SAT–LB-P-2-CT(R)-04

HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES CONTAINING WOOD FLOUR

Assistant Antoniya Ilieva, PhD
Department of Organic Chemical Tehnologies and Chemical Engineering,
"Assen Zlatarov" Univesity of Burgas
Tel.: +359885602972
E-mail: a_s_dimitrova@abv.bg

Assoc. Prof. Dimitrina Kiryakova, PhD
Department of Material Science and Technology,
"Assen Zlatarov" Univesity of Burgas
Tel.: +359885604134
E-mail: dimitrinakoleva@yahoo.com

Milica Koleva, student, master's degree
Department of Organic Chemical Tehnologies and Chemical Engineering,
"Assen Zlatarov" Univesity of Burgas
Tel.: +359885642964
E-mail: militsa_koleva@abv.bg

Abstract: *The aim of this paper was to investigate of using wood flour as fillers of thermoplastic polymer. Those natural fillers are low-cost, environment – friendly and renewable raw nature. Polymer matric of high density polyethylene was used to prepare composites with different amounts (1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 and 50 mass%) of wood flour filler.*

The results of mechanical properties showed that the tensile strength decreased and the Young's modulus increased with the amount of filling than that the pure PEHD. The MFI decreased with amount of filling.

The samples was analysed with TGA method and the results showed that the composites containing wood flour had a better thermal stability.

Key words: *composite, high density polyethylene, wood flour, tensile strength properties, thermogravimetric analysis.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Редица учени през последните десетилетия са посветили своите усилия на разработването и изследването на композитни материали на основата на полимери, съдържащи различни по количества и вид дървесни пълнители от отпадъчна дървесина (Alireza Ashori, 2008; Bogdanov, K., 2002; Georgopoulos Th. S. et al., 2005; Kovacheva S., I., et al., 2004; Paligarov, I.,1995; Perisić M., et al.,2009) В резултат на това се получават различни типове композити: дървесни влакна или стърготини и фини дървесни частици – дървесно брашно.

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. Недостатък на дървесните пълнители при използването им за получаване на полиолефинови композити е слабото междуфазово взаимодействие между хидрофилния пълнител и хидрофобната полимерна матрица. В зависимост от природата, физичния и химичния състав, а също и от условията на компаундиране, композитите на основа един и същ тип пълнител могат да проявяват различни свойства. Внасянето на пълнител може да поевтини композициите (при запазване или незначително

намаляване на физико-механичните показатели) или да допринесе за тяхното усилване (без да се държи сметка на цената).

Целта на настоящата работата е да се изследва възможността за получаване на дървесно-полимерни композити на основа полиетен висока плътност и дървесно брашно с оптимални експлотационни свойства и да се проведат изследвания на физико-механичните свойства на дървесно-полимерните композити;

ИЗЛОЖЕНИЕ

Използвани материали

Полиетен висока плътност (ПЕВП) – „Булен”, прохообразен с индекс на стопилка 5g/10min („Лукойл Нефтохим Бургас” АД); дървесно брашно (ДВ) от мебелната промишленост („Крошпан- България" ЕООД).

Подготовка на пълнителя (дървесно брашно)

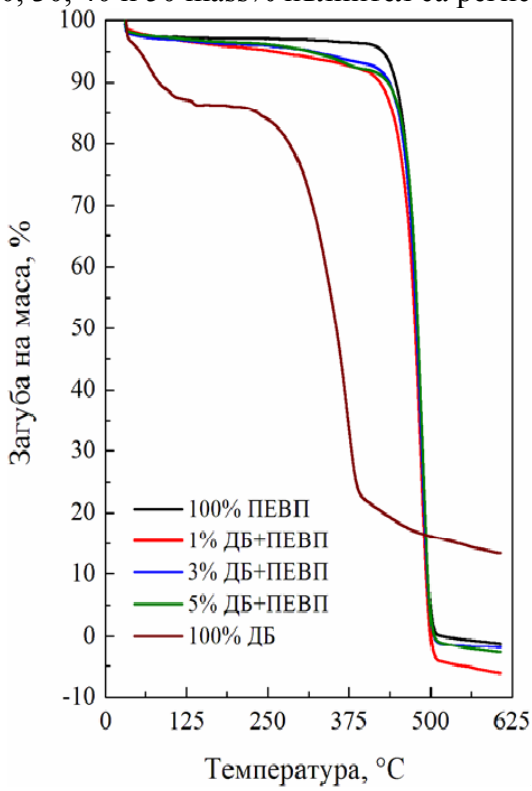
Дървесното брашно се изсушава в лабораторна сушилня при T=60°C за време 24h. За изготвянето на полимерните композити е подбрано ДВ с диаметър 0. 1 и под 0.1 mm.

