

ДЪРВЕСНОПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВАТА НА РЕЦИКЛИРАНИ ПОЛИОЛЕФИНИ

Петър Велев¹, Станислава Ковачева²

¹ Химикотехнологичен и металургичен университет – София, pvelev@abv.bg

² Лесотехнически университет – София, st_kovacheva@abv.bg

РЕЗЮМЕ

Полиолефините са едни от най-широко използваните полимери. Това води до натрупване на огромни количества употребявани смесени полимери, които трудно могат да се разделят и преработят повторно. Използването на смес от рециклирани полиолефини за изработване на дървеснополимерни композити е една от възможностите за подобряване на свойствата и оползотворяване на смесени полиолефинови суровини. Изследвано е влиянието на модифицирането с малеинизиран полипропилен и с бутадиенстиренов каучук, върху физикомеханичните свойства на композити, изготвени от дървесно брашно и полиолефинов рециклат.

Ключови думи: рециклиране, полиолефини, дървеснополимерни композити, екструзия

УВОД

Съществуват много възможности за комбиниране на дървесина и пластмаса за получаване на нови материали. В резултат на това се получават различни типове композити:

- едни, в които се използват дървесни влакна или стърготини като структурен компонент и полимери като свързващо вещество и
- други, които са на основата на полимерна матрица и като пълнител към нея се използват много фини дървесни частици – дървесно брашно (ДБ) (Сангалов и др. 2002).

Сред основните предимства на пълнителите от растителен произход са: ниска плътност, при сравнително голям обем; ниска абразивност, щадяща промишленото оборудване и водеща до по-ниски производствени разходи; ежегодна възпроизводимост и не на последно място биоразградимост (Bledzki at all 1998, Non at all 2003, Karmarkar at all 2007). Това ги прев-

ръща в алтернатива на неорганичните пълнители. Недостатък обаче на дървесните пълнители при използването им за получаване на полиолефинови композити е слабото междуфазово взаимодействие между хидрофилния пълнител и хидрофобната полимерна матрица (Bledzki 1998, Non 2003). В значителна част от научните изследвания през последните години се сочи (Non 2003, Li at all 2004, Mahalberg at all 2001, Meyrs 1993), че използването на малеинизиран полипропилен (МАРР) като съвместител съществено подобрява адхезията между дървесния пълнител и полиолефиновата матрица. Това от своя страна води до подобряване на физикомеханичните свойства на дървеснополимерния композит. Известно е също така, че високомолекулни модификатори от типа на еластомерите повишават якостта на удар на термопластичните полимери, но обикновено влошават други техни експлоатационни характеристики. Затова при едновременно напълване и еластифициране се получава комплексно

подобряване на свойствата на полимерните композити (Radonjic 2002, Vassileva at all 1996, Yousefi at all 1998).

Известно е, че полиолефините са едни от най-широко използваните полимери. Това води до натрупване на огромни количества употребявани смесени полимери, разделяне и повторно преработване е трудоемък и скъп процес. Използването на смес от рециклирани полиолефини за изработване на дървеснополимерни композити (ДПК) е една от възможностите за оползотворяване на смесени полиолефинови суровини (La Mantia at all 1999) и растителни отпадъци.

Целта на работата е да се изследва възможността за използване на смесени полиолефини за изработване на дървеснополимерни композити с оптимални експлоатационни свойства, за внедряване в промишлено производство. За постигане на поставената цел са набелязани следните задачи:

- да се изследва влиянието на МАРР и бутадиенстиренов каучук, върху свойствата на рециклирани полиолефини и дървеснополимерни композити на тяхна основа.
- да се изследват техните физико-механични свойства.
- да се препоръчат състави за производството на нови материали за мебели със специално предназначение (градински, лабораторни и др.)

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1.1. Използвани материали

- Смес от рециклирани полиолефини (rPO) с относителна плътност 0,956 g/cm³ и индекс на стопилката – 6,4 g/10 min, определен с тежест 2,160 kg;

- Маленизиран полипропилен марка Licomont AR 504, произведен от Clariant;
- Бутадиенстиренов каучук (SBR) марка „Булекс 1503“, производство на „Лукойл“ – гр. Бургас;
- Дървесно брашно – БДС 3718 от 1984 г. – иглолистна дървесина с размер на частиците 140 μm, киселинност 0 ÷ 0,30 %, смолни вещества до 2 %, влага до 5 % и съдържание на корк 0,34 %.

