УДК 66-963

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Р.Р. Сафин, Ш.Р. Мухаметзянов, Г.А. Сабирова, А.Х. Сафиуллина

Данная работа посвящена изучению влияния озонирования предварительно термомодифицированного древесного наполнителя в производстве древесно-полимерных композитов на прочностные характеристики материала. Описаны технологии проведения процессов термической и озоновой обработки, представлены схемы экспериментальных установок. Приведены кривые результатов исследования по определению водопоглощения и предела прочности на сжатие, растяжение и изгиб, характеризующие целесообразность применения предложенной двухступенчатой обработки древесного наполнителя в производстве древесно-полимерных композитов.

***Ключевые слова**: древесный наполнитель, термомодифицирование, озоновая обработка, прочность, композит.*

Введение

Композитные материалы нашли широкое применение в строительной индустрии. Строительство большинства объектов промышленного, гражданского и жилого комплексов сегодня уже невозможно представить без них. Композиты заменили традиционные материалы, поскольку изначально были созданы с целью улучшения характеристик исходного сырья, а также снижения себестоимости материалов за счёт использования различных отходов [1 - 4].

Одним из распространённых композиционных материалов является древесно-полимерный композит. Он служит хорошей заменой дереву и пластику, так как объединяет достоинства дерева и полимера: обладает экологичностью, натуральным видом с одной стороны, с другой – прочностью и устойчивостью к агрессивным воздействиям внешней среды [5, 6].

Древесно-полимерный композит широко используется в качестве террасной доски, которая является многофункциональным отделочным материалом. Она хорошо подходит для применения на открытом воздухе и в неотапливаемых помещениях, таких как беседки, веранды, террасы [6 - 9]. Из-за сложных условий эксплуатации к этому материалу предъявляются повышенные требования. Материал должен быть устойчив к перепадам температуры, не бояться влаги, солнечного света, механических воздействий. К тому же он должен быть эстетичен, долговечен и иметь приемлемую цену.

В то же время, одним из основных недостатков древесно-полимерных композитов (ДПК) является наличие древесного наполнителя, обладающего значительными объемно-влажностными деформациями, развитием давления набухания и водопоглощением.

Для снижения гидрофильности древесного наполнителя применяют предварительную термическую обработку древесного сырья в производстве композитов. Термическая модификация – это нагрев древесины до высоких температур при избыточном давлении без использования химикатов [10]. Цвет, структура и состав древесины меняются из-за выделения из нее окиси углерода и углекислого газа в инертной (практически бескислородной) атмосфере. Под воздействием обработки гемицеллюлоза разлагается, в результате чего снижается концентрация водопоглощающих гидроксильных групп и повышается размерная стабильность обработанной древесины по сравнению с древесиной, высушенной в традиционной камере. Разрыв цепи гемицеллюлозы увеличивает сопротивление древесины к сжатию и снижает уровень образования нагрузок и упругой деформации древесины [9-12].

Однако выявлено, что термомодифицирование снижает некоторые механические характеристики композита, вследствие ухудшения адгезии между наполнителем и связующим. С целью повышения адгезионных свойств термомодифицированного древесного наполнителя в производстве композиционных материалов была поставлена задача – исследовать влияние предварительной озоновой обработки древесного наполнителя на прочностные свойства ДПК [13, 14].

Реакционная способность озона дает возможность эффективно взаимодействовать с органическими веществами, особенно непредельными ароматическими соединениями, поэтому он используется в

качестве окислителя. К тому же, реакции озона происходят при комнатной температуре и атмосферном давлении [14-16].

Ранее было установлено влияние озона на повышение гидрофильности поверхности термомодифицированной древесины, что должно способствовать повышению адгезии между наполнителем и матрицей в композите [15-19].

Таким образом, нами поставлена задача улучшения эксплуатационных характеристик древесно-полимерного композита за счет предварительной термической обработки с последующим озонированием древесного наполнителя [14-18].

Методы и материалы

Исследование влияния озоновой обработки на термомодифицированную измельченную древесину проводилось на образцах породы береза. Выбор березы обусловлен тем, что она является одной из самых широко применяемых в промышленности пород лиственной древесины в России.

Предварительное термомодифицирование проводили до достижения заданной степени термической обработки, определяемой по степени снижения плотности древесины.

Термомодифицирование древесного сырья проводили на экспериментальной установке барабанного типа, схема которой представлена на рис. 1.