Приготвяне на смесите

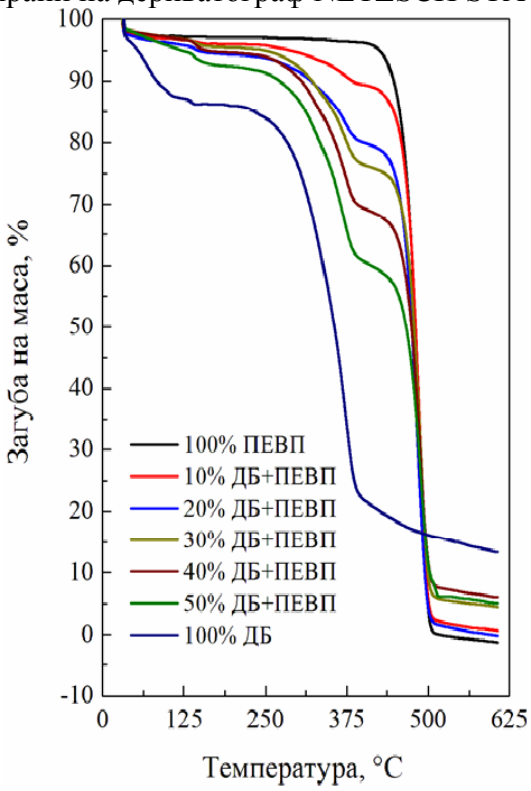
Композициите се изготвят от ПЕВП с различни концентрации на дървесно брашно (1, 3, 5. 10, 20, 30, 40 и 50 mass%).Смесването на полимера с пълнителя се извършва на лабораторни смесителни валци, при T=165-170°C и време на смесване 5 min. Установено е, че напълване над 50 mass% на лабораторни валци не може да се осъществи, тъй като количеството на полимера е недостатъчно, за да омокри добре повърхността на пълнителя.

Диференциалнотермичен анализ

Термогравиметричните криви на дървесно брашно, ПЕВП и композити съдържаши 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 mass% пълнител са регистрирани на дериватограф NETZSCH STA



Фиг. 1. ТГ криви на дървесно брашно, ПЕВП, и композити съдържащи 1, 3 и 5 mass% пълнител.



Фиг. 2. ТГ криви на дървесно брашно, ПЕВП, и композити съдържащи 10, 20, 30, 40 и 50 mass% пълнител.

449F3 при скорост на нагряване 15°C min^{-1}, начална маса на пробата 3,5-4 mg; в поток от азот в платинов тигел с капак. Термичният анализ на образците е проведен в температурния интервал 25-630°C и скорост на потока 20 cm^3 min^{-1} (Фиг. 1 и 2). Резултатите показват, че

чистия ПЕВП търпи термична деструкция в температурния интервал от 482.87 до 514.64°C с остатъкът 5.57%. Анлогична зависимост се наблюдава (Фиг. 1.) и при образците, съдържащи 1, 3 и 5 mass% пълнител, вероятно поради ниското съдържание на дървесно брашно. Получените резултати се потвърждават от даните, представени в работата на (Perisić M., V. et al., 2009).