1.2. Изготвяне на дървеснополимерните композити

Дървеснополимерните композити са получени чрез двукратно екструдирание на 30 mm едношнеков екструдер-гранулатор, марка „TRUSIOMA“, с L:D = 25, при честота на въртене на шнека 50 min⁻¹. Температурният режим на екстудирание е следният: I зона – 150 °C; II зона – 180 °C; III зона – 190 °C; IV зона – 195 °C.

Съставът на изготвените дървеснополимерни композити е представен в таблица 1:

Таблица 1. Състав на изготвените ДПК

N	rPO, %	ДБ, %	МАРР, %	SBR, %
1	100	-	-	-
2	90	-	10	-
3	90	-	-	10
4	95	5	-	-
5	90	10	-	-
6	85	15	-	-
7	80	20	-	-
8	75	25	-	-
9	85	5	10	-
10	80	10	10	-
11	75	15	10	-
12	70	20	10	-
13	65	25	10	-
14	85	5	-	10
15	80	10	-	10
16	75	15	-	10
17	70	20	-	10
18	65	25	-	10

1.3. Определяне на якостните показатели е извършено за: якост на опън и

относителното удължение по стандарт EN ISO 527/1996, за якост на удар (Charpy) по стандарт EN ISO 179-1/2000), за якост на удар (Dinstat) – EN ISO 8256:1996, за якост на огъване – EN ISO 178:1996.

1.4. Определяне на индексът на стопилка на смесите е извършено с помощта на апарат за индекс на стопилка – БДС ISO 1133 от 1995 г. при температура 190°C и натоварване 2,160 kg.

2. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Измерен е индексът на стопилката на ненапълнените полимерни състави. По-

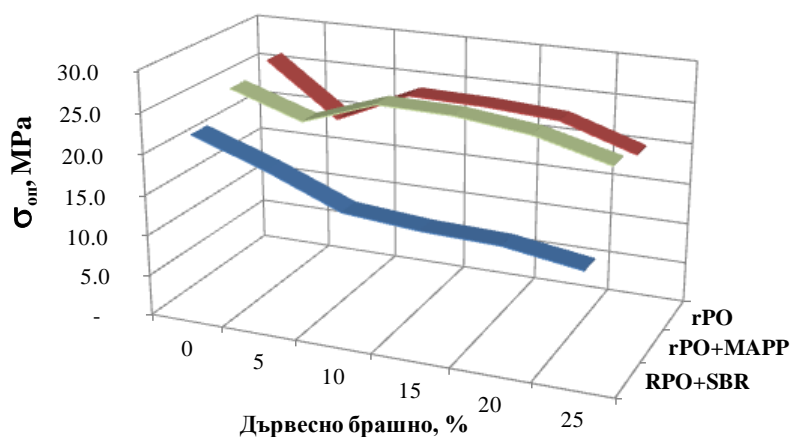
лучените стойности са представени в табл. 2. Модифицирането на полиолефиновата смес с МАРР води до видимо увеличаване на течливостта на полимерната стопилка. Измереният индекс на стопилка показва, че добавянето на 10 % МПП променя индекса от 6,4 на 8,9 g/10 min, т.е. значително се понижава индекса на стопилката на полимерната смес, което подпомага постигането на по-висока степен на напълване при запазени експлоатационни свойства.

Таблица 2. Индекс на стопилката на ненапълнени полимерни състави

Материал	гРО	гРО+10 %МАРР	гРО+10% SBR
Индекс на стопилката (2.160 kg), g/10 min	6.4	8,9	6,5

За изготвените състави, показани в табл. 1 е определена якостта на опън. Получените резултати са показани на фиг. 1. Якостта на опън е по-висока при

гРО и сместа с малеинизиран полипропилен. Модифицираната с SBR полиолефинова смес показва най-ниски стойности (22.1 МПа) на този показател.



Фиг. 1. Изменение на якостта на опън на ДПК в зависимост количеството пълнител и използвания модификатор

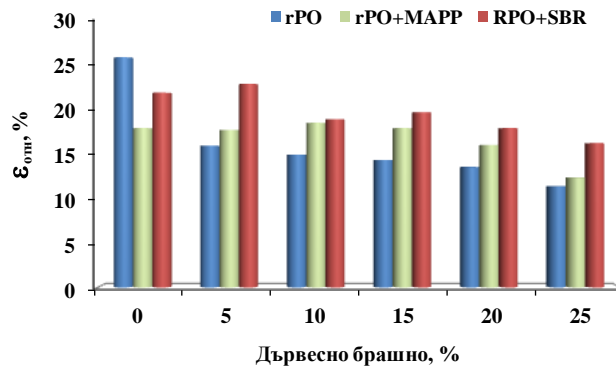
Напълването с дървесно брашно и увеличаването на количеството пълнител водят до по-ниска якост на опън. Модифицирането на полиолефиновата смес с SBR, което на практика е еластифициране, води до очаквани още по-ниски стой-

ности на якостта на опън. Изследваните ДПК, модифицирани с 10 % МАРР, притежават най-висока якост на опън за всички степени на напълване.

