

УДК 674.812.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ****Бодьян Л.А., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., Гиревой Т.А.**
*ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: Varlamova156@gmail.com*

Рассмотрена возможность применения отходов пластмасс для получения древесно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДПК). Установлено, что вторичные полимеры (полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, полипропилен) могут быть использованы в качестве связующего в композитах с наполнителем – хвойной целлюлозой фракций 2 мм и 3 мм. Соотношение наполнителя и связующего вещества – 1:1. В качестве связующего ДПК возможно также использование смеси отходов двух и трех полимеров, а также некоторых сополимеров. Наилучшие результаты получены при использовании смеси ПЭ, ПП, ПЭТФ в массовом соотношении 1:1:1. Производство ДПК позволит найти пути рационального применения полимерных отходов и неликвидных отходов деревообработки для изготовления опалубки, мебели, упаковки, стеллажей, ограждений, разборных конструкций.

Ключевые слова: композиционные материалы, полимерные отходы, связующее, полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, полипропилен, полиэтилентерефталат

**STUDY OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON RECYCLED POLYMERIC
RAW MATERIALS****Bodyan L.A., Varlamova I.A., Girevaya K.Y., Kalugina N.L., Girevoy T.A.**
Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: Varlamova156@gmail.com

The possibility of using waste plastics to produce wood-filled polymer composites (WPC) was considered. Recycled polymers (LDPE, high density polyethylene and polypropylene) can be used as a binder in composites with softwood pulp fractions 2 mm and 3 mm as a filler was found. It is necessary to have the ratio of the filler and the binder as 1:1 was evaluated. Some mixes which consist of waste products after manufacturing of two or three polymers and certain copolymers are also possible to use as a binder of WPC was determined. The best results will be if using the waste products of PE, PP, PET in a weight ratio of 1: 1: 1 were calculated. The WPC production will help to find ways of rational using as for polymer waste products as for wood waste products. WPC will be able to use for the manufacture of formwork, furniture, packaging, racks, fences, folding designs.

Keywords: composite materials, plastics waste products, binder, high-pressure polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate

Вторичная переработка является одним из приоритетных направлений утилизации отходов полимерных упаковочных материалов с экономической и экологической точек зрения. Используют различные способы утилизации полимерных отходов: рециклинг, сжигание, пиролиз, захоронение. Получение композиционных материалов различного назначения на основе вторичного полимерного сырья является одним из видов рециклинга [1–3, 6, 8, 10]. К таким композитам можно отнести древесно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДПК), которые производятся на основе отходов полимерной и деревообрабатывающей промышленности. ДПК предназначены для замены экологически небезопасных древесностружечных плит (ДСП), содержащих в качестве связующего фенолформальдегидные смолы. В России довольно часто производители выпускают низкосортные дешевые плиты, выделение токсичного для человека формальдегида из которых значительно превышает ПДК (до 40 раз).

Достоинствами ДПК являются: экологичность; внешний вид, напоминающий натуральную древесину; низкое водопоглощение; высокая прочность при растяжении, сжатии и изгибе; огнестойкость; высокое сопротивление микробному воздействию; а также возможность вторичной переработки [7].

Цель исследования: изучение возможности использования древесно-наполненных полимерных композиционных материалов для замены экологически небезопасных древесностружечных плит.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для производства ДПК использовались следующие вторичные полимеры: полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ). В качестве древесного наполнителя применялась хвойная целлюлоза фракций 2 и 3 мм. Соотношение наполнителя и связующего вещества во всех образцах одинаково – 1:1. Содержание древесного наполнителя в количестве 50% необходимо и достаточно для сохранения механических свойств композиционного материала [9]. Исследования проводились по мето-

дикам в соответствии с ГОСТ10632-2007 «Плиты древесностружечные. Технические условия» и ГОСТ 10634-88 «Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств» [4, 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Для изготовления опытных образцов ДПК использовалась нагревательная печь, представляющая собой вертикальную цилиндрическую шахту, и специально изготовленная пресс-форма с камерой для исследуемого материала. Спекание образцов в печи производилось при температуре 240 °С. Все образцы, полученные с использованием в качестве связующего ПЭВД, ПЭНД, ПП, имели гладкую, ровную поверхность и размеры 100×100,8 мм. При изготовлении образцов с ПЭТФ установлено, что при температуре до

240 °С ПЭТФ не обладает связующими свойствами по отношению к хвойной целлюлозе, а при более высокой температуре происходит обугливание целлюлозы. Поэтому образцы с ПЭТФ в дальнейших исследованиях не использовались. Для сравнения физико-механических свойств ДПК и ДСП в ходе эксперимента использовались образцы ДСП марок П-А и П-Б.