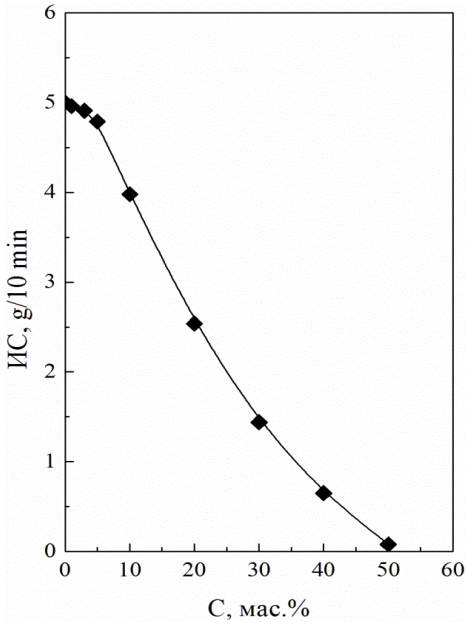
В термограмата на чистото дървесно брашно се наблюдава пик в температурния интервал от 50 до 150°C, показващ загуба на маса 13.67%. Последната е свързана с отделяне на физически адсорбирана влага от пълнителя. Значителна загуба на маса 64.55%, се наблюдава при нагряване в температурния интервал 150–400°C. По данни на (Stefany P. M., et al., 2001) най-ниска термична стабилност притежава хемицелулозата, следвана от целулозата и лигнина. Така, загубата на маса, наблюдавана в температурните интервали 155-350°C, 275-480°C и 285-520°C е свързана с последователна термична деструкция съответно на хемицелулоза, целулоза и лигнин. В съответствие с изследванията на (Mansaray K. G et al., 2000; Stenseng M., et al.,2001) хемицелулозата и целулозата са основните компоненти, генериращи летливи продукти при термичната си деструкция, докато лигнина преимуществено се разлага с отделяне на CO_2 и водни пари, в резултат на което се образува аморфна въглеродна маса, подобна на въглен. Както се вижда от ТГ кривата, загубата на маса продължава и в интервала 400-600°C, достигайки 91.57%.

На Фиг. 2 са съпоставени ТГ-кривите на дървесно брашно и полиетенови композити, съдържащи 10, 20, 30, 40 и 50 mass% пълнител. Поради по-високото съдържание на дървесно брашно в композитите се наблюдава аналогична зависимост както при термограмата на пълнителя. Тя е най-слабо изразена при образеца, съдържащ 10 mass% дървесно брашно, поради по-слабото влияние на пълнителя. По-съществена загуба на маса (20.07–32.11%) е регистрирана в температурния интервал 150-400°C за образците, съдържащи 20, 30, 40 и 50 mass% пълнител. Това вероятно се дължи на отделянето на съдържащата се свързана вода в целулозата. Следващата деструкция се наблюдава в температурния интервал 400-600°C, където загубата на маса е съответно 80.11, 71.79, 63.00 и 51.93% за композити, съдържащи съответно 20, 30, 40 и 50 mass% пълнител.

По-горе в изложението е показано, че в температурния интервал 400-600°C, чистия ПЕВП търпи термична деструкция в размер на 95.43%. Имайки предвид, че с нарастване съдържанието на дървесно брашно (от 20 до 50 mass%) степента на деструкция на полиетена намалява (от 80.11 до 51.93%), би могло да бъде казано, че присъствието на този тип пълнител благоприятства термичната устойчивост на полимерния материал.

Определяне на индекса на стопилка (*MFI*)

Индексът на стопилка (MFI) (g/10min) на всички изследвани образци и на чистия ПЕВП се определя на при *T*=190°C и маса на изпитване *M*=5.000kg по стандарт EN ISO 1133. Той е важен технологичен показател за термопластите и е пряко свързан с преработването им в изделия. С повишаване процентното съдържание на пълнителя индексите на стопилките на полиетеновите композити намаляват. До съдържание на пълнител 5 mass % индексът слабо намалява, след което рязко намалява за всички изследвани композити. След 30 mass % понижението на индексът на стопилка намалява от 1.44 g/10min до 0.08 g/10min при 50 mass % и поради понижената течливост е трудно измерим. На Фиг. 3. се вижда, че зависимостта на индекса на стопилката от количеството на пълнителя рязко намалява.