Промяната на относителната деформация в зависимост от състава на изслед-

ваните ДПК е показана на фиг. 2. Използваното модифициране води до понижаване на относителната деформация при ненапълнените полиолефини, но подобряват този показател за напълнените с ДБ полиолефини. Разполагайки се на граничната повърхност между частиците на пълнителя и полимерната матрица, те

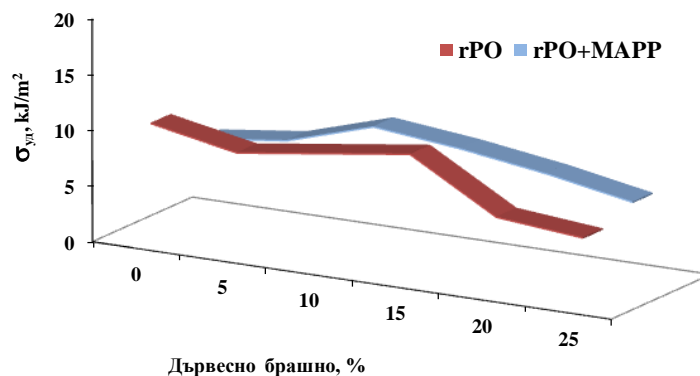
способстват за по-доброто омекване на пълнителя от полимера и подобрява адхезионните свойства в граничните слоеве. Това оказва влияние и върху процесите на зараждането на микропукнатини в полимерната матрица около дървесните частици.



Фиг. 2. Промяна на относителната деформация на изследваните състави, в зависимост от количеството пълнител и вида на използвания модификатор

Удароустойчивостта на изследваните състави от табл. 1 е определена с помощта на чук на Шарпу (фиг. 3) и по „Динстат“. Стойностите на този показател и по

двата метода, не се променят плавно с повишаване на количеството пълнител, а се наблюдават по-високи стойности при съдържание на пълнителя от 10 до 15%.



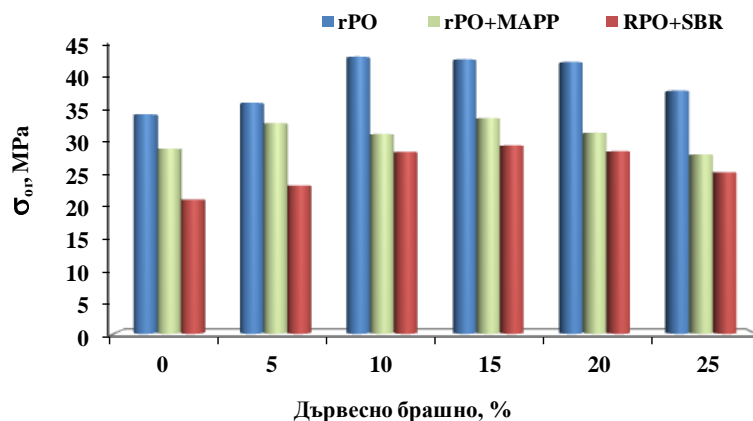
Фиг. 3. Промяна на якостта на удар (Шарпу) на изследваните състави, в зависимост от количеството пълнител и вида на използвания модификатор

Образците, изготвени от модифициран с 10 % SBR rPO не се чупят на наличната апаратура и при най-високата степен на напълване. Може да се предположи, че по-добри физикомеханични свойства ще

се получат при използване на този модификатор в по-малко количество. Добавянето на MAPP води до повишаване на издръжливостта при натоварване на удар на композитите, съдържащи модификатор

в сравнение с тези, които не съдържат такъв – фиг. 3 при съдържание на по-голямо количество ДБ (20–25 %) в композита. Може да се очаква, че модифицирането с МАРР също ще повиши удароустойчивостта на ДПК.

Изменението на якостта на огъване на изследваните състави, в зависимост от количеството пълнител и вида на използвания модификатор е представено на фиг. 4.



Фиг. 4. Изменение на якостта на огъване на изследваните състави, в зависимост от количеството пълнител и вида на използвания модификатор

Използваните модификатори понижават якостта на огъване на изследваните композити. Най-висока якост притежават ДПК при средни стойности на пълнителя в изследвания интервал.

