

УДК 678.027.3;678.742.2;678.046.5

Д.С. Криволапов ^{а, б}, К.М. Сухий ^а, П.І. Баштаник ^а, А.О. Третяков ^а, В.О. Безрукавий ^б

ВПЛИВ ЗОЛЬНОГО ПИЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ ДЕРЕВИННО-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б ТОВ «НВП Сервіс комплект», м. Дніпро, Україна

Здійснено дослідження впливу зольного пилу на експлуатаційні, технологічні та фізико-механічні властивості композитів на основі вторинного поліетилену високої густини, наповненого деревинним борошном. Показано, що при заміщенні у композиті кальциту зольним пилом покращуються експлуатаційні та технологічні властивості матеріалу: зменшуються водопоглинання, коефіцієнт лінійного термічного розширення та технологічна усадка. При використанні зольного пилу як наповнювача також спостерігається збільшення міцності при вигині композиту на 9% (від 51,3 МПа при відсутності зольного пилу) до 55,8 МПа (при відсутності кальциту), але ударна в'язкість за Шарпі на зразках з надрізом зменшується більше, ніж у 2 рази (від 11,9 кДж/м² до 5,1 кДж/м², відповідно).

Ключові слова: деревинно-полімерний композит, зольний пил, поліетилен високої густини, технологічна усадка, фізико-механічні властивості.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-83-88

Вступ

Деревинно-полімерний композит (ДПК) — це матеріал, який поєднує в собі властивості натуральної деревини (вироби можна пиляти, стругати, фрезерувати, кріпити звичайними шурупами тощо) і термопласту (відходи ДПК можна повторно переробляти у вироби, що знижує екологічне навантаження на довкілля). Завдяки своїй високій водостійкості, стійкості до дії ультрафіолету, міцності при різних видах навантаження та іншим експлуатаційним властивостям, цей матеріал здобув популярність при виготовленні терас, парканів, декоративних огорож та інших будівельно-оздоблювальних споруд [1,2].

Деревинно-полімерний композит складається з полімерної матриці (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид) [3], органічного наповнювача (деревинного борошна або волокон) [4] і різноманітних добавок (мінеральних наповнювачів, стабілізаторів, барвників, компатибілізаторів тощо) [5,6]. Однією із важливих задач при складанні та вдосконаленні рецептур композитів є вибір добавок. Вплив добавок на компо-

зит може бути різноманітним: підвищується продуктивність обладнання при переробленні, покращуються взаємодія між полімером і наповнювачем, стійкість до УФ випромінювання, зовнішній вигляд виробів, а також виробам надаються спеціальні експлуатаційні та технологічні властивості [7–9].

Актуальною проблемою різноманітних технологій є застосування вторинної сировини [10]. Використовуючи вторинні полімери, які наповнені побічними продуктами різноманітних галузей виробництва, можна одержувати нові композити із задалегідь заданими властивостями. Одним із таких побічних продуктів є зольний пил, що утворюється в результаті спалення твердого палива на теплових електростанціях, після чого він уловлюється електрофільтрами і в сухому стані за допомогою пневмотранспорту надходить у силос-накопичувач [11]. Зольний пил складає значну частину відходів теплових енергокомплексів, які працюють на твердому енергетичному паливі. У більшості випадків цей побічний продукт знаходить подальше застосування у вироб-

© Д.С. Криволапов, К.М. Сухий, П.І. Баштаник, А.О. Третяков, В.О. Безрукавий, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ництві бетону, доріг, домішок до цементу, гіпсових блоків тощо [12]. Але, незважаючи на багаторічні науково-дослідні роботи з утилізації зольно-шлакових матеріалів, рівень їх використання залишається надзвичайно низьким.

Метою даної роботи є дослідження впливу зольного пилу у якості наповнювача деревинно-полімерного композиту на основі вторинного поліетилену високої густини та дубового борошна на технологічні, фізико-механічні та експлуатаційні властивості ДПК.