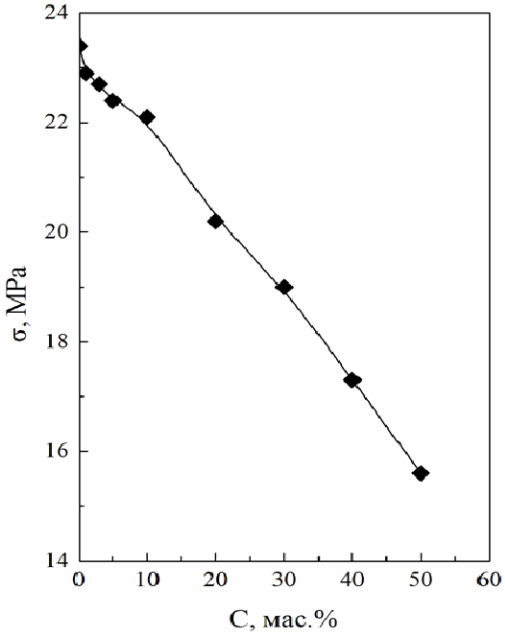


Фиг. 3. Зависимостта на *MFI*, g/10min от степента на напълване.

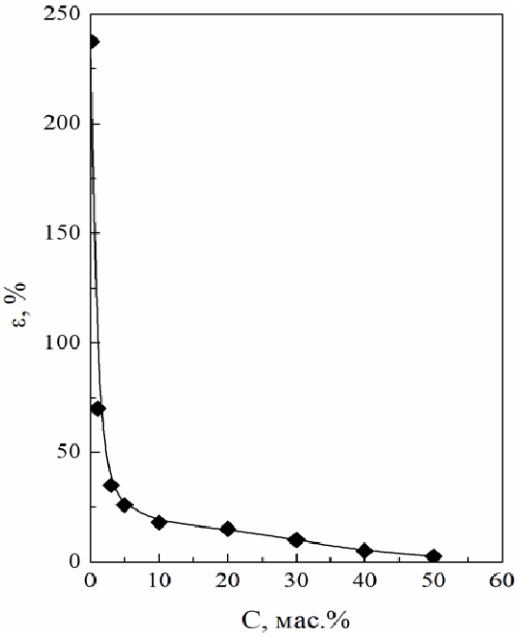
Физикомеханични характеристики

Физикомеханичните характеристики – модул на Юнг (*E*, MPa), якост при опън (σ, MPa) и относително удължение при скъсване (ε, %) за чистия полиетен и за полиетенови композити с 1, 3 , 5, 10, 20, 30, 40 и 50 mass% дървесно брашно, са измерени на Instron 4203 със скорост 50 mm min^{-1} при стайна температура, съгласно EN ISO 50527-1.

Полиетенът е добре известен шийкообразуващ полимер и неговото разрушаване е предшествано от студено течене. От представената на Фиг. 4 зависимост на якоста при опън от степента на напълване, шийкообразуване се наблюдава при влагане на дървесно брашно до 3 mass %. Границата на течливост намалява при добавяне на пълнителя.



Фиг. 4. Зависимост на якоста при опън σ, MPa на ПЕВП и на ДПК от степента на напълване.

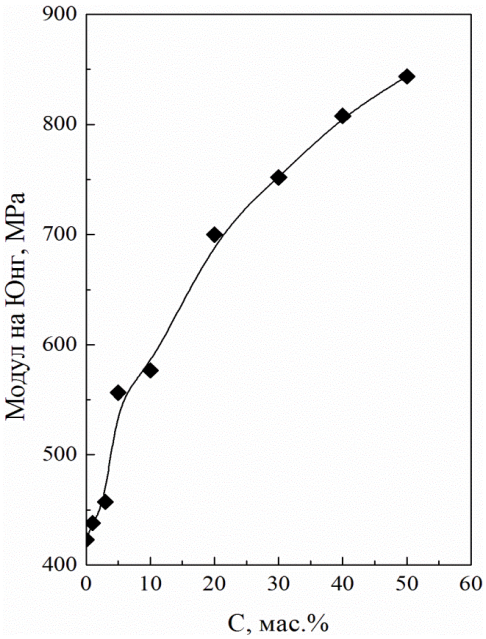


Фиг. 5. Зависимост на относителното удължение при скъсване ε, % на ПЕВП и на ДПК от степента на напълване.