Барабан камеры 1 имеет крышку 2 и вращается при помощи двигателя 3. Стенки камеры нагреваются при помощи термоэлектрического нагревателя 4. Внутри барабана камеры расположены термопары 5, которые контролируют температуру нагрева. Управление процессом осуществляется при помощи электронного устройства 6 и щитка 7.

Перед проведением процесса термомодифицирования измельченная древесина помещается в камеру 1 через крышку 2. Далее барабан приводится во вращение. Прогрев камеры 1 осуществляется включением термоэлектрического нагревателя 4. Стенки камеры нагреваются, тем самым происходит повышение температуры среды внутри барабана. Древесный материал нагревается вследствие контакта с горячей поверхностью барабана и теплообмена с внутренней средой. Темп увеличения температуры барабана может задаваться с помощью терморегулятора 6.

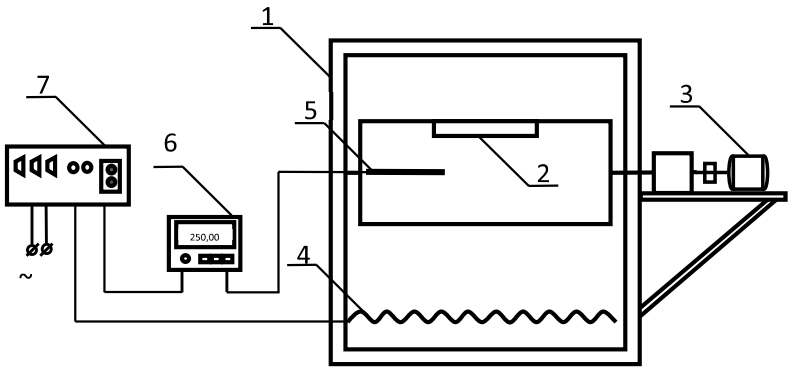

Рис. 1. Экспериментальная установка для термомодифицированияизмельченной древесины

С целью исследования влияния озона на древесину была разработана установка по озонированию измельченного древесного наполнителя (рис. 2).

Установка представляет собой замкнутую систему пневмопровода в виде труб диаметром 100 мм, в который внедрены такие узлы как бункер 2, циклон 3, осевой вентилятор 4, озоногенератор 5, нагревательный узел с теплоэлектронагревателями 6.

Озоногенератор воздуха 5 представляет собой устройство для выработки озона из кислорода в электрическом разряде. С этой целью через зазор между электродами, подключёнными к источнику высокого напряжения, пропускается воздух.

Установка работает следующим образом: в бункер 2 через горловину 1 засыпается термообработанная измельченная древесина. Далее, включением осевого вентилятора 4 и озоногенератора 5 происходит наработка и циркуляция концентрированного озонированного воздуха, производительностью 20 г/час в замкнутой системе пневмопровода.

Озонированная воздушная масса, подводится к бункеру с нижней стороны, а скорость потока позволяет создавать псевдоожиженный (кипящий) слой насыпного сырья, благодаря чему последнее подвергается равномерной поверхностной окислительной реакции. Происходит окисление функциональных групп древесины, при этом часть низкомолекулярных продуктов адсорбируется на поверхности озонированной древесины, а часть уносится с потоком газа.

При необходимости измельченная древесина подвергается подсушиванию включением теплоэлектронагревателей 6, благодаря чему достигается равномерность влагосодержания исследуемого сырья.

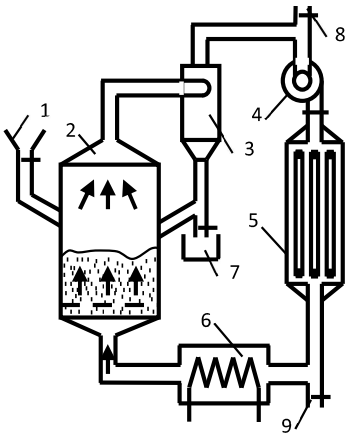

Рис. 2. Установка по озонированию измельченной древесины

При создании композиционного материала в качестве связующего использовался полиэтилен. Приготовление древесно-полимерных смесей осуществлялось в камере MeasuringMixer 350E смесительного оборудования Brabender «PLAsti-Corder»® Lab-Station» при температуре 180°С и скорости вращения роторов 90 об/мин в течение 5 минут с последующим пропусканием полученной массы через лабораторные вальцы с зазором 4 мм.

Для исследования физико-механических свойств древесно-полимерных композитов были получены стандартные образцы в виде лопаток и полосок методом литья под давлением. Для этого предварительно измельченный после вальцевания материал загружался в литьевую машину для подготовк и образцов при температуре 180°С и давлении впрыска 8 бар.

