Резолы – начальные продукты поликонденсации. Отверждение происходит при температуре ($125 - 155$) °C, образуются соединения линейной структуры, отличающиеся невысокой степенью поликонденсации. Смола на этой стадии хорошо растворяется в спирте, ацетоне, щелочи и воде, плавится при нагревании.

На стадии резитола укрупняются молекулы и создается пространственная структура между цепями молекул. Малое количество поперечных связей

между цепями молекул обуславливает невысокую прочность фенолоформальдегидного связующего на данной стадии поликонденсации. По мнению Р. З. Темкиной, пространственная структура на данной стадии образуется за счет водородных связей между линейными молекулами [2]. Резитол не растворяется в органических растворителях, но набухает в них. При нагревании резитол размягчается. По данным А. А. Эльберта, вторая стадия термического отверждения протекает при температуре (170 – 200) °С, а последняя стадия – образование резита, при температуре (215 – 230) °С [6].

Невысокая температура прессования заранее программирует стадию резитола, т. е. меньшую водостойкость материала.

Процесс поликонденсации КФС идет под воздействием тепла и ускорителей отверждения – отвердителей. Как и у фенолоформальдегидного связующего, этот процесс проходит в три стадии. На начальной стадии продукты процесса поликонденсации представляют собой соединения различной стабильности, преимущественно растворимые в воде, на второй стадии связующее переходит в желатинообразные соединения. В конечной стадии связующее переходит в отвержденное состояние, теряет способность плавиться при нагревании и растворяться в воде и других растворителях. Для карбамидоформальдегидной смолы характерна меньшая плотность поперечных связей между цепями молекул.

Композит, созданный с использованием ФФС, потребует более высокой температуры прессования, но даст более прочную пространственную структуру композита. Однако имеются априорные сведения, что прочность плит на КФС сопоставима с прочностью плит на ФФС. Включение в композицию обрывков макромолекулы полиэтилена может изменить показатели композита. Поэтому была выполнена экспериментальная проверка с использованием обоих видов связующего.

В работе выдвинуто предположение, что растворитель другого гетероцепного полимера – полистирола, производимый из фурана циклический эфир – тетрагидрофуран, может быть использован для воздействия на полиэтилен. Модель тетрагидрофурана представлена на рис. 2. Возможно, под воздействием тетрагидрофурана часть связей в макромолекуле будет разрушена, что позволит получить звенья с меньшей степенью полимеризации, чем при механическом дроблении, то есть с большим числом активных связей. Этот способ разбиения макромолекулы полиэтилена на звенья с незаблокированными активными связями позволит в процессе прессования создать более прочную структуру древесно-полимерного композита.

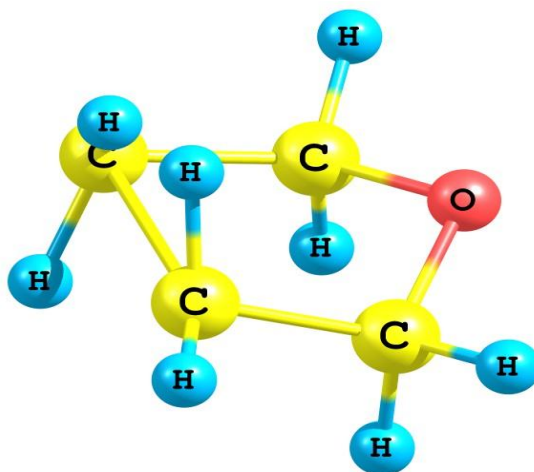


Рис. 2. Модель тетрагидрофурана

В исследовании, проводимом на кафедре МТД КГТУ, была экспериментально проверена возможность использования карбамидоформальдегидного связующего (КФС) и фенолоформальдегидного связующего (ФФС), а также тетрагидрофурана для производства древесно-полимерного композита с добавкой измельченных бытовых отходов полиэтиленовой тары.

В качестве метода эксперимента был использован однофакторный дисперсионный анализ. Дисперсионный анализ позволяет математически обоснованно определить, влияет ли фактор на значения выходной величины, и значимы ли различия между уровнями фактора.

Используемые обозначения:

кодированное обозначение – фактор А; натуральное обозначение – вид композиции.