Методика експерименту

Як об'єкт дослідження у даній роботі був використаний композит на основі поліетилену високої густини із наступним складом [13]:

- вторинний поліетилен високої густини – 30 мас.%;
- деревинне борошно марки М 200 – 54 мас.%;
- кальцит – 11 мас.%;
- стеаринова кислота – 1,25 мас.%;
- поліетилен із вмістом 1–6% прищепленого малеїнового ангідриду – 0,85 мас.%;
- поліетиленовий віск (із температурою краплепадіння 105°C) – 1,1 мас.%;
- УФ стабілізатор та барвники – інше.

Фізико-механічні властивості використаного вторинного поліетилену високої густини наведено в таблиці.

Фізико-механічні властивості використаного вторинного поліетилену низького тиску

Показник	Значення
Температура розм'якшення за Віка, °C	130
Густина, кг/м ³	956
Показник текучості розплаву, г/10 хв	1,0
Текучість за завиткою, мм	370
Межа течії при розтязі, МПа	22,3
Відносне видовження при розриві, %	570
Ударна в'язкість за Шарпі (на зразках без надрізу), кДж/м ²	зразки не руйнуються
Міцність при вигині, МПа	50

Для оцінювання впливу зольного пилу на властивості композиту виконували часткову заміну кальциту на зольний пил у таких пропорціях: зразок № 0 – кальцит 11 мас.%, зола 0 мас.%; зразок № 1 – кальцит 8,25 мас.%, зола 2,75 мас.%; зразок № 2 – кальцит 5,5 мас.%, зола 5,5 мас.%; зразок № 3 – кальцит 2,75 мас.%, зола 8,25 мас.%; зразок № 4 – кальцит 0 мас.%, зола 11 мас.%.

Використаний у даному дослідженні зольний пил походить із Придніпровської ТЕС і має наступний склад: SiO₂ 47–56 мас.%;

Al₂O₃ 18–25 мас.%; Fe₂O₃+FeO 14–20 мас.%; CaO 2–4 мас.%; K₂O 1,2–3,2 мас.%; TiO₂ 0,8–1,3 мас.%; MgO 1,0–1,6 мас.%; Na₂O 0,2–0,6 мас.%; домішки – інше.

При виготовленні деревинно-полімерного композиційного матеріалу підготовлені, висушені та зважені компоненти завантажувались у лопатевий змішувач (sky win swehl 600/1200), де змішувались при обертах лопатей 800 об./хв до температури 100°C для гарантованого видалення залишкової вологи протягом 40–60 хв. Далі суміш подавалась у двошнековий гранулятор (sky win swmsz-3), де відбувалася гомогенізація композиційного матеріалу при температурі від 160 до 200°C та обертах шнеків 250–350 об./хв. Композиційний матеріал, одержаний у вигляді гранул, далі був перероблений методом екструзії у терасну дошку, з якої вирізалися зразки для досліджень.

Механічні випробування зразків, технологічні та експлуатаційні властивості визначались стандартними методиками досліджень та випробування пластмас. Статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програмного пакета «Excel» методами регресивно-кореляційного аналізу. Вимірювання властивостей кожного із зразків повторювалось по п'ять разів, довірчий інтервал отриманих значень складає 0,95.

Результати та обговорення

Важливим показником якості деревинно-полімерного композиту є густина, оскільки вона у значній мірою визначає тривалість експлуатації цих матеріалів. Неможливо одержати виріб із ДПК без певної пористості, адже волога у деревинному борошні, розклад полімеру та екстрактів деревини під час переробки призводить до утворення легких речовин. Пори, зазвичай, відкриті та об'єднуються у ланцюги порожнин, в які проникає волога та кисень повітря, що призводить до окиснення матеріалу зсередини та погіршення його фізико-механічних властивостей [14]. Вплив вмісту зольного пилу на густину деревинно-полімерного композиту показано на рис. 1.

Аналізуючи дані рис. 1, можна констатувати, що при збільшенні вмісту зольного пилу у композиті зростає густина матеріалу від 1234 кг/м³ до 1294 кг/м³. Це пояснюється, поперше, тим, що зольний пил має вищу, у порівнянні з кальцитом, густину, а по-друге, тим, що частинки зольного пилу мають менший розмір, ніж частинки кальциту і, таким чином, композиційний матеріал, наповнений зольним пилом, має у своїй структурі менше порожнин.