Модифицирането с МАРР и с SBR не подобрява съществено якостните характеристики на смесите от рециклирани полиолефини, но води до получаване на композитни материали с специфичен комплекс от свойства, което увеличава възможностите за приложението им. Добавянето на МАРР значително понижава индекса на стопилката на полимерната смес, което подпомага постигането на по-висока степен на напълване при запазени експлоатационни свойства. Включването на SBR в състава на ДПК е подходящо, когато се цели получаване на по-гъвкаво изделие с добра устойчивост на удар и ниски температури. Двата съвместителя позволяват значително повишаване на възможностите за производство на ДПК на основата на рециклирани полиолефи-

ни, което е и стъпка към оползотворяване на рециклирани производствени и битови отпадъци от полимерни материали и оползотворяването на малощенна дървесина и отпадъчни продукти от дървопреработването.

3. ИЗВОДИ

Изработени са дървеснополимерни композити от rPO и различно количество дървесно брашно до 25 мас %. Установено е, че смес от рециклирани полимери е подходяща за производство на композити с дървесно брашно, като в условията на експеримента най-добри резултати се получават при съдържание на пълнителя между 15 % и 20 %.

Включването на SBR в състава на ДПК е подходящо, когато се цели получаване на по-гъвкаво изделие с добра устойчивост на удар и ниски температури.

Добавянето на 10 % МАРР значително понижава индекса на стопилката на полимерната смес, което подпомага постигането на по-висока степен на напъл-

ване при запазени експлоатационни свойства.

Модифицирането с МАРР и с SBR води до получаване на композитни материали с специфичен комплекс от свойства, който увеличават възможностите за приложението им. Двата съвместителя са приложими при производството на ДПК и тяхното прилагане позволява значително повишаване на възможностите за производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сангалов Ю., Красулина Н., Ильясова А. Химическая промышленность, №3, с.1–9, 2002
2. Bledzki K.A., Reihmane S., Gassan J., Thermoplastic reinforced with wood fillers, Polym.-Plast. Technol. Eng. 3/(4), 451–468, 1998.
3. Hon DNS, Ren S. Interfacial phenomena of newspaper berreinforced polypropylene composite, Part I: The development of interfacial interaction. J Reinforced Plastics Compos, 2003; 22 (11): 957–71.
4. Karmarkar, A. et all. Mechanical properties of wood–ber reinforced polypropylene composites: E.ect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group, Composites: Part A 38 (2007) 227–233.
5. Kaszmarek, D. Worrberg J., Kunststoffe, 2, 18–23, 2003.
6. La Mantia, F. P., Dintcheva, N. T. Polym. Adv. Tehn., Vol. 10, 607–617, 1999.
7. Li H, Law S, Sain M. Process rheology and mechanical property relationship of wood flour–polypropylene composites. J Reinforced, Plastics Compos 2004;23(11):1153–8.
8. Mahalberg R, Paajanen L, Nurmi A, Kivisto A, Koskela K, Rowell RM., Efect of chemical modication of wood on mechanical and adhesion properties of wood faber/polypropylene faber and polypropylene/veneer composites, Holz als Roh- und Werksto. 2001;59:319–26.
9. Meyers EG, Chahyadi IS, Gonzalez C, Coberly CA. Wood .our and polypropylene or high-density polyethylene composites: in.uence of maleated polypropylene concentration and extrusion temperature on properties. In: Walcott MP, editor. Wood fabres/polymer composites: fundamental concepts, processes, and material options. Madison, USA: Forest Product Society; 1993. p. 49–56.
10. Radonjic, G., Gubeljak, N., Makromol. Mater. Eng., 2, 287, 2002.
11. St. Vassileva, S. D. Kovatcheva , M.A. Natov. Long-term durability of wood flour - polypropylene elastomer composites, Journal of the Mechanical Behaviour of Materials, 7, (3), 1996, pp.195–204.
12. Yousefi, A. A. Roy, C. Inc. Adv. Polym. Tehn., 17, 127 - 143, 1998.

WOOD-POLYMER COMPOSITES BASED ON A MIXTURE OF RECYCLED POLYOLEFINS

Petar Velev¹, Stanislava Kovacheva²

¹University of Chemical Technology and Metallurgy – Sofia, e-mail: pvelev@abv.bg

²University of Forestry – Sofia, e-mail: st_kovacheva@abv.bg

ABSTRACT

Polyolefins are among the most widely used polymers. This leads to accumulation of huge quantities of used mixed polymers, which can hardly be separated and reprocessed. Using a mixture of recycled polyolefins for preparing wood-polymer composites is one of the options for improving the properties and utilization of mixed polyolefin materials. The influence of modification of maleated polypropylene and SBR on the physical and mechanical properties of composites made from wood flour and recycled polyolefin.

Key words: recycling, polyolefins, wood polymer composites; extrusion