Состав исследованных образцов: 1 – ПЭВД + хвойная целлюлоза фракции 3 мм; 2 – ПП + хвойная целлюлоза фракции 3 мм; 3 – ПЭНД+хвойная целлюлоза фракции 3 мм; 4 – ПЭВД+хвойная целлюлоза фракции 2 мм; 5 – ПП + хвойная целлюлоза фракции 2 мм; 6 – ПЭНД + хвойная целлюлоза фракции 2 мм; 7 – ДСП марки П-А; 8 – ДСП марки П-Б. Результаты определения физических свойств образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства образцов

№ образца	Влажность, %	Водопоглощение, %	Плотность, кг/м ³
1	2,04	7,94	1283
2	2,33	6,01	1265
3	0,73	10,08	1407
4	2,02	8,68	1350
5	1,03	3,85	1306
6	0,51	4,17	1295
7	5,08	11,55	753
8	5,12	12,61	714

Полученные образцы ДПК по физическим свойствам не уступают образцам ДСП. Их влажность не превышает 2,33 %; водопоглощение – 10,08 %, что значительно ниже допустимых по ГОСТ 10632-2007 значений (влажность – 5–13 %, водопоглощение – не более 12 %) [5]. Плотность образцов ДПК – 1265–1407 кг/м³, образцов ДСП – 753 и 714 кг/м³ (550–820 кг/м³ по ГОСТ 10632-2007). Влажность, водопоглощение и плотность композиционных материалов обусловлены их пористостью. Чем выше пористость, тем ниже плотность материала и тем выше поглощение воды. Поры в ДСП, образованные за счет пространственной структуры фенолформальдегидной смолы, обычно открытые и образуют каналы, пронизывающие всю матрицу. Вода проникает внутрь матрицы ДСП, обуславливая высокое водопоглощение и разбухание. Замена фенолформальдегидной смолы полиэтиленом высокого давления, полиэтиленом низ-

кого давления, полипропиленом приводит к уменьшению пористости образцов и, как следствие, к увеличению плотности, уменьшению водопоглощения. Водопоглощение образцов ДПК ниже в 1,15–3,00 раза, чем у образцов ДСП. Следовательно, полученный материал может применяться для изготовления опалубки, мебели, упаковки, стеллажей, ограждений, разборных конструкций и т.д. [7].

Кроме того, для образцов ДПК были определены стойкость по отношению к кислотам (20 % раствор H₂SO₄) и щелочам (20 % раствор KOH), воспламеняемость и влияние на изменение pH среды. У всех образцов, выдержанных в кислоте и щелочи, в течение 2 часов не изменялись размеры, жесткость и цвет. Набухание не превышало 7,6 %. В тех же условиях у образцов ДСП набухание составило 15,4 %, наблюдались покоробленность и увеличение шероховатости поверхности. Таким образом,

полученные образцы ДПК по сравнению с образцами ДСП имеют хорошую устойчивость к агрессивным средам.

Воспламеняемость полученных образцов ДПК определяли их выдерживанием над открытым пламенем спиртовки (800 °С) до воспламенения образцов. Среднее значение этого показателя для всех образцов составило 25 с, в то время как образцы

ДСП воспламеняются уже при температуре 270 °С.

рН водной среды после двухчасовой выдержки образцов ДПК в ней устанавливали с помощью иономера АНИОН 4100. Изменения рН не наблюдалось.