Одними з найінформативніших характе-

ристик фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів є ударна в'язкість за Шарпі та міцність при вигині. Вплив вмісту зольного пилу на міцність при вигині та ударну в'язкість за Шарпі показано на рис. 2 та рис. 3, відповідно.

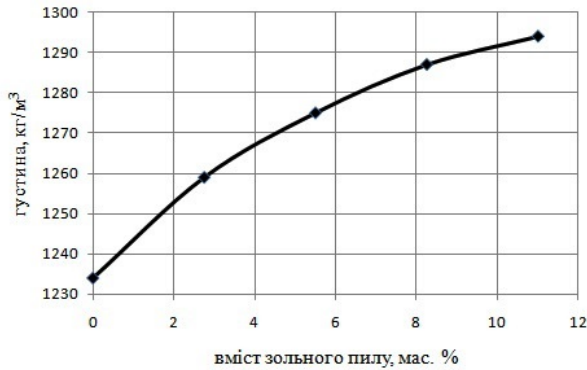


Рис. 1. Залежність густини композиту від вмісту зольного пилу

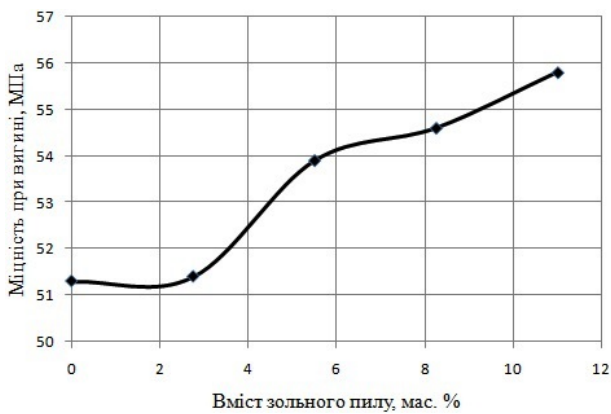


Рис. 2. Залежність міцності при вигині композиту від вмісту зольного пилу

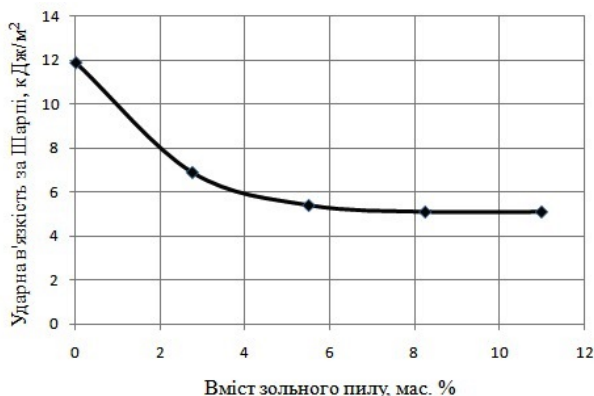


Рис. 3. Залежність ударної в'язкості за Шарпі (на зразках з надрізом) композиту від вмісту зольного пилу

Аналізуючи дані рис. 2 і 3, можна стверджувати, що при заміщенні кальциту у композиті зольним пилом відбувається зростання міцності при вигині від 51,3 МПа (при відсутності зольного пилу) до 55,8 МПа (при відсутності кальциту) (на 9%) та різке зниження ударної в'язкості за Шарпі (на зразках з надрізом) від 11,9 кДж/м² до 5,1 кДж/м² (більше, ніж у 2 рази). Зростання міцності при вигині можна пояснити наповненням частками зольного пилу внутрішніх порожнин у композиційному матеріалі, що підтверджує зростання густини [14]. Зниження ударної в'язкості за Шарпі вказує на недостатній адгезійний зв'язок на межі розподілу фаз «полімер–зольний пил».

Водопоглинання – важлива характеристика деревинно-полімерного композиту, яка суттєво впливає на фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалу. Залежність водопоглинання композиту від вмісту зольного пилу показано на рис. 4.