Результаты

Результаты проведенных исследований по определению водопоглощения образцов композита представлены на рис. 3. Образцы древесно-полимерного композита выдерживали в дистиллированной воде в течение 30 суток. Замеры проводили каждые 5 дней. Как видно из графиков, у образцов с термомодифицированным древесным наполнителем водопоглощение заметно понижается в отличии от необработанных. А у образцов с древесным наполнителем, прошедшим двухступенчатую обработку, водопоглощение незначительно выше термомодифицированных.

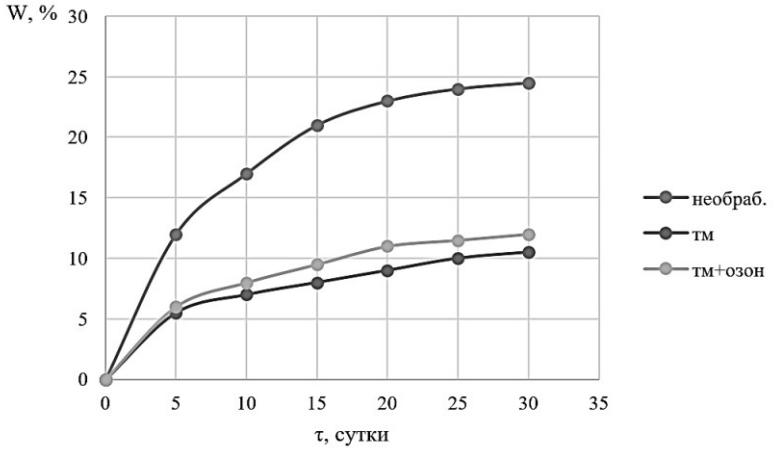

Рис. 3. Водопоглощение ДПК

На рисунке 4. представлено влияние содержания древесного наполнителя в композите на предел прочности при растяжении. Из графиков видно, что при повышениисодержания наполнителя происходит снижение предела прочности при растяжении. Объясняется это тем, что когезионная прочность полимера выше адгезионного взаимодействия между полимером и древесным наполнителем. При этом термическая обработка вызывает снижение данного показателя, а обработка озоном способствует повышению прочности на растяжение.

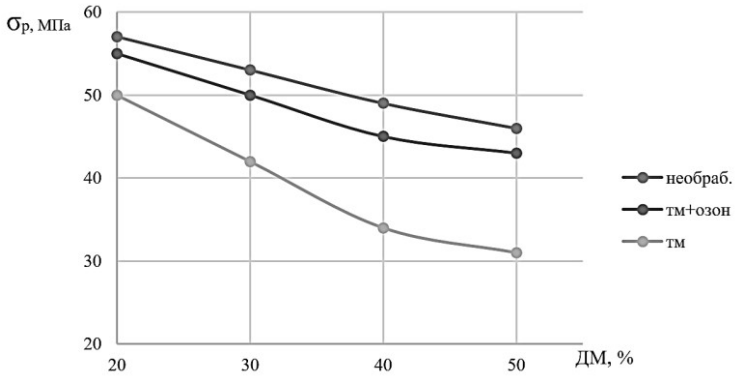

Рис. 4. Предел прочности при растяжении в зависимости от содержания древесного наполнителя

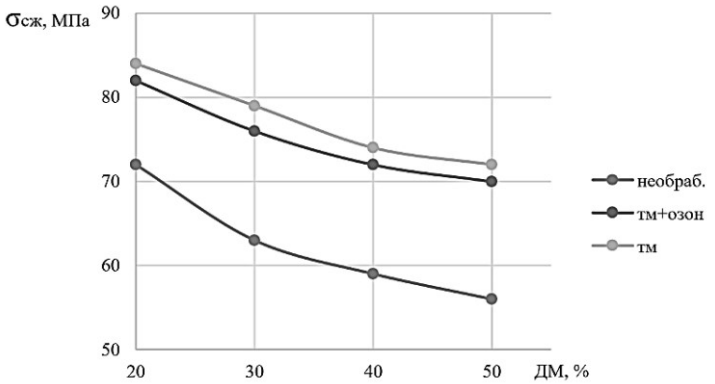

Рис. 5. Предел прочности при сжатии в зависимости от содержания древесного наполнителя

На рисунке 6 представлены результаты по определению предела прочности при изгибе. Прочность образцов древесно-полимерного композита на основе необработанного древесного наполнителя с увеличением содержания древесины снижается значительнее, чем для образцов, прошедших обработку. Это объясняется тем, что в процессе изгиба в образцах одновременно возникают и растягивающие, и сжимающие напряжения. При этом, по всей видимости, для данной формы образцов падение прочности на растяжение оказывает меньшее воздействие на предел прочности при изгибе, чем эффект возрастания прочности на сжатие, наблюдающееся в случае с обработанными образцами.