Результаты определения показателей механических свойств образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели механических свойств образцов

№ образца	Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/мм	Предел прочности при растяжении, МПа	Твердость по Виккерсу, МПа
1	54,75	0,51	20,00
2	186,75	1,26	46,50
3	133,51	1,02	50,67
4	62,25	0,50	21,57
5	161,25	1,30	70,64
6	180,25	0,90	44,33
7	60,00	0,35	27,18
8	55,30	0,30	29,66

У образцов ДПК удельное сопротивление выдергиванию шурупов находится в пределах 54,75–186,75 Н/мм. Наименьшие значения данного показателя характерны для образцов с ПЭВД, которые примерно равны удельному сопротивлению образцов ДСП.

Предел прочности при растяжении – 0,5–1,3 МПа; твердость – 20–70,64 МПа. По физико-механическим свойствам полученные опытные образцы ДПК всех составов соответствуют техническим требованиям и требованиям безопасности ГОСТ 10632-2007. Однако образцы ДПК, в состав которых входит ПЭВД, по техническим характеристикам уступают образцам с ПП и ПЭНД. Так, композиты с ПЭВД по значениям механических характеристик уступают композитам с ПЭНД больше чем в два раза, что, возможно, обусловлено более вы-

сокой кристалличностью и размерами кристаллов полиэтилена низкого давления.

Дальнейшие исследования по улучшению свойств древесно-наполненных полимерных композиционных материалов проводились в направлении комбинирования компонентного состава связующего ДПК. Были исследованы ДПК, в состав связующего которых входили два полимера (например, ПЭНД и ПП, ПП и ПЭТФ, ПЭНД и ПЭТФ) и три полимера (ПП, ПЭНД и ПЭТФ). Наилучшие механические и физические свойства показали четырехкомпонентные образцы ПП, ПЭНД и ПЭТФ с массовым соотношением 1:1:1 и использованием в качестве наполнителя хвойной целлюлозы фракции 3 мм. Результаты по определению показателей полученного ДПК представлены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели физико-механических свойств образца состава ПЭНД – ПП – ПЭТФ – хвойная целлюлоза фракции 3 мм

Влажность, %	Водопоглощение, %	Плотность, кг/м ³	Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/мм	Предел прочности при растяжении, МПа	Твердость по Виккерсу, МПа
0,38	10,91	1852	126,75	1,05	44,3

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что четырехкомпонентный образец ДПК, в состав связующего которого входят от-

ходы ПЭ, ПП, ПЭТФ в массовом соотношении 1:1:1, по физико-механическим показателям удовлетворяет всем требованиям

ГОСТ 10632-2007, практически не уступает двухкомпонентным образцам, по многим показателям превосходит ДСП.

Заключение

Проведенные исследования физико-механических показателей ДПК позволили установить, что вторичные полимеры (полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, полипропилен) могут быть использованы в качестве связующего в композитах с наполнителем хвойной целлюлозой фракций 2 и 3 мм. Соотношение наполнителя и связующего вещества – 1:1.

В качестве связующего ДПК возможно использование отходов двух и трех полимеров, а также некоторых сополимеров. Наилучшие результаты получены с использованием смеси ПЭ, ПП, ПЭТФ в массовом соотношении 1:1:1.

Производство ДПК позволит найти пути рационального применения полимерных отходов и неликвидных отходов деревообработки. ДПК предназначены для замены древесностружечных плит (ДСП), связующее которых при эксплуатации выделяет токсичный формальдегид.

Список литературы

1. Бодьян Л.А., Варламова И.А., Гирева Х.Я., Калугина Н.Л., Медяник Н.Л. Продукт химической деструкции полиэтилентерефталата как комплексный реагент для извлечения органической массы угля // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 700.
2. Гирева Х.Я., Гиревой Т.А. Изучение свойств продуктов химической деструкции ПЭТ // Общество, наука и инновации: сборник статей Международной научно-практической конференции: в 4-х частях.; отв. ред. А.А. Сукиасян. – Уфа, 2013. – С. 27-30.
3. Гирева Х.Я., Куликова Т.М., Шубина Н.И. Исследование возможности получения древесно-полимерного композита из полимерных отходов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – Т. 1., № 70. – С. 324-326.
4. ГОСТ 10632-2007. Плиты древесностружечные. Технические условия. Введ. 01.01.09. – М.: Стандартинформ, 2007. – 12 с.
5. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств. Введ. 01.05.91. – М.: Стандартинформ, 1990. – 6 с.
6. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А., Гирева Х.Я., Бодьян Л.А. Получение смеси сложных эфиров терефталевой кислоты методом химической деструкции полиэтиленгликольтерефталата // Депонированная рукопись ВИНТИ № 223-В2013 01.08.2013.