Уровни фактора А:

- a_1 – на ФФС без добавки полиэтиленовых отходов;
- a_2 – на КФС с добавкой полиэтиленовых отходов;
- a_3 – на ФФС с добавкой полиэтиленовых отходов в наружные слои;
- a_4 – на ФФС с добавкой полиэтилена и тетрагидрофурана;
- a_5 – без добавки синтетического связующего.

Выходные величины: Y_1 – прочность плит при статическом изгибе, МПа; Y_2 – разбухание плит по толщине за 24 ч пребывания в воде, %.

План эксперимента и результаты статистической обработки экспериментальных данных по определению прочности древесно-полимерных композитов при статическом изгибе и разбухания по толщине представлены в табл. 1, результаты обработки методом дисперсионного анализа – в табл. 2.

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных данных

Уровни фактора А		Прочность композитов при статическом изгибе, МПа		Разбухание по толщине за 24 ч, %	
натуральное обозначение	кодированное обозначение	Среднее арифметическое уровня \bar{Y}_i	Дисперсия уровня S_i^2	Среднее арифметическое уровня \bar{Y}_i	Дисперсия уровня S_i^2
Контрольные образцы на ФФС без добавки полиэтилена	a ₁	17,61	9,666	15,01	11,276
Образцы на КФС с добавкой полиэтилена	a ₂	11,56	3,241	28,31	3,625
Образцы на ФФС с добавкой полиэтилена в наружные слои	a ₃	18,66	2,969	31,88	3,382
Образцы на ФФС с добавкой полиэтилена и тетрагидрофурана	a ₄	19,43	4,477	12,74	2,756
Образцы без добавки синтетического связующего	a ₄	2,36	10,328	44,52	9,568

Таблица 2

Результаты расчета дисперсий и значений критерия Фишера

Выходная величина	Дисперсия		Значения критерия Фишера	
	Фактора А S_A^2	Остаточная S_n^2	Расчетное F_p	Табличное F_T
Прочность композитов при статическом изгибе	64,28	5,09	12,629	3,24
Разбухание по толщине за 24 ч	454,3	5,26	86,37	3,24

Обработка результатов показала, что вид древесно-полимерной композиции оказывает значимое влияние на физико-механические показатели разрабатываемого материала. Наилучшие результаты по прочности композитов при статическом изгибе и разбухании по толщине за 24 часа дает использование в композиции добавки ФФС.

Прессование композитов с добавкой измельченных полиэтиленовых отходов без синтетического связующего (по технологии древесно-стружечных плит) приводит к резкому падению прочности и росту разбухания по толщине. Производство композитов по технологии древесных пластиков без

связующего возможно, но необходимо при выборе температуры прессования учитывать область начала термодеструкции полиэтилена.

Таким образом, результаты проводимого исследования подтверждают выдвинутое предположение о возможности переработки отходов полиэтиленовой тары в древесно-полимерные композиты. Дальнейшее теоретическое и экспериментальное исследование взаимодействия факторов процесса создания древесно-полимерного композита с добавкой измельченных бытовых полимерных отходов создает возможность управления процессом структурообразования с целью придания плитному материалу не только прочности при статическом изгибе и водостойкости, но и комплекса требуемых эксплуатационных свойств.

Библиографический список

1. Азаров В. И., Буров А.В., Оболенский А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: 2-е изд., испр. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 624 с.
2. Темкина Р. З. Синтетические клеи в деревообработке / Р. З. Темкина. – М.: Лесная промышленность, 1971. – 284 с.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
4. Харман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Харман [и др.]. — М.: Мир, 1971. — 552 с.
5. Хрулев В. М. Современные представления о структурообразовании древесных композиционных материалов / В. М. Хрулев, Н. А. Машкин, М. Г. Мальцев // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Тр. Междунар. конф. – Ч. 2. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2000. – С. 138 – 140.
6. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит / А.А. Эльбер. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 224 с.

T.N. Vahnina, V.U. Lebedeva

**DEVELOPMENT WOOD-POLYMERIC KOMPOZICIONNYH
CAPTIVE WITH ADDITIVE REDUCED POLYMERIC DEPARTURE**