В областта на крехко разрушаване (при повече от 3 mass % пълнител), якостта на опън непрекъснато намалява. С нарастване на съдържанието на пълнителя, слабите зони между частиците пълнител и матрицата стават повече и това намалява якостта на материала (Balasuriya W. P., et al., 2001; Bouafif H., et al., 2009)

Стойностите на модула на Юнг и относителното удължение при скъсване на композитите са представени на Фиг. 5 и 6. Модулът на Юнг за всички композити нараства с увеличаване на количеството пълнител. Това се обяснява с ограничената подвижност на композитите имащи високо съдържание на пълнител, при които крехкоста на материала се повишава, което от своя страна понижава относителното удължение при скъсване. Пълнителят играе ролята на механичен ограничител.

Въвеждането на пълнител води до редуциране на относителното удължение при скъсване ε. Това понижение се наблюдава в целия концентрационен интервал, като най-рязко е при въвеждането на 5 mass % пълнител, където стойностите му се изменят от 237.5 % (за чистия ПЕВП) до 70 % и по-плавно изменящо се след тази концентрация.



Фиг. 6. Зависимост на Модулът на Юнг на ПЕВП и на ДПК от степента на напълване.

Експерименталните криви предполагат твърдението, че въвеждането на пълнител в полиетена води до промяна в механизма на разрушаване и придава крехкост на композитите. Тази промяна е най-силно изявена при композитите съдържащи по-голяма степен на напълване.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени са композитни материали на основа полиетен висока плътност съдържащи дървесно брашно. Установено е, че с нарастване съдържанието на дървесно брашно (от 20 до 50 mass%) степента на деструкция на полиетена намалява (от 80.11 до 51.93%), което подобрява термичната устойчивост на полимерния материал съдържащ пълнител дървесно брашно. Индексът на стопилка намалява от 5.00 g/10min за чистия полиетен до 0.08 g/10min за дървеснополимерни композити съдържащи 50 mass% пълнител. Доказано е, че якостта при опън се изменя в малки граници до 3 mass% пълнител (от 23.4MPa за чистия полиетен до 22.7 MPa за 3 mass% напълване), като се наблюдава характерното за полиолефини шийкообразуване. При всички останали композитите се наблюдава крехко разрушаване придружено с понижаване на якостта при опън до 15.6 MPa за 50 mass% пълнител.

Относителното удължение при скъсване намалява след 1 mass% съдържание на пълнител достига до 2.5 % при 50 mass% съдържание на пълнител. Модулът на Юнг за всички композити нараства с увеличаване на количеството пълнител.

REFERENCES

Alireza Ashori, Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!, *Bio resourse Technology*, 99 (2008) 4661-4667.

Balasuriya W. P., L. Ye, Y. W. Mai, Mechanical properties of wood flake – polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behavior, Composites: Part A, 32 (2001), 619-629.

Bogdanov, K., Multifunktional forest serveying – the basis of regulations and sustainable development, University of Forestry Published house, Sofia, 2002.

Bouafif H., A. Koubaa, P. Perre, A. Cloutier, Effects of fiber characteristics on the phusical and mechanical properties of wood plastic composites, Composites: Part A 40 (2009) 1975-1981.

Georgopoulos Th. S., P.A. Tarantili, E. Avgerinos, A. G. Andreopoulos, E.G. Koukios, Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005), 303 – 312.

Kovacheva S., I. Paligarov, P. Velev, Wazmojnosti za izpolzvane na iglolistna darvesina ot otgledni sechi za proizvodstvoto na darvesnopolimerni materiali, *Upravlenie I ustojchivo razvitie*, 1-2/2004(10).

Mansaray K. G., A. M. Al-Taweel, A. E. Ghaly, F. Hamdullahpur, V. I. Ugursal, *Energy Sources*, 22, (2000), 83.

Paligarov, I., Investigation on economics assessment of thinning in the coniferous cultures, University of Forestry Published house, Sofia, 1995.

Perisić M., V. Radojević, P.S. Uskoković, D. Stojanović, B. Jokić and R. Aleksić, Wood-thermoplastic composites based on industrial waste and virgin high density polyethylene (HDPE), Materials and Manufacturing Processes, 24: 1207-1213, 2009.

Stefany P. M., D. Garcia, J. Lopez, A. Jimenez, *Journal of Thermal Anal. Calorimetry*, 81, (2005), 315.

Stenseng M., Jensen A., Dam –Johansen K., Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2001 (58), 765-780.

White, J. L., D. D. Ghoi. Polyolefins: Processing, Structure Development and Properties, Hanser Gardner Publications, 2004.