7. Спрос на декинг будет расти. – URL: http://drevoplastik.ru/110324_deking_rinok11-14.html (дата обращения 19.10.11).

8. Шубина Н.И., Гирева Х.Я. Композиционные материалы на основе вторичного полимерного сырья // Актуальные проблемы современной науки, техники, образования. – 2013. – Т. 1. № 71. – С. 282-285.

9. Шубина Н.И., Гирева Х.Я. Получение древесно-полимерного композиционного материала из вторичных полимеров и исследование его свойств // Техногенная и природная безопасность ТПБ – 2013: материалы II Всероссийской научно-практической конференции; под ред. Д.А. Соловьева. – Саратов, 2013. – С. 283-286.

10. Шубина Н.И., Гирева Х.Я. Утилизация полимерных отходов путем получения древесно-полимерного композиционного материала и исследование его свойств // Теория и технология металлургического производства. – 2012. № 12. – С. 156-161.

References

1. Bodyan L.A., Varlamova I.A., Girevaya X.Y., Kalugina N.L., Medyanik N.L. Produkt ximicheskoy destrukcii polietilentereftalata kak kompleksnyj reagent dlya izvlecheniya organicheskoy massy uglja // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. – 2014. № 2. – p. 700.
2. Girevaya X.Y., Girevoj T.A. Izuchenie svojstv produktov ximicheskoy destrukcii PET // Obshhestvo, nauka i innovacii: sbornik statej Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii: v 4-x chastyax; otv. red. A.A. Sukiasyan. – Ufa, 2013. – pp. 27-30.
3. Girevaya X.Y., Kulikova T.M., Shubina N.I. Issledovanie vozmozhnosti polucheniya drevesno-polimernogo kompozita iz polimernyx otvodov // Aktualnye problemy sovremennoj nauki, texniki i obrazovaniya. – 2012. – Т. 1. № 70. – pp. 324-326.
4. ГОСТ 10632-2007. Plity drevesnostruzhechnye. Texnicheskie usloviya. Vved. 01.01.09. – М.: Standartinform, 2007. – 12 p.
5. ГОСТ 10634-88. Plity drevesnostruzhechnye. Metody opredeleniya fizicheskix svojstv. Vved. 01.05.91. – М.: Standartinform, 1990. – 12 p.
6. Medyanik N.L., Kalugina N.L., Varlamova I.A., Girevaya X.Y., Bodyan L.A. Poluchenie smesi slozhnyx efirov tereftalevoj kisloty metodom ximicheskoy destrukcii polietilenglikoltereftalata // Deponirovannaya rukopis VINITI № 223-V2013 01.08.2013.
7. Spros na deking budet rasti. [Elektronnyj resurs] – Rezhim dostupa: http://drevoplastik.ru/110324_deking_rinok11-14.html (data obrashheniya 19.10.11).
8. Shubina N.I., Girevaya X.Y. Kompozicionnye materialy na osnove vtorichnogo polimernogo syrja // Aktualnye problemy sovremennoj nauki, texniki, obrazovaniya. – 2013. – Т. 1. № 71. – pp. 282-285.
9. Shubina N.I., Girevaya X.Y. Poluchenie drevesno-polimernogo kompozicionnogo materiala iz vtorichnyx polimerov i issledovanie ego svojstv // Texnogennaya i prirodnyaya bezopasnost TPB – 2013: materialy II Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii; pod red. D.A. Soloveva. – Saratov, 2013. – pp. 283-286.
10. Shubina N.I., Girevaya X.Ya. Utilizaciya polimernyx otvodov putem polucheniya drevesno-polimernogo kompozicionnogo materiala i issledovanie ego svojstv // Teoriya i texnologiya metallurgicheskogo proizvodstva. – 2012. № 12. – pp. 156-161.