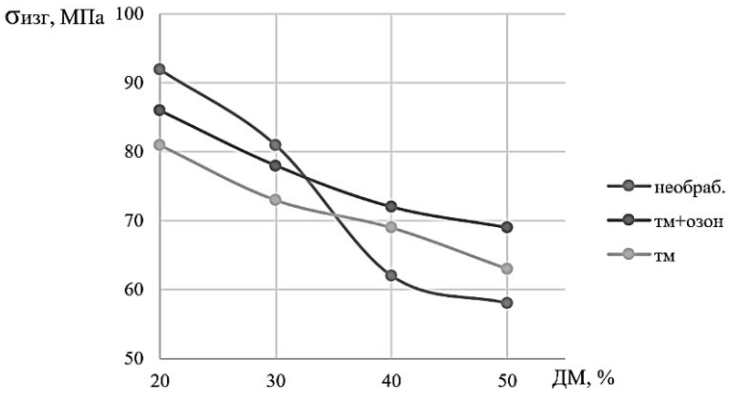

Рис. 6. Предел прочности при изгибе в зависимости от содержания древесного наполнителя.

Таким образом, результаты исследования предела прочности при изгибе повторили картину предыдущих экспериментов, подтвердив эффективность двухступенчатой обработки древесины при создании композиционных материалов.

Заключение

В результате литературного анализа установлено, что термическое модифицирование является одним из способов снижения недостатков древесины как строительного материала. Однако выявлено, что термомодифицирование снижает некоторые механические характеристики композита, вследствие ухудшения адгезии между наполнителем и связующим. Для повышения адгезии измельченной древесины к полимеру предложено проводить озоновую обработку после процесса термомодифицирования.

Для проведения исследований по определению водопоглощения и предела прочности были получены образцы композитов из полиэтилена с наполнителем, прошедшим двухступенчатую обработку – термомодифицирование и озонирование. Результаты исследований показали целесообразность применения двухступенчатой обработки древесного наполнителя в производстве древесно-полимерных композиционных материалов. Выявлено, что озоновая обработка способствует повышению предела прочности на растяжение, сжатие и изгиб без значительного повышения гидрофильности композита.

Литература

1. Zelinka S. L., Ringman R., Pilgard A., Jakes J.E. Thybring, E.E.; Richter, K. The role of chemical transport in the brown-rot decay resistance of modified wood // International Wood Products Journal 2016. № 7, C. 66-70. DOI: 10.1080/20426445.2016.1161867.

2. Safin R.R., Nazipova F.V., Khasanshin R.R., Voronin A.E. Pre-treatment of vegetable waste in the production of composite materials // Key Engineering Materials. 2017. № 743 KEM, C. 53–57. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.743.53.

3. Herrera-Diaz R., Sepulveda-Villarroel V., Perez-Pena N., Salvo-Sepulveda L. Effect of wood drying and heat modification on some physical and mechanical properties of radiate pine // Drying Technology 2017. № 36. C 537-544. DOI: 10.1080/07373937.2017.1342094.

4. Dzurenda A.L. Colour modification of Rodiniapseudoacacia L. During the processes of heat treatment with saturated water steam // ActaFacultatisXylologiae. 2018. T. 60. № 1. C. 61-70. DOI: 10.17423/afx.2018.60.1.07.

5. Kacik F. Thermal analysis of heat-treated silver fir wood and larval frass // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2017. T. 130. № 2. C. 755-762.DOI: 10.1007/s10973-017-6463-5.

6. Brischke C., Meyer-Veltrup L. Performance of thermally modified wood 14 years of outdoor exposure // International Wood Products Journal 2016. № 7, C. 89-95. DOI: 10.1080/20426445.2016.1160591.

7. Willems W., Mai C., Militz H. Thermal wood modification chemistry analysed using van Krevelen's representation // International Wood Products Journal 2013. № 4. C. 166-171. DOI: 10.1179/2042645313Y.0000000033.

8. Hakkou M. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood // Holzforschung 2005. № 59. C. 35-37.DOI: 10.1515/HF.2005.006.

