

Необходимо отметить, что, хотя разработки включают различные термопластичные композиции на основе вторичных материалов, немногие из этих материалов действительно широко распространены и рентабельны. Более того, их содержание в общей массе композитной смеси имеет тенденцию в некоторой степени быть небольшим, потому что высокое содержание неполимерных компонентов может поставить под удар механические свойства. В результате экологические преимущества, обеспечиваемые этими композициями, ограничены.

Сравнивая вышеупомянутые патентные формулы с данными табл. 3.1, можно видеть, что несмотря на разносторонние исследования в области целлюлозных наполнителей, немногие из них заканчиваются промышленными ДПК материалами, типа террасной доски. По-прежнему имеется два основных целлюлозных наполнителя в промышленных террасных досках — это древесная мука и рисовая шелуха. Отстой бумажного производства, предлагаемый в гранулированной форме (*Biodac*), используется только в одной марке террасной доски, *GeoDeck*. Длинное натуральное волокно, такое как кенаф, является пока слишком дорогим, чтобы использовать его в композитных террасных досках. Несмотря на то, что длинное волокно является не утилизируемым побочным продуктом со стоимостью значительно ниже 10 центов/фунт, оно вряд ли применимо в ДПК. Как правило, стоимость длинного волокна лежит в диапазоне от 25 до 45 центов/фунт, когда в целом композитные материалы обычно стоят приблизительно 25 центов/фунт. Следовательно, для того, чтобы длинное волокно нашло применение в террасных досках из ДПК, его стоимость должна быть снижена, по крайней мере, вдвое, а лучше в 10 раз.

Общие свойства лигноцеллюлозного волокна в качестве наполнителя

Химический состав

Тремя основными компонентами растительных материалов являются целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза. Целлюлоза и гемицеллюлоза — это полисахариды. Целлюлоза — это высоко регулярная структура, кристаллический полимер, состоящий из тысяч радикалов глюкозы, ковалентно соединенных «голова-к-хвосту» (рис. 3.1).

Гемицеллюлозы образуют значительно более короткие разветвленные цепи, состоящие из колец сахарозы из пяти и шести атомов углерода. Эти цепи играют роль аморфных мягких наполнителей, обволакивающие целлюлозные участки. «Гемицеллюлозы» — это собирательный термин для очень многих структур гетерополисахаридов растительного происхождения, образующих стенки растительных клеток вместе с целлюлозой.

Лигнин — это аморфная затвердевшая смола на основе фенолпропана, заполняющая пространство между волокнами полисахарида. Лигнин не только «бетон», но также и разработанная на высоком уровне химическая структура (рис. 3.2).

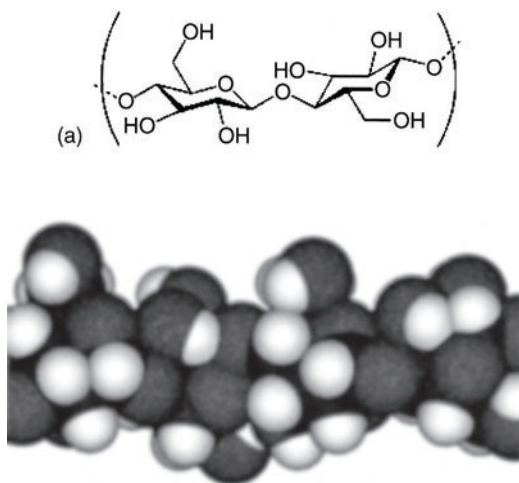


Рис. 3.1. Верхняя структура показывает блок двух молекул глюкозы в целлюлозе, который повторяется тысячи раз для получения более или менее завершенной цепи целлюлозы. Связки этих цепей образуют целлюлозное волокно. Нижняя структура — это трехмерная модель того же блока из двух молекул глюкозы

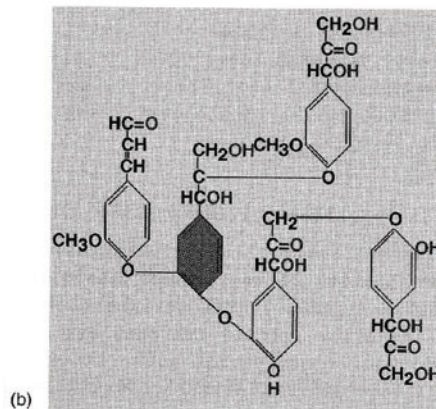
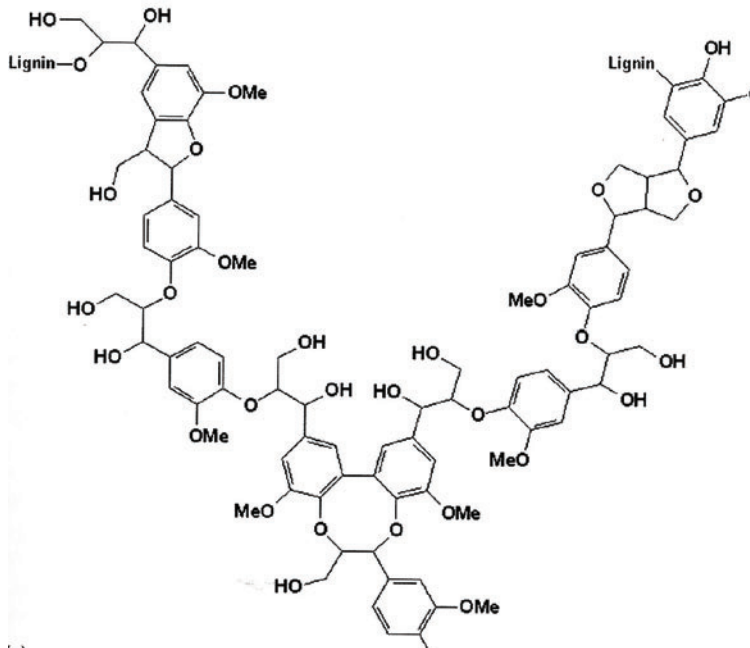
Помимо этих трех основных компонентов, материалы растительного происхождения содержат неструктурные компоненты — экстракты (обычно 4–10%), неорганическую золу (от 0,2 до 0,5% в древесине и до 19% в шелухе риса и некоторых других растительных материалах) и воду. Примерами экстрактов являются терпены, пинены, танины, карбонильные соединения и так далее. Они вносят свой вклад в запах дерева, могут диффундировать к поверхности дерева при сушке и могут влиять на адгезию, а некоторые из них обладают антибактериальными свойствами.

Термин «лигноцеллюлоза», часто используемый для описания растительных материалов, не описывает должным образом ее основные составляющие. Помимо целлюлозы и лигнина, третьим основным компонентом, как показано выше, является гемицеллюлоза или, правильнее, гемицеллюлозы. Множественная форма здесь отражает ряд различных гетерополимерных сахаридов, так называемых матричных растительных полисахаридов. Эти гемицеллюлозы главным образом образуют аморфные трехмерные структуры, окружающие волокна целлюлозы. Гемицеллюлозы включают ксиланы, арабиноксиланы, глюкуронозиланы, глюкоманнаны, галактоманны, ксилотриозаны, и т. д.

Лигноцеллюлоза была, вероятно, выбрана в качестве отдельного термина, потому что она представляет комбинацию структурных компонентов, которые упрочняют клетки растений в древесных материалах.

Лигнин является высокомолекулярным материалом, сшитой, высокоароматической структурой. Лигнин, как полагают, в значительной степени отвечает за прочность и долговечность древесины. Фактически деревья стоят вертикально из-за

того, что лигнин поддерживает их целостность. Кроме того, лигнин значительно уменьшает доступность древесины для целлюлозных микробов. Лигнин может быть определен как остаток после того, как растительный материал гидролизуется сильными кислотами. Лигнин можно рассматривать как одну громадную полимерную молекулу, пронизывающую древесную матрицу. Когда пилят лес, распиливают единственную молекулу лигнина на части. То же относится к гемицеллюлозе и, с некоторой оговоркой, к целлюлозе, которая имеет регулярную структуру, в отличие от лигнина и гемицеллюлозы.



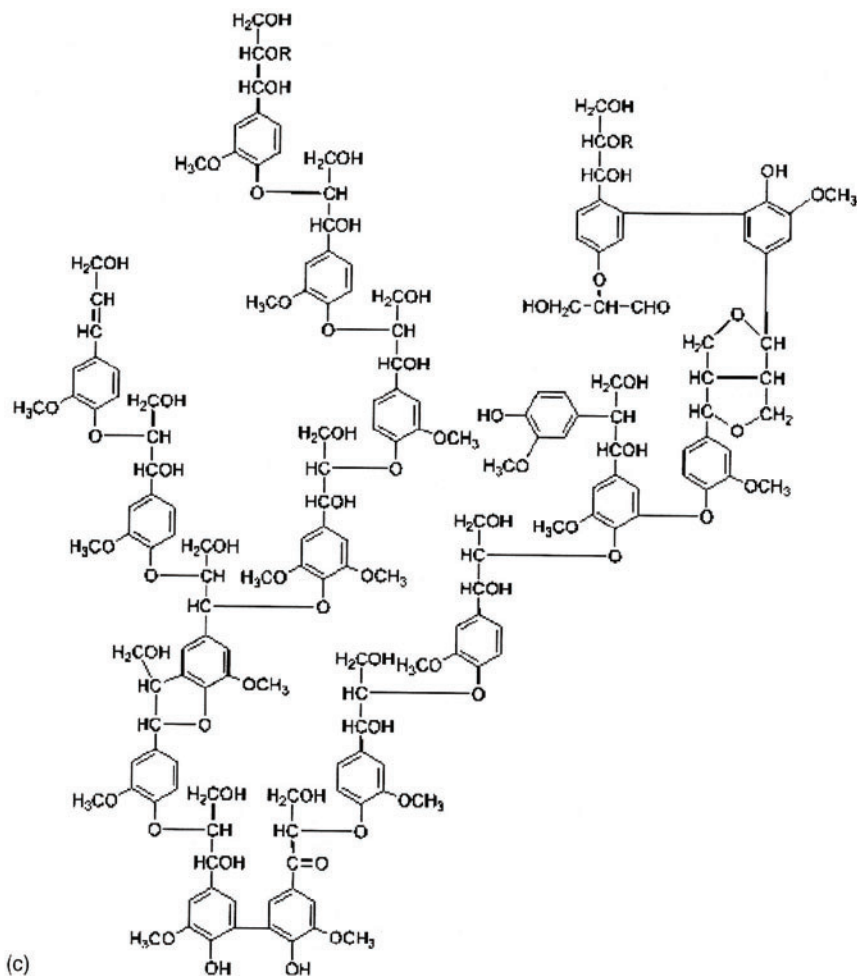


Рис. 3.2. Несколько возможных представлений (из почти бесконечного их числа) структуры лигнина

Обычно растительные материалы, включая древесину, содержат от одной трети до половины целлюлозы, одну треть или менее лигнина, и одну треть или менее гемицеллюлозы по массе. В древесине, например, содержится 40–45% целлюлозы и 25–35% гемицеллюлозы (табл. 3.2). По некоторым данным, осина содержит 18,2% лигнина, клен — 22,5% и ель — 27,6% лигнина, хотя такие точные цифры сомнительны; кроме того, они меняются в зависимости от возраста дерева. Лигнин в значительной степени удаляется из древесины в процессе химической варки целлюлозы; следовательно, отстой бумажного производства обычно содержит только немного лигнина, часто от 1 до 5%.

Как правило, древесина начинает подвергаться некоторой дегидратации при температуре ниже или равной температуре плавления ПЭ, 110–130 °С (230–266 °F). Это сопровождается снижением степени полимеризации всех трех основных компонентов растительных материалов, процесс ускоряется в присутствии влаги. Лигнин начинает термически разлагаться примерно при 150 °С (300 °F), а гемицеллюлоза начинает разлагаться примерно при 160 °С (320 °F). Во всех этих процессах выделяются летучие вещества, которые, в свою очередь, повышают пористость и уменьшают плотность конечного композиционного материала, если не используются вентилируемые (с отводом газа) экструдеры.

Вредное влияние лигнина

Лигнин — фоточувствительный материал, и его деструкция под воздействием УФ света, как полагают, в значительной степени определяет обесцвечивание дерева и материалов из ДПК. Под действием УФ света лигнин становится из материала коричневатого цвета серым.

Таблица 3.2. Типичный химический состав твердой древесины, мягкой древесины и рисовой шелухи

Компонент	Твердая древесина, %	Мягкая древесина, %	Рисовая шелуха, %
Целлюлоза	44 ± 3	42 ± 2	38 ± 8
Гемицеллюлоза	32 ± 5	26 ± 3	25 ± 3
Лигнин	18 ± 4	29 ± 4	14 ± 2
Минералы (кремнезем)	0,2–0,8	0,2–0,8	19

Лигнин обычно делает продукт менее прочным, потому что он легко горит в процессе переработки и выделяет CO₂, приводя к уменьшению плотности продукта, и сильно ускоряет выцветание ДПК после выдержки на улице.

Вредное воздействие гемицеллюлозы: паровой взрыв

Как и лигнин, гемицеллюлозы легко горят в процессе переработки, хотя они выделяют в основном ЛОС, приводя к более низкой плотности ДПК продукта. Однако, это не единственная проблема, связанная с влиянием на гемицеллюлозу высокого давления и температуры. При переработке расплава в экструдере при высоком давлении влага в частицах древесины не кипит, даже при высоких температурах. Например, при 1000 *psi* в экструдере вода кипит только при 546 °F (286 °С). При 2000 *psi* вода кипит при 636 °F (336 °С). Другими словами, при нормальных температурах экструзии при высоком давлении вода является жидкостью и не кипит. Однако когда материал проходит зоны, где давление резко падает, вода внезапно и бурно закипает, образуя пар.

Этот эффект моментальной декомпрессии и крутого кипения по всему объему влажных частиц древесины вызывает так называемый паровой взрыв. Результат этого заключается в том, что многие связи лигнин-гемицеллюлоза разрываются; фрагменты гемицеллюлозы распадаются в воде, захваченные матрицей, и немедленно разлагаются, образуя с большинством их ацелированных остатков уксусную кислоту. При высокой температуре в экструдере даже небольшие количества уксусной кислоты являются очень реакционноспособными, приводя к постепенной коррозии оборудования (см., например, рис. 3.3 и 3.4).

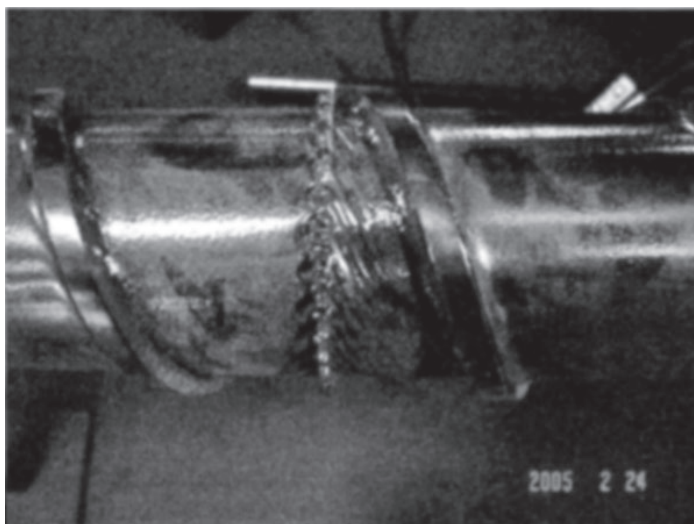


Рис. 3.3. Вид шнека 24:1 в зоне дозирования невентилируемого экструдера. Расплав течет вокруг нижней стороны смесительных элементов, где возникает резкое падение давления. Область между смесительными элементами и винтом подвергается коррозии в результате парового взрыва и образования уксусной кислоты из материала гемицеллюлозы

Коэффициент формы

Коэффициент формы в этом контексте — это отношение длины волокна к толщине волокна. Для древесной муки это отношение составляет часто около 3:1–4:1 (табл. 3.3). Обычно длинные волокна, ориентируемые вдоль потока, дают композиционный материал с повышенными механическими свойствами по сравнению с композиционным материалом, наполненным коротким волокном. Другими словами, более высокий коэффициент формы приводит к лучшим свойствам при изгибе. В результате в ДПК целлюлозное волокно является основным воспринимающим нагрузку компонентом, и чем больше волокон ориентируются вдоль течения, тем выше свойства при изгибе материала.

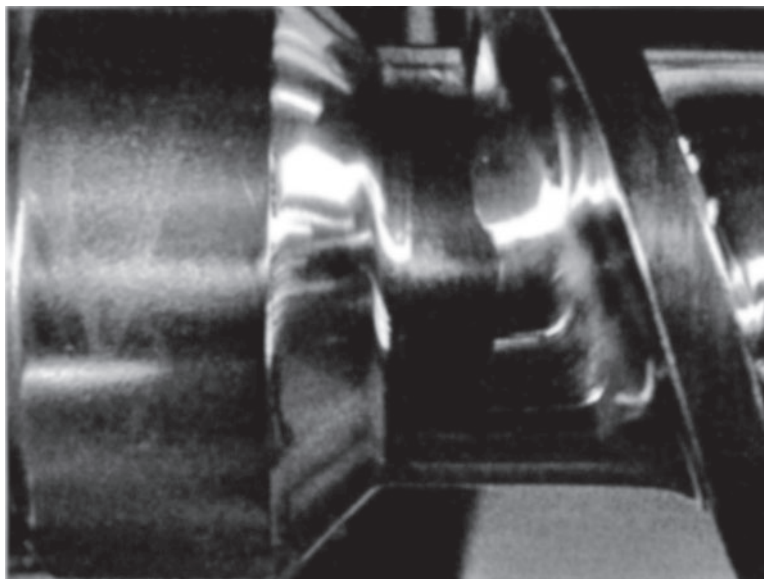


Рис. 3.4. Вид блистера (зона отведения газов) шнека 30:1 вентилируемого экструдера. Показана область большого падения давления между блистером и винтом. Конструкция шнека предназначена для плавления и уплотнения материала, а затем снижения давления до давления ниже атмосферного, где удаляются газы. Падение давления происходит на низовой стороне блистерной части шнека, и хромированное покрытие шнека разрушается из-за коррозии в этой области. Эта область корродирует в результате парового взрыва и образования уксусной кислоты из материала гемицеллюлозы

Таблица 3.3. Коэффициент формы древесного волокна [129]

Интервал размеров частиц	Коэффициент формы	
	Твердая древесина	Мягкая древесина
20 меш (850 мкм = 0,85 мм)	4,6	3,5
40 меш (425 мкм = 0,425 мм)	4,4	3,4
60 меш (250 мкм = 0,25 мм)	4,4	4,2
80 меш (180 мкм = 0,18 мм)	4,2	4,5

Значения коэффициента формы округлены до более реальных значений, чем в первоначальной публикации [129] (где коэффициенты формы приведены с точностью до второго знака после запятой).

Если более конкретно, то некоторые ДПК были получены с использованием древесной муки, полученной из сосны, со средним коэффициентом формы 4,0; из тармариска со средним коэффициентом формы 3,2; и из можжевельника со средним