

УДК 691.115:674.817-41

**ИСКУССТВЕННОЕ И ЕСТЕСТВЕННОЕ СТАРЕНИЕ
ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА**

**AN ARTIFICIAL AND NATURAL AGING
OF WOOD- FIBER COMPOSITE**

С.А. МАМОНТОВ, В.П. ЯРЦЕВ, П.В. МОНАСТЫРЕВ
S.A. MAMONTOV, V.P. YARTSEV, P.V. MONASTYREV

(Тамбовский государственный технический университет)
(Tambov State Technical University)
E-mail: kardinal61@mail.ru

В статье описывается проблема, связанная с недостаточной изученностью старения древесноволокнистых композитов, что создает погрешности при прогнозировании их гарантированных сроков службы и приводит к преждевременной потере работоспособности изделий. Представлены результаты исследования влияния ускоренного и естественного старения на физико-механические свойства ДВП. С позиции термофлуктуационной теории прочности рассмотрен механизм разрушения композита, и изучено влияние факторов старения на него. Определена величина термофлуктуационных констант, характеризующих строение ДВП, подверженного старению, и позволяющих прогнозировать долговечность древесного композита с учетом старения.

The article describes the problem, associated with insufficient knowledge of the aging wood-fiber composites. It creates errors in the prediction of their guaranteed service lives and leads to premature loss of operability of the products. It presents results of investigation of influence of accelerated and natural ageing on physical-mechanical properties of fiberboard. In paper the fracture mechanism of composites and the influence of aging factors on it are considered from the position of the thermal fluctuation theories of strength. The value of the thermal fluctuation constants, which characterize the structure of fiberboard after aging, is defined. It allows to predict the durability of wood-fiber composite with account of aging.

Ключевые слова: древесноволокнистый композит, искусственное и естественное старение, синхронный термический анализ, прочность, долговечность.

Keywords: wood-fiber composite, artificial and natural aging, simultaneous thermal analysis, strength, durability.

Древесноволокнистые плиты, как и другие древесные композиты на полимерном связующем, нашли широкое применение в ограждающих и несущих конструкциях. Эксплуатационные свойства плит определяются свойствами полимерной матрицы, древесного наполнителя и их адгезионным взаимодействием, которое обеспечивается связями различной природы. Прочные химические связи образуются в результате химических реакций между активными функциональными группами древесины и полимера. Физические связи образуются при заполнении пор наполнителя расплавленным полимером и его последующем затвердевании, а также при механическом зацеплении древесных волокон между собой [1].

Подверженность полимерной смолы старению, которое в процессе эксплуатации в результате совокупности физико-химических превращений нарушает адгезионное взаимодействие между основными компонентами, может привести к преждевременной потере работоспособности всего изделия [2]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных древесным композитам, вопросам их старения не

было уделено достаточного внимания. Отсутствие результатов таких исследований порождает ошибки при прогнозировании гарантированных сроков службы древесных композитов и затрудняет выбор рациональной области их применения.

В связи с этим возникла необходимость в исследовании влияния искусственного (ускоренного) и естественного старения на физико-механические свойства древесных композитов. В качестве объектов исследования были взяты твердые древесноволокнистые плиты (ДВП) марки Т-С.

Анализ накопленных к настоящему времени экспериментальных данных позволил выделить наиболее агрессивные для полимерных композитных материалов виды воздействий, к которым относят температуру и световую радиацию, особенно ее УФ-часть [2]. Поэтому в качестве основных факторов ускоренного старения приняты УФ-облучение, создаваемое лампой ДРТ1000, повышенная температура (60, 80 и 100°C), создаваемая в установке для теплового старения, и естественное старение в условиях умеренного климата под воздействием солнечного света.

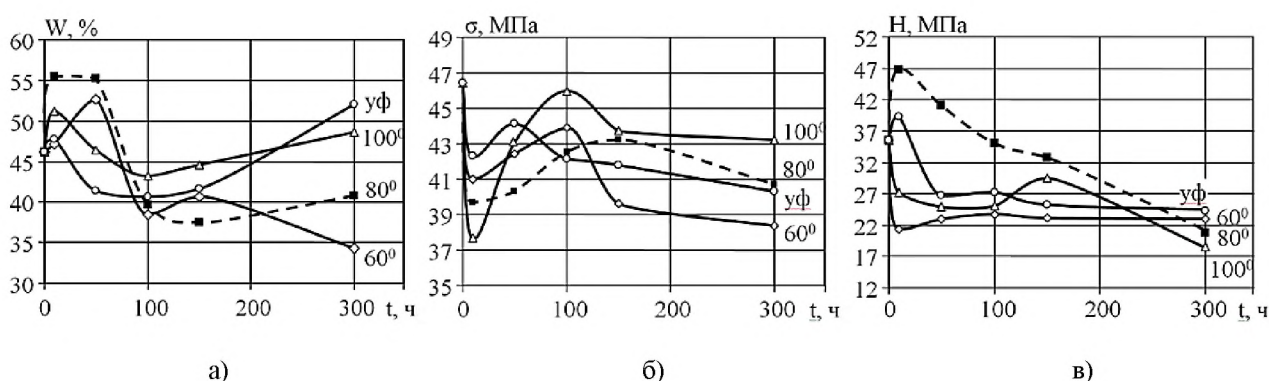


Рис. 1

На рис. 1 представлены результаты исследования влияния теплового старения и УФ-облучения на физико-механические

свойства ДВП: а) – водопоглощение W ; б) – прочность при поперечном изгибе σ ; в) – твердость H .

Исследование влияния ускоренного старения на физические свойства композита обнаружило снижение его плотности в среднем на 6% под действием теплового старения, что связано с испарением свободной и гигроскопической влаги. При этом наблюдается увеличение пористости, что подтверждается ростом водопоглощения W и набухания на начальных этапах теплового старения. Воздействие повышенной температуры более 150 ч вызывает доотверждение полимерной смолы и уплотнение стенок древесного наполнителя, в результате чего водопоглощение W и набухание композита снижаются. УФ-облучение в течение 300 ч оказывает слабое воздействие на изменение физических и гидрофи-

зических свойств, поскольку затрагивает тонкие поверхностные слои.

Нарушение структуры под действием факторов старения не может не сказаться на изменении механических свойств исследуемого композита. Увеличение пористости на начальных этапах теплового старения снижает прочность σ ДВП на 10%. Образование новых связей в композите в результате дополнительного структурирования полимерной смолы практически полностью восстанавливает прочность σ после 100...150 ч теплового старения. Однако после 300 ч действия факторов она снова снижается на 15% в результате термо- и фотоокислительной деструкции. Твердость H композитов также снижается после 300 ч действия факторов старения на 15%.

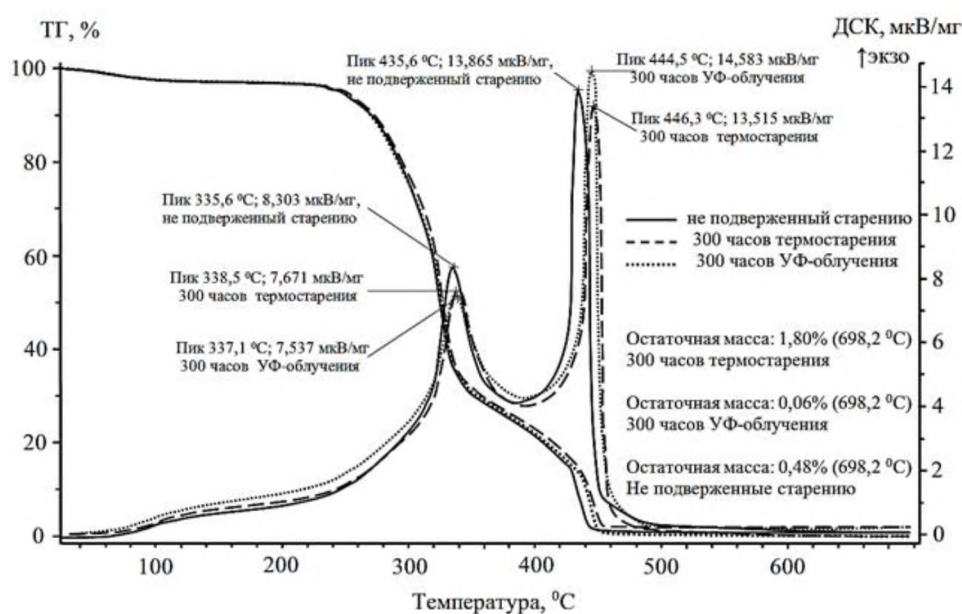


Рис. 2

Для оценки степени развития процессов деструкции было проведено исследование состаренного ДВП методом синхронного термического анализа. Термоаналитические ТГ и ДСК кривые образцов ДВП, подверженных УФ-облучению и тепловому старению в течение 300 ч, представлены на рис. 2.

Термический анализ выявил две основные стадии разложения. На первой в интервале температур 260...340°C происходит

термическая деструкция целлюлозы – основного компонента древесного волокна. Реакции разложения сопровождаются выделением большого количества теплоты, что подтверждает экзотермический пик, и образованием основной массы газообразных продуктов. При этом потеря массы на ТГ- кривых составляет в среднем 70 %. В температурном интервале 200...500°C также происходит термическое разложение лигнина, входящего в состав древесного наполнителя [3].

Вторая стадия термического разложения образцов ДВП находится в интервале температур 430...460°C. Потеря массы составляет около 26%, а на ДСК-кривых располагается второй экзотермический пик. Значительная величина экзотермического эффекта свидетельствует о разрушении более прочных связей синтетических термостойких полимеров [3].

Критерием устойчивости материала к действию факторов старения может высту-

пать энергия активации термоокислительной деструкции E_d , кДж/мольК, значения которой представлены в табл. 1. Длительное действие повышенной температуры и УФ-облучения снижает параметр E_d на первой стадии в среднем на 14%, что объясняется разрушением структурных связей в древесном наполнителе. Наблюдаемый на второй стадии рост энергии активации E_d свидетельствует о частичной сшивке макромолекул полимерной матрицы [3].

Таблица 1

Вид воздействия		Первая стадия 260...340°C	Вторая стадия 430...460°C
Без воздействия		116	105
УФ-облучение	300 ч	99,3	109
Тепловое старение	300 ч	100,2	110,6

Важной задачей является установление процессов, протекающих при реальной эксплуатации древесных композитов. С этой целью было проведено естественное старение древесных плит в условиях умеренного климата. При этом отслеживали изменение прочности композита. В результате совместного действия переменной температуры, влажности и солнечной радиации прочность плит снизилась в среднем на 6%, что вызвано протекающими реакциями термоокислительной, фотоокислительной и

гидролитической деструкции. При естественном старении реакции деструкции инициируются УФ-частью солнечного света, а температура и влажность оказывают каталитическое действие на них.

Для прогнозирования изменения прочности при естественном старении по результатам ускоренного (лабораторного) старения в табл. 2 приведено сопоставление времени их воздействия на прочность древесного композита.

Таблица 2

Уровень остаточной прочности	Продолжительность старения, ч				
	ускоренного лабораторного				естественного
	тепловое старение при температуре, °C			УФ-облучение	
	60	80	100		
0,94	120	100	60	50	2160 (3 мес)

Протекающие под действием факторов старения физико-химические превращения оказывают влияние на долговечность древесных композитов, рассматриваемую в данном исследовании с позиций термофлуктуационной теории разрушения твердого тела [4], [5]. На рис. 3 представлена зависимость времени до разрушения (долговечность) l_{gt} от напряжения σ при поперечном изгибе ДВП, не подверженного старению. Наличие в материале недоотвержденного связующего и структурных связей промежуточной величины подтверждается

видом зависимости, представляющей собой параллельные прямые.

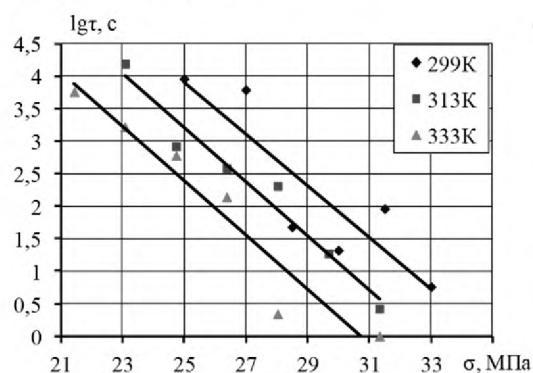


Рис. 3

Структурные изменения, протекающие в композите при его старении, меняют вид зависимостей долговечности lgt от напряжения σ при поперечном изгибе, представленных на рис. 4. Испарение влаги и релаксация внутренних напряжений после 10 ч теплового старения несколько упорядочивают структуру композита, о чем свидетельствует "прямой пучок" на рис. 4-а. Параллельные прямые на рис. 4-б говорят о нарушении контакта "связующее-наполнитель" и образовании связей промежуточной

величины в результате доотверждения смолы после 120 ч прогрева.

УФ-облучение в течение 10 ч затрагивает только поверхностный слой ДВП, не вызывая серьезных изменений его внутренней структуры, поэтому вид зависимости на рис. 4-в такой же, как и на рис. 4-а. После 300 ч увеличивается глубина проникания УФ-облучения в композит, в результате чего растет число дефектов в его структуре. Поэтому на рис. 4-г термоактивационные закономерности образуют "прямой пучок".

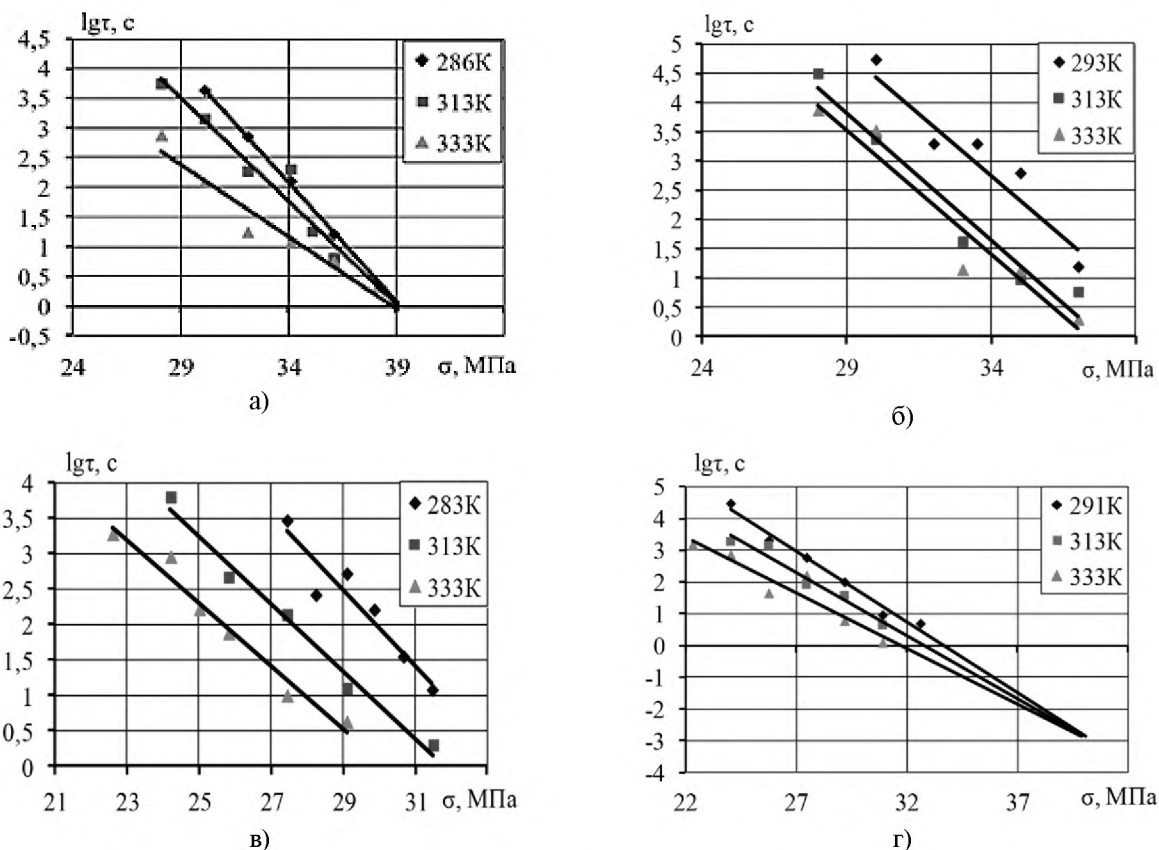


Рис. 4

Процессы старения сказываются на величине термофлуктуационных констант, характеризующих строение твердого тела. В табл. 3 представлены значения констант

для ДВП, подверженных тепловому старению (ТС) и УФ-облучению (УФ) разной продолжительности.

Таблица 3

Вид и время воздействия	$\tau_m(\tau_m^*), c$	$T_m(T_m^*), K$	$U_0(U_0^*), кДж/моль$	$\gamma(\gamma^*), кДж/(моль \cdot МПа)$	τ^*, c	$U, кДж/моль$	$\beta, 1/МПа$
ТС	0 ч	-	-	-	$10^{-1,17}$	88,74	0,411
	10 ч	$10^{-0,21}$	461	238,7	6,01	-	-
	120 ч	-	-	-	$10^{5,77}$	64,18	0,426
УФ	10 ч	-	-	-	$10^{-1,25}$	101,14	0,485
	100 ч	-	-	-	$10^{-1,07}$	104,5	0,493
	300 ч	$10^{-3,15}$	721,4	171,63	4,21	-	-

Рост числа дефектов и перенапряженных связей в структуре композита с увеличением продолжительности теплового старения увеличивает значения структурно - механической константы β . Рост констант τ_m и U говорит о доотверждении связующего и переходе процесса разрушения в процесс деформирования, что связано с ростом пластических свойств наполнителя. Такое изменение констант увеличивает долговечность l_{gt} ДВП после 120 ч в 1,3 раза, однако наблюдается большая величина прогиба, что недопустимо при эксплуатации.

Фотоокислительная деструкция в течение 300 ч уменьшает величину минимальной долговечности τ_m и увеличивает значения структурно - механической константы γ , что говорит об уменьшении размеров кинетических единиц, участвующих в разрыве связей. Дополнительное структурирование полимерной смолы и повышение прочности древесного наполнителя под действием УФ-облучения повышает величину энергии активации U_0 . В результате после 300 ч облучения долговечность l_{gt} ДВП снижается на 10%.

ВЫВОДЫ

1. Исследование стойкости ДВП к действию искусственного старения обнаружило нарушение адгезионного взаимодействия между древесным наполнителем и полимерным связующим, в результате которого снижаются его механические свойства и долговечность.

2. Естественное старение в условиях умеренного климата в результате совокупности физико-химических превращений снижает механические свойства композита. Установленное соответствие между продолжительностями искусственного и есте-

ственного старения позволяет прогнозировать изменение механических свойств композита по результатам ускоренных лабораторных режимов испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб.: СПбЛТА, 1999.
2. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982.
3. Вайтулевич Е.А., Бабкина О.В., Светличный В.А. Термический анализ органических полимерных материалов и композитов. – Томск: Томский государственный университет, 2011.
4. Ярцев В.П., Киселева О.А., Сашин М.А. Прогнозирование прочностной и деформационной работоспособности древесины и древесных композитов // Вестник Тамбовского гос. технич. ун-та. – 2006. Т.12. № 1. С. 145...153.
5. Ерофеев А.В., Ярцев В.П. Влияние атмосферных воздействий на прочность декоративных плит // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2014, № 1 (50). С.114...118.

REFERENCES

1. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaja A.V. Himija drevesiny i sinteticheskikh polimerov. – SPb.: SPbLTA, 1999.
2. Pavlov N.N. Starenie plastmass v estestvennyh i iskusstvennyh uslovijah. – M.: Himija, 1982.
3. Vajtulevich E.A., Babkina O.V., Svetlichnyj V.A. Termicheskij analiz organicheskikh polimernyh materialov i kompozitov. – Tomsk: Tomskij gosudarstvennyj universitet, 2011.
4. Jarcev V.P., Kiseleva O.A., Sashin M.A. Prognozirovanie prochnostnoj i deformacionnoj rabotosposobnosti drevesiny i drevesnyh kompozitov // Vestnik Tambovskogo gos. tehnic. un-ta. – 2006. T.12. № 1. S. 145...153.
5. Erofeev A.V., Jarcev V.P. Vlijanie atmosferyh vozdejstvij na prochnost' dekorativnyh plit // Voprosy sovremennoj nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo. – 2014, № 1 (50). S.114...118.

Рекомендована кафедрой конструкции зданий и сооружений. Поступила 01.06.16.