

ZDRUŽLJIVOST LESA S KOMPOZITOM IZ POLIMETILMETAKRILATA IN ALUMINIJEVEGA HIDROKSIDA

Compatibility of wood with a composite from polymethyl methacrylate and aluminium hydroxide

Matej Vovk^{1*}, Andrej Beličič¹, Milan Šernek²

¹ Kolpa, d.d., Rosalnice 5, 8330 Metlika

² Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana

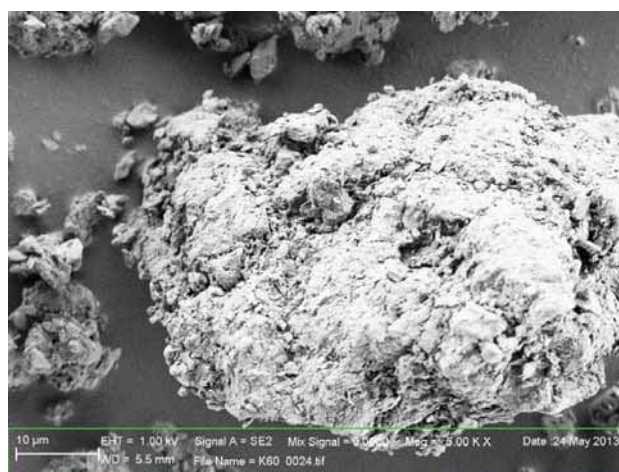
Ključne besede: kompoziti PMMA, KERROCK

Keywords: composites, PMMA, KERROCK

Kompozit iz polimetilmetakrilata (PMMA) in aluminijevega hidroksida (ATH; kompozit PMMA/ATH) je trd kompozitni material, uporaben pri opremljanju notranjih prostorov in kot fasadni element. Sestavljen je iz 40 % PMMA in 60 % ATH, vezni člen med njima pa je silan (oprijemalno sredstvo). Vsebnost PMMA omogoča kompozitu, da je termoformabilen, medtem ko ATH izboljša njegovo trdnost, odpornost proti ognju, reološke lastnosti in zmanjša stroške proizvodnje. Osnove za izdelavo kompozita PMMA/ATH opisujejo že Duggins in sodelavci (1974a; 1974b), v industriji po vsem svetu pa ga proizvajajo v obliki kompozitnih plošč, ki jih je možno obdelovati z običajnimi orodji za obdelavo lesa.

Pri proučevanju porabe materialov za proizvodnjo kompozitnih plošč PMMA/ATH v podjetju Kolpa d.d. (Metlika, Slovenija) so ugotovili, da je bil pri proizvodnji 3 mm debelih plošč delež odpadnega materiala kar 50 % (Kavčič 2010). Zaradi brušenja plošč v tem podjetju na letni ravni nastane približno 500 t – 600 t PMMA/ATH kompozitnih odpadkov v obliki prahu (Slika 1). Glede na dobre lastnosti in visoko dodano vrednost kompozita PMMA/ATH je smiselno, da se takšen odpadni produkt tudi reciklira. S to idejo so se sicer redki raziskovalci že spopadali in prišli do uporabnih rešitev. Nekateri postopki reciklaže kompozita PMMA/ATH, ki so dostopni v literaturi, temeljijo na metodah depolimerizacije, uporabi topil pri povišanih temperaturah ali na postopku pirolize (Kaminsky in sod. 2004). Naštete metode sodijo v tako imenovano kemijsko reciklažo in zahtevajo velik energijski vložek. Druga možnost reciklaže je predelava z dodajanjem smole, oziroma dru-

gega plastomera in predelavo zamreženih polimerov z dodatki razmreževalcev ter ponovnim taljenjem odpadka in preoblikovanjem (Kočevar in Beličič 2009). Takšen kompozitni prah je možno uporabiti tudi kot polnilo za asfalt (Tušar in sod. 2012; Šušteršič in sod. 2013). Iz prakse pa so znani primeri uporabe odpadnega kompozita PMMA/ATH kot polnila v plastomernih materialih, a tovrstni načini reciklaže v literaturi še niso zabeleženi.



Slika 1: Posnetek PMMA/ATH prahu z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

Naša ideja reciklaže odpadnega kompozita PMMA/ATH je združitev slednjega z lesom v nek nov kompozit, podoben ivernim ali vlaknenim ploščam. Pri tem seveda nastopi glavni raziskovalni problem, ki se nahaja v združljivosti teh dveh materialov, saj je les nara-

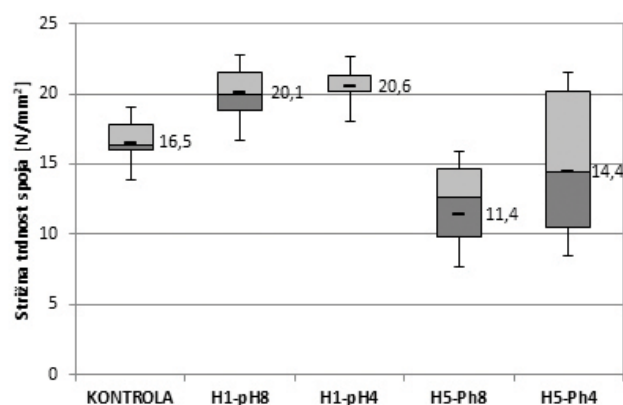
ven, porozen in higroskopen material, medtem ko je kompozit PMMA/ATH sintetičen, neporozen in plastomeren material. Osnovni cilj je torej ugotoviti, kakšna je ta združljivost in jo po možnosti še izboljšati. Zato smo se lotili proučevanja adhezije med lesom in kompozitom PMMA/ATH. Za zagotovitev adhezije med lesom in kompozitom PMMA/ATH je potrebno uporabiti dodatno vezivo oziroma lepilo. Preliminarni preizkusi so pokazali, da je smiselna uporaba določenih lepilnih smol, ki se v lesni industriji uporabljajo pri izdelavi furnirnih vezanih, ivernih in vlaknenih plošč. Tovrstna lepila so torej prilagojena za aplikacijo v kompozitih z lignoceluloznimi materiali, z našimi raziskavami pa želimo ugotoviti, kakšen je lepilni spoj med kompozitom PMMA/ATH in lesom. Želimo vzpostaviti čim boljše fizikalno adhezijo ali celo kemijsko vez med kompozitom PMMA/ATH in lepilom, zato smo se odločili, da uporabimo dodatna oprijemalna sredstva na osnovi tehnologije silanov (Plueddemann 1991), ki so s tem lepilom tudi kompatibilna. Predvidevamo namreč, da na površini kompozita PMMA/ATH obstajajo odprte površine ATH prahu, na katerem se nahajajo proste -OH skupine. Na slednje pa je možno vezati silane s primernimi funkcionalnimi skupinami.

V preliminarnih raziskavah smo iz kompozita PMMA/ATH izdelali lamele (12 mm debele, 120 mm široke in 500 mm dolge), ki smo jih izrezali iz belih plošč (barva 108) proizvajalca Kolpa, d.d., Metlika. Površine plošč kompozita PMMA/ATH smo modificirali z organofunkcionalnim silanom, ki smo ga z etanolom razredčili na 10 % raztopino. Tej smo dodali 3 mole vode na 1 mol silana, s čimer smo omogočili hidrolizo silanov. Iz te osnove smo pripravili dve različni raztopini z različno vrednostjo pH (pH 4 in pH 8), ki smo jo uravnavali z mravljično kislino. Tako pripravljene raztopine smo nato v steklenih čašah mešali z magnetnim mešalom. Po eni uri mešanja smo eno polovico plošče kompozita PMMA/ATH premazali z raztopino, ki je imela pH 4 (oznaka vzorca H1-Ph4), drugo polovico plošče pa smo premazali z raztopino, ki je imela pH 8 (oznaka vzorca H1-pH8). Po petih urah mešanja istih raztopin smo postopek ponovili na drugi plošči kompozita PMMA/ATH (vzorca z oznako H5-pH4 in H5-pH8). Tako pripravljene plošči smo za eno uro postavili v sušilnik na 75 °C, s čimer smo omogočili kondenzacijo silanov. Na ta način je bila izvedena modifikacija površine plošč PMMA/ATH.

Nadalje smo izdelali dvoslojne lepljence iz lesenih lamel in površinsko modificiranih lamel kompozita PMMA/ATH. Uporabili smo radialno usmerjene bukove lamele (5 mm debele, 120 mm široke in 500 mm dolge). Površinsko modificirane lamele kompozita PMMA/ATH smo očistili z etanolom, lesenim lamelam pa smo s skobljanjem tik pred lepljenjem aktivirali površino. Za zagotavljanje adhezije med lamelami smo uporabili 200 g/m² lepila za les. Temu smo tik pred nanosom dodali katalizator in takšno lepilno mešanico nanесли na lamelo kompozita PMMA/ATH ter jo

pokrili z leseno lamelo. Tako sestavljen lepljenec smo vstavili v vročo stiskalnico in stiskali 9 minut pri 135 °C in tlaku 15 barov. Pri enakih pogojih in z enakimi dimenzijami smo izdelali tudi kontrolni lepljenec, pri katerem smo uporabili nemodificirano ploščo kompozita PMMA/ATH. Naslednji dan smo lepljence razžagali po prilagojenem postopku glede na standard SIST-TS CEN/TS 13354:2004 in tako izdelali 17 mm debele, 50 mm široke in 40 mm dolge preizkušance. Slednje smo nato za en teden vstavili v komoro s standardno klimo (20 °C, 65 % relativne zračne vlage). Sledil je preizkus strižne trdnosti lepilnega spoja, ki smo ga izvedli na univerzalnem testirnem stroju Zwick Z100. Cilj te raziskave je bil proučiti vpliv vrednosti pH in časa hidrolize silanov na strižno trdnost lepilnega spoja med kompozitom PