

Л. Ю. Дубовская, ассистент; Л. М. Шостак, мл. науч. сотрудник, НИЛ ФХМИ НАН Беларуси

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ И МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

In the article the results of the thermal analysis of composite materials on the basis of offcuts of woodworking in the form of sawdust (soft waste) and the modified liquid glass are presented. The estimation of the influence of the binding (astringent) on components of wood is given, the measure of stability of the received polymers (materials) to thermal-oxidative breakdown is fixed.

**Введение.** Стружка и опилки, которые являются отходами деревообрабатывающих производств, чаще всего отправляются в топку ближайшей котельной, послужив, таким образом, общегосударственной задаче перехода на использование местных источников энергии. Хотя существует и более рациональное применение древесным отходам – в качестве сырья для производства древесных плитных материалов. Из всех древесных отходов опилки отличаются массовостью выхода, однородностью по форме и размерам. Они как бы являются специально подготовленным полуфабрикатом для дальнейшего использования. Относительно низкая стоимость древесных отходов, а также непрерывная возобновляемость древесных ресурсов обуславливают повышенный интерес к этим материалам. Изыскание путей и методов рационального использования древесины и отходов ее переработки является важной задачей науки и производства. Одним из путей рационального использования отходов переработки древесины является производство композиционных материалов.

**Основная часть.** На кафедре технологии деревообрабатывающих производств Белорусского государственного технологического университета были разработаны составы древесно-клеевых композиций на основе мягких древесных отходов и модифицированного жидкого стекла: конструкционный, полученный методом горячего прессования в полочных прессах, и теплоизоляционный, полученный без прессования в формах при комнатной температуре

Для оценки воздействия вяжущего на компоненты древесины применяли дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) и термогравиметрический (ТГ) анализы с использованием поверенного прибора METTLER TOLEDO (Швейцария), модуль ТГ-50. Экспериментально получаемая ТГ кривая зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и о составе остатка, если такой имеется [1, 2].

Математическое дифференцирование ТГ кривой (ДТГ кривая) позволило более точно определить температуры начала и конца реакции, а по пику ДТГ кривой – температуру максимальной скорости реакции.

Образцы древесных опилок и композиционных материалов нагревали в программированном режиме в специальных термовесах до высоких температур и графически записывали изменение массы изучаемого вещества в зависимости от температуры и времени нагрева в виде характерной термогравиметрической кривой (ТГ кривая). Исследования проводили при увеличенной (термоокислительная деструкция) и ограниченной подаче воздуха (термическая деструкция) [3, 4]. Навеска образца составляла 6,6–6,7 мг, скорость нагревания – 5°C/мин. ТГ кривые записывали в интервале температур 25–700°C. Обработку результатов эксперимента, заключающуюся в выполнении математического преобразования кривой потери массы ТГ (ДТГ), выполняли в программе STAR, позволяющей произвести расчеты потери массы в зависимости от температуры и времени нагревания. Термический анализ термограмм, полученных при динамическом нагреве образцов при термоокислительной и термической деструкциях, показал наличие ряда тепловых эффектов, указывающих на высокую тепловую активность компонентов древесных опилок и исследуемых композитов.

Дифференцирование ТГ кривых показало, что в интервале температур 20–185°C на кривой ДТГ всех образцов, независимо от вида деструкции, наблюдается незначительная потеря массы, обусловленная испарением физической и химической воды. По достижении температурного интервала 185–385°C во всех образцах начинается стадия активного пиролиза целлюлозы с возрастающей потерей их массы.

Потеря массы древесных опилок в данном интервале температур составляет 68% и 64% для термоокислительной и термической деструкций соответственно, что объясняется более интенсивным горением образцов при наличии доступа большего объема воздуха (рис. 1, 2).

Потеря массы конструкционного материала составляет 45 и 44%, потеря массы теплоизоляционного материала равна 29 и 25% (для термоокислительной и термической деструкций соответственно) (рис. 1, 2).