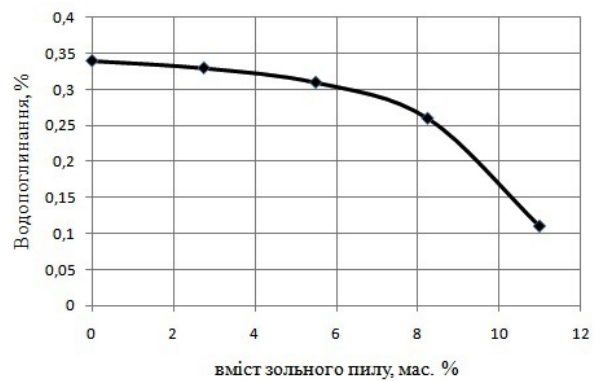


Рис. 4. Залежність водопоглинання композиту від вмісту зольного пилу

З даних рис. 4 випливає, що при заміщенні кальциту зольним пилом у деревинно-полімерному композиті водопоглинання зменшується від 0,34% (при відсутності зольного пилу) до 0,11% (при відсутності кальциту), при цьому, найбільше зниження цього показника спостерігається при досить невеликому вмісту кальциту. Таку тенденцію можна пояснити, по-перше, зменшенням мікропор у композиті із збільшенням вмісту зольного пилу, про що свідчить зростання густини [14], а, по-друге, заміщенням негідрофобізованого кальциту гідрофобним зольним пилом.

Однією з найважливіших технологічних характеристик полімерного композиційного матеріалу є технологічна усадка – зменшення розмірів виробу у порівнянні із відповідними розмірами формуючого інструменту при охолодженні виро-

бу до температури навколишнього середовища. У роботі був досліджений вплив вмісту зольного пилу на технологічну усадку композиту (рис. 5).

Аналізуючи дані рис. 5, можна зробити висновок, що заміщення кальциту зольним пилом у деревинно-полімерному композиті значно зменшує технологічну усадку від 0,55% (при відсутності зольного пилу) до 0,17% (при повному заміщенні кальциту зольним пилом). Така поведінка пояснюється, насамперед, збільшенням густини композиційного матеріалу, що приводить до зменшення переорієнтованості та рекристалізації макромолекул полімера в процесі охолодження екструдату.

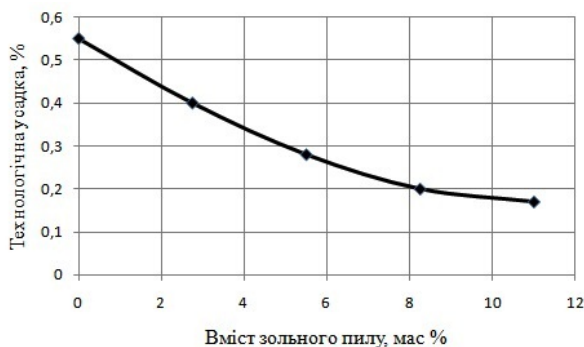


Рис. 5. Залежність технологічної усадки композиту від вмісту зольного пилу

На відміну від технологічної усадки, яка є незворотнім процесом та результатом переробки-лення, розширення-стиснення є зворотнім процесом та залежить від температури експлуатації виробів із деревинно-полімерних композитів: чим вище температура, тим більше розширення, а чим нижча температура, тим більше стиснення. Коефіцієнт лінійного розширення-стиснення (k) може розраховуватись за наступною формулою: $k = \Delta L / (L \cdot \Delta T)$, де ΔL – це розширення або стиснення матеріалу в температурному інтервалі ΔT , L – вихідний розмір матеріалу на початку температурного інтервалу. Залежність лінійного коефіцієнту термічного розширення від вмісту у композиті зольного пилу зображено на рис. 6.

Як можна побачити з даних рис. 6, при збільшенні вмісту зольного пилу у композиті коефіцієнт лінійного термічного розширення зменшується від $4,9 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ до $2,35 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ (на 50%). Таку зміну властивостей також можна пояснити збільшенням густини композиту та зменшенням кількості внутрішніх порожнин в об'ємі матеріалу [14].

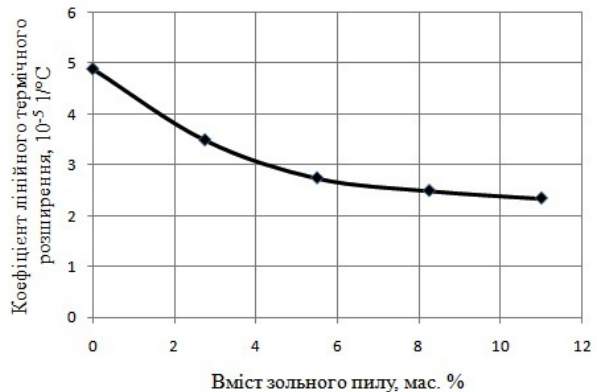


Рис. 6. Залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення композиту від вмісту зольного пилу

Висновки

За результатами проведених досліджень з впливу зольного пилу на властивості деревинно-полімерного композиту на основі вторинного поліетилену високої густини встановлено:

- використання зольного пилу у деревинно-полімерних композитах значно знижує технологічну усадку, водопоглинання та коефіцієнт лінійного термічного розширення, що дає змогу використовувати дані композити для одержання виробів, які мають більш точні розміри в умовах великого розбігу температур експлуатації та вологості;

- заміщення кальциту зольним пилом у композиті призводить до збільшення міцності при вигині на 9%, але ударна в'язкість за Шарпі (на зразках з надрізом) зменшується більш ніж у 2 рази;

- оскільки зольний пил є відходом енергетичної галузі, то використання його як наповнювача у деревинно-полімерних композитах дає змогу знизити собівартість виробів з них і позитивно впливає на екологію навколишнього середовища.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из древесно-полимерных композитов // Деловой журн. по деревообработке. – 2008. – № 4. – С.88-94.
2. Umpleby J.D. Material choice for wood-plastic composites // Proceedings of the International Conference on Wood-Plastic Composites – a Sustainable Future. – Vienna, Austria, 2002. – p. 84-91.
3. Клецов А.А. Древесно-полимерные композиты / пер. с англ. А. Чмеля. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.

4. *Спиглазов А.В.* Влияние размеров древесных частиц и степени наполнения на текучесть композиций с полипропиленом // Пласт. массы. – 2004. – № 12. – С.50-52.

5. *Clemons C.* Elastomer modified polypropylene-polyethylene blends as matrices for wood flour-plastic composites // *Compos. Part A*. – 2010. – Vol.41. – P.1559-1569.

6. *Properties* of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide / Sukhyu K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A., Sukhyu M.K., Huang Y., Kochergin Yu., Hryhorenko T. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2021. – No. 4. – P.118-125.

7. *Влияние* наполнителей и технологических добавок на реологические свойства древесно – полимерных композитов / Файзуллин И.З., Имамутдинов И.В., Хамидов В.Я., Мусин И.Н., Вольфсон С.И. // *Вестн. Казанского технол. ун-та*. – 2013. – № 10. – С.148-150.

8. *Sukhyu K.M., Belyanovskaya E.A.* Polymer-inorganic nanostructured composites based on amorphous silica, layered silicates, and polyionenes. – San Fransisco: IGI-Global, 2023. – 304 p.

9. *Synthesis* and testing of additives of plant origin / Tertyshna O.V., Zamikula K.O., Polishchuk V.V., Sukhyu K.M. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2022. – No. 3. – P.83-91.

10. *Drozdzhin V.S., Danilin L.D., Pikulin I.V.* Functional materials on the basis of cenospheres // *Proc. of the 2005 World of Coal Ash Conf.* – Lexington, Kentucky, USA. – 2005. – P.117-118.

11. *Герасимова Н.П.* Зола уноса как сырье для производства бетонных блоков при решении экологической проблемы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ // *Вестн. ИрГТУ*. – 2016. – № 6(113). – С.122-127.

12. *Дослідження* впливу стеаринової кислоти на властивості деревинно-полімерних композитів / Криволапов Д.С., Сухий К.М., Баштаник П.І., Третьяков А.О., Безрукавий В.О. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2023. – № 5. – С.50-54.

13. *Activation* energies of polymer degradation. In: Wyruch G, editor / Ding S., Ling M.T.K., Khare A., Woo L. // *Plastics Design Library, Weathering of Plastics*. – William Andrew Publishing, 1999. – P.169-175.

Надійшла до редакції 03.03.2024

INFLUENCE OF FLY ASH ON THE PROPERTIES OF WOOD-POLYMER COMPOSITES

D.S. Kryvolapov^{a, b}, *K.M. Sukhyu*^a, *P.I. Bashtanyk*^a, *A.O. Tretyakov*^a, *V.A. Bezrukavy*^b

^a *Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

^b *NVP Service Komplekt LLC, Dnipro, Ukraine*

* *e-mail: dmipro706@gmail.com*

This study reports the influence of fly ash on the operational, technological, and physical-mechanical properties of composites based on secondary high-density polyethylene filled with wood flour. It is shown that when calcite is replaced by fly ash in the composite, the operational and technological properties of the material are improved: water absorption, coefficient of linear thermal expansion and technological shrinkage are reduced. When using fly ash as a filler, there is also an increase in the flexural strength of the composite by 9% (from 51.3 MPa in the absence of fly ash to 55.8 MPa in the absence of calcite), but the Charpy impact toughness of samples with cut is decreased by more than 2 times (from 11.9 kJ/m² to 5.1 kJ/m², respectively).

Keywords: wood-polymer composite; fly ash; high-density polyethylene; technological shrinkage; physical and mechanical properties.

REFERENCES

1. Abushenko AV, Voskoboynykov IV, Kondratyuk VA. Production of products from wood-polymer composites. *Bus J Wood Processing*. 2008; 4: 88-94. (in Russian).
2. Umpleby JD. Material choice for wood-plastic composites. In: *Proceedings of the International Conference on Wood-Plastic Composites – a Sustainable Future*. Vienna, Austria; 2002. p. 84-91.
3. Klesov AA. *Wood-plastic composites*. St. Petersburg: Scientific Foundations and Technologies; 2010. 736 p. (in Russian).
4. Spyglazov AV. Vliyanie razmerov drevesnykh chastits i stepeni napolneniya na tekuchest' kompozitsii s polipropilenom [Influence of the sizes of wood particles and the degree of filling on the fluidity of compositions with polypropylene]. *Plastic Masses*. 2004; (12): 50-52. (in Russian).
5. Clemons C. Elastomer modified polypropylene-polyethylene blends as matrices for wood flour-plastic composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2010; 41: 1559-1569. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.002.
6. Sukhyu KM, Belyanovskaya EA, Nosova A, Sukhyu MK, Huang Y, Kochergin Yu, Hryhorenko T. Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (4): 118-125. doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-118-125.
7. Faizullin IZ, Imamutdinov IV, Khamidov VYa, Musin IN, Wolfson SI. Vliyanie napolnitelei i tekhnologicheskikh dobavok na reologicheskie svoistva derevesno-polimernykh kompozitov [Influence of fillers and technological additives on the rheological properties of wood-polymer composites]. *Bull Kazan Technol Univ*. 2013; 16(10): 148-150. (in Russian).

8. Sukhyy KM, Belyanovskaya EA. *Polymer-inorganic nanostructured composites based on amorphous silica, layered silicates, and polyionenes*. San Francisco: IGI Global; 2023. 304 p. doi: 10.4018/978-1-7998-9728-6.

9. Tertyshna OV, Zamikula KO, Polishchuk VV, Sukhyy KM. Synthesis and testing of additives of plant origin. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022; (3): 83-91. doi: 10.32434/0321-4095-2022-142-3-83-91.

10. Drozhzhin VS, Danilin LD, Pikulin IV. Functional materials on the basis of cenospheres. In: *Proceedings of the 2005 World of Coal Ash Conference*. Lexington, Kentucky, USA; 2005. p. 117-118.

11. Gerasimova NP. Fly ash as a raw material for the production of concrete blocks when solving the environmental problem of the utilization of ash and slag waste of the CHP. *Bull IrSTU*. 2016; 6(113): 122-127.

12. Kryvolapov DS, Sukhyy KM, Bashtanyk PI, Tretyakov AO, Bezrukavy VA. Influence of stearic acid on the properties of wood-polymer composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (5): 50-54. doi: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-50-54.

13. Ding S, Ling MTK, Khare A, Woo L. Activation energies of polymer degradation. In: Wypych G, editor. In: *Plastics Design Library, Weathering of Plastics*. William Andrew Publishing; 1999. p. 169-175. doi: 10.1016/B978-188420775-4.50019-2.