9. Safin R.R., Khasanshin R.R., Kaynov P.A., Safina A.V., Safin R.G. Unconventional methods of pretreatment of wood fillers for the manufacture of composite materials // International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 2016, № 1, C. 785-792. DOI: 10.5593/SGEM2016/B41/S17.103.

10.Nylund J., Sundberg K., Shen Q., Rosenholm J.B. Colloids Surfaces 1998. A 133, C. 261–268.

11.Orlo, A.A., Loginov, G.A., Romanova N.A. Study of thermally modified wood properties and parameters of coatings formed on its surface // Systems. Methods. Technologies 2016. № 2(30). C. 138-144. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-2-138-144.

12. Michael M.N., El-Zaher N.A., Ibrahim S.F. Investigation into Surface Modification of Some Polymeric Fabrics by UV/Ozone Treatment // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2004. T. 43 № 4, C. 1041-1052, DOI: 10.1081/PPT-200030016.

13.Safiullina A.Kh., Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R., Sabirova G.A., Shaikhutdinova A.R. Ozone processing as a method for increasing adhesional properties of wood // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. Sofia. 2020. C. 403-410. DOI: 10.5593/sgem2020/6.1/s26.053.

14.Mohan Raja. Surface Modification of Carbon Nanotubes with Combined UV and Ozone Treatments // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2015. Т. 23, № 1, С. 11-16, DOI: 10.1080/1536383X.2014.885960.

15.MarouenHamdi, Johannes A. Poulis. Effect of UV/ozone treatment on the wettability and adhesion of polymeric systems // The Journal of Adhesion. 2021. Т. 97, № 7. С. 651-671, DOI: 10.1080/00218464.2019.1693372.

16.Mukhametzyanov Sh., Khasanshin R., Safin R., Shaikhutdinova A., Safiullina A. Modification of the surface of thermally modified wood with ozone when creating glued structures // E3S Web of Conferences Volume 274 (2021). 2nd International Scientific Conference on Socio-Technical Construction and Civil Engineering (STCCE - 2021). France. 2021. № 4014.

17.Safin R.R., Khasanshin R., Mukhametzyanov S.R., Safina A. Physicochemical surface treatment of wood raw materials // Coatings. 2021. Т. 11, №10. DOI: 10.3390/coatings11101247.

18.Сафиуллина А.Х., Мухаметзянов Ш.Р., Сафин Р. Р., Хайруллин Р.З. Влияние озонирования на смачиваемость древесины // Деревообрабатывающая промышленность. 2020. № 1. С. 25-33.

19.Andrés JesúsYáñez-Pacios, José Miguel Martín-Martínez. Surface modification and adhesion of wood-plastic composite (WPC) treated with UV/ozone // Composite Interfaces. 2018. Т. 25, №. 2. С. 127-149. DOI: 10.1080/09276440.2017.1340042.

©Сафин Р.Р. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой архитектуры и дизайна изделий из древесины, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: cfaby@mail.ru; **Мухаметзянов Ш.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: joker775.87@mail.ru; **Сабирова Г.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: talipovattt@mail.ru; **Сафиуллина А.Х.** – старший преподаватель кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: shayaalbina@mail.ru.

UDC 66-963

EFFECT OF OZONATION OF A PRE -THERMOMODIFIED FILLER ON THE PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES

R.R. Safin, S.R. Mukhametzyanov, G.A. Sabirova, A.H. Safiullina

This work is devoted to the study of the effect of ozonation of pre-thermomodified wood filler in the production of wood-polymer composites on the strength characteristics of the material. Technologies of thermal and ozone treatment processes are described, schemes of experimental installations are presented. The curves of the results of the study on the determination of water absorption and compressive, tensile and bending strength are presented, characterizing the feasibility of using the proposed two-stage processing of wood filler in the production of wood-polymer composites.

***Keywords**: wood filler, thermal modification, ozone treatment, strength, composite.*

References

1. Zelinka S. L., Ringman R., Pilgard A., Jakes J.E. Thybring, E.E.; Richter, K. The role of chemical transport in the brown-rot decay resistance of modified wood // International Wood Products Journal 2016. № 7, С. 66-70. DOI: 10.1080/20426445.2016.1161867.

2. Safin R.R., Nazipova F.V., Khasanshin R.R., Voronin A.E. Pre-treatment of vegetable waste in the production of composite materials // Key Engineering Materials. 2017. № 743 KEM, С. 53–57. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.743.53.

3. Herrera-Diaz R., Sepulveda-Villarroel V., Perez-Pena N., Salvo-Sepulveda L. Effect of wood drying and heat modification on some physical and mechanical properties of radiate pine // Drying Technology 2017. № 36. С 537-544. DOI: 10.1080/07373937.2017.1342094.

4. Dzurenda A.L. Colour modification of Rodiniapseudoacacia L. During the processes of heat treatment with saturated water steam // ActaFacultatisXylologiae. 2018. Т. 60. № 1. С. 61-70. DOI: 10.17423/afx.2018.60.1.07.

5. Kacik F. Thermal analysis of heat-treated silver fir wood and larval frass // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2017. T. 130. № 2. C. 755-762.DOI: 10.1007/s10973-017-6463-5.

6. Brischke C., Meyer-Veltrup L. Performance of thermally modified wood 14 years of outdoor exposure // International Wood Products Journal 2016. № 7, C. 89-95. DOI: 10.1080/20426445.2016.1160591.

7. Willems W., Mai C., Militz H. Thermal wood modification chemistry analysed using van Krevelen's representation // International Wood Products Journal 2013. № 4. C. 166-171. DOI: 10.1179/2042645313Y.0000000033.

8. Hakkou M. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood // Holzforschung 2005. № 59. C. 35-37.DOI: 10.1515/HF.2005.006.

9. Safin R.R., Khasanshin R.R., Kaynov P.A., Safina A.V., Safin R.G. Unconventional methods of pretreatment of wood fillers for the manufacture of composite materials // International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 2016, № 1, C. 785-792. DOI: 10.5593/SGEM2016/B41/S17.103.

10.Nylund J., Sundberg K., Shen Q., Rosenholm J.B. Colloids Surfaces 1998. A 133, C. 261–268.

11.Orlo, A.A., Loginov, G.A., Romanova N.A. Study of thermally modified wood properties and parameters of coatings formed on its surface // Systems. Methods. Technologies 2016. № 2(30). C. 138-144. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-2-138-144.

12.Michael M.N., El-Zaher N.A., Ibrahim S.F. Investigation into Surface Modification of Some Polymeric Fabrics by UV/Ozone Treatment // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2004. T. 43 № 4, C. 1041-1052, DOI: 10.1081/PPT-200030016.

13.Safiullina A.Kh., Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R., Sabirova G.A., Shaikhutdinova A.R. Ozone processing as a method for increasing adhesional properties of wood // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. Sofia. 2020. C. 403-410. DOI: 10.5593/sgem2020/6.1/s26.053.

14.Mohan Raja. Surface Modification of Carbon Nanotubes with Combined UV and Ozone Treatments // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2015. T. 23, № 1, C. 11-16, DOI: 10.1080/1536383X.2014.885960.

15.MarouenHamdi, Johannes A. Poulis. Effect of UV/ozone treatment on the wettability and adhesion of polymeric systems // The Journal of Adhesion. 2021. T. 97, № 7. C. 651-671, DOI: 10.1080/00218464.2019.1693372.

16.Mukhametzyanov Sh., Khasanshin R., Safin R., Shaikhutdinova A., Safiullina A. Modification of the surface of thermally modified wood with ozone when creating glued structures // E3S Web of Conferences Volume 274 (2021). 2nd International Scientific Conference on Socio-Technical Construction and Civil Engineering (STCCE - 2021). France. 2021. № 4014.

17.Safin R.R., Khasanshin R., Mukhametzyanov S.R., Safina A. Physicochemical surface treatment of wood raw materials // Coatings. 2021. T. 11, №10. DOI: 10.3390/coatings11101247.

18.Safiullina A.H., Mukhametzyanov S.R., Safin R.R., Khairullin R.Z. [The effect of ozonation on the wettability of wood] // Woodworking industry. 2020. No. 1. pp. 25 -33. (In russ.)

19.Andrés JesúsYáñez-Pacios, José Miguel Martín-Martínez. Surface modification and adhesion of wood-plastic composite (WPC) treated with UV/ozone // Composite Interfaces. 2018. T. 25, №. 2. C. 127-149. DOI: 10.1080/09276440.2017.1340042.

© **Safin R.R.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: cfaby@mail.ru; **Mukhametzyanov S.R.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: joker775.87@mail.ru; **Sabirova G.A.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: talipovattt@mail.ru; **Safiullina A.H.** – Senior lector of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: shayaalbina@mail.ru.