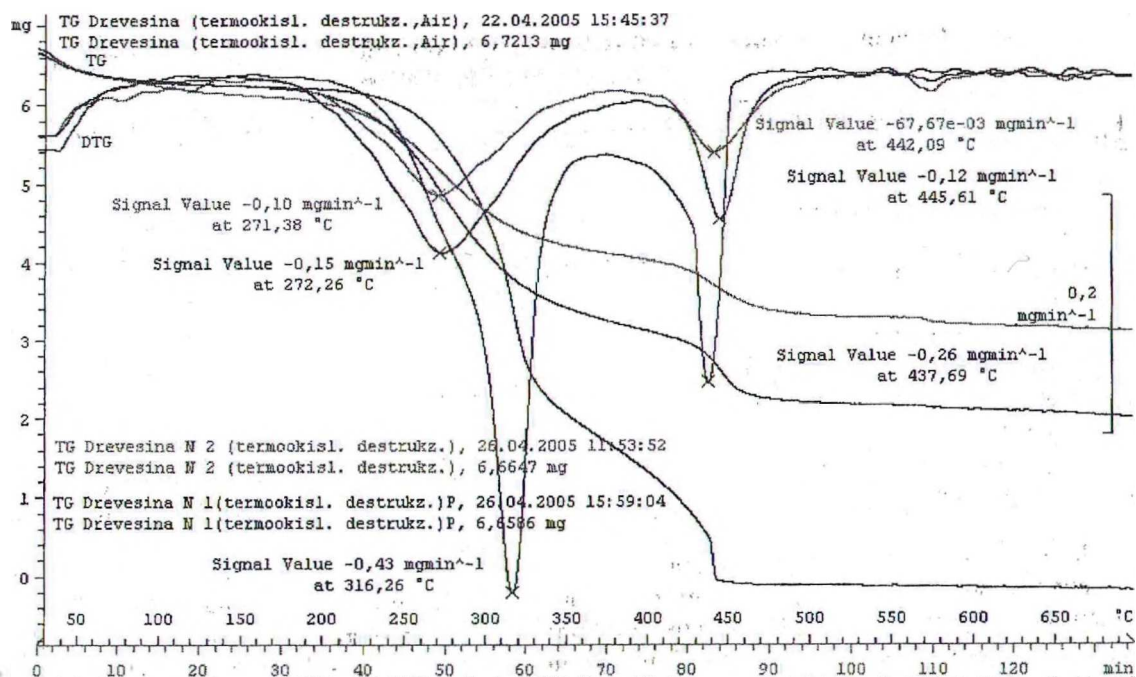


Рис. 1. Термогравиметрические кривые, полученные при термоокислительной деградации METTLER TOLEDO (Швейцария), модуль ТГ-50) TG Drevesina – древесные опилки; TG Drevesina № 1 – конструкционный материал; TG Drevesina № 2 – теплоизоляционный материал

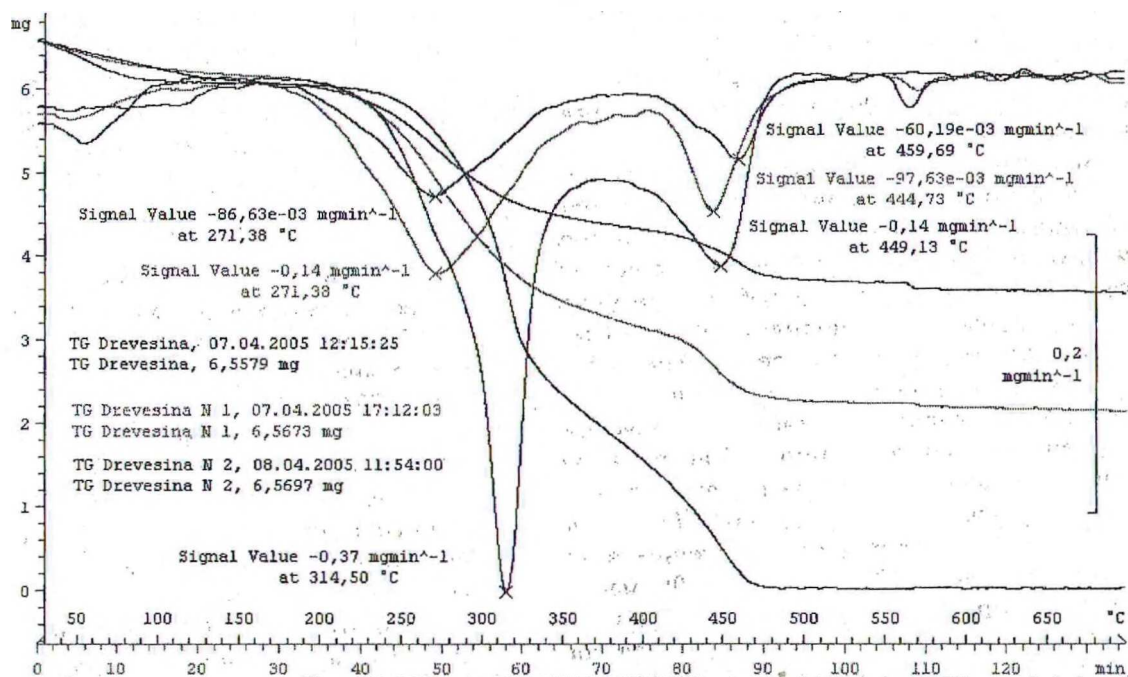


Рис. 2. Термогравиметрические кривые, полученные при термической деградации (METTLER TOLEDO (Швейцария), модуль ТГ-50) TG Drevesina – древесные опилки; TG Drevesina № 1 – конструкционный материал; TG Drevesina № 2 – теплоизоляционный материал

При дальнейшем увеличении температуры до 445°C потеря массы замедляется независимо от вида деградации для всех композитов: 24 и 18% для древесины, 8,4 и 8,5% для конструкционного материала и 5 и 6% для теплоизоляционного материала, что можно объяснить пиролизом лигнина. Суммарная потеря массы древесных опилок по достижении температуры 700°C составляет 99,6% и 99,5% для

термоокислительной и термической деградаций соответственно.

Потеря массы конструкционного материала составляет 67 и 70%, потеря массы теплоизоляционного материала равна 46 и 52%, что позволяет сделать вывод об ингибирующем воздействии вяжущего и продуктов его разложения на процессы деградации компонентов древесины (рис. 1, 2).

**Показатели энергии активации термоокислительной деструкции  
исследуемых образцов**

Наименование образца	$E_d$ , кДж/моль
Древесные опилки деструкция: термоокислительная	106±3,61
термическая	104±3,18
Конструкционный материал деструкция: термоокислительная	91±2,82
термическая	91±2,82
Теплоизоляционный материал деструкция: термоокислительная	85±2,66
термическая	85±2,66

Мерой устойчивости полимера к термоокислительной деструкции является энергия активации. Поэтому чем эффективнее стабилизатор, введенный в полимер, тем выше значение энергии активации.

Расчет энергии активации  $E_d$  основан на математической обработке термогравиметрической кривой ТГ с использованием достаточно точного для полимеров метода двойного логарифмирования Бройдо [4, 5].

Температуру для расчета  $E_d$  определяли по экстремуму на дифференциально-термогравиметрической кривой ДТГ.

Зная потерю массы образца при температуре  $T$ , графически строили линию, в которой  $E_d$  выражалась тангенсом угла наклона логарифмической зависимости потери массы образцов от температуры. Обработку результатов эксперимента выполняли в программе STAR, позволяющей произвести расчеты потери массы в зависимости от температуры и времени нагревания. В таблице приведены полученные расчетом данные. Как показано, значение энергии активации  $E_d$  зависит от содержания вяжущего в образцах. Для теплоизоляционного материала (содержание вяжущего составляет 220 мас. ч. на 100 мас. ч. древесных опилок) значение  $E_d$  примерно на 6 кДж/моль превышает значение  $E_d$  для конструкционного материала (содержание вяжущего составляет 70 мас. ч. на 100 мас. ч. дре-

весных опилок) и на 21 кДж/моль превышает значение  $E_d$  для древесных опилок.

**Выводы.** 1. Расчет энергии активации древесных опилок и композиционных материалов на их основе подтверждает характер изменения тепловых эффектов при термической деструкции композиционных материалов в зависимости от содержания вяжущего.

2. Уменьшение энергии активации при увеличении количества вяжущего в композиционных материалах подтверждает ингибирующее воздействие вяжущего и свидетельствует в пользу уменьшения термической деструкции композитов при увеличении вяжущего.

#### Литература

1. Уэндланд, У. Термические методы анализа: учеб. / У. Уэндланд. – М.: Мир, 1978. – 57 с.
2. Пилоян, О. Г. Введение в теорию термического анализа: учеб. / О. Г. Пилоян. – М.: Наука, 1984. – 254 с.
3. Broido, A.A. Simple // J. Polym / Science – 1969. – Vol. 7, № 3. – P. 1761–1763.
4. Бернштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров: учеб. / В. А. Бернштейн, В. М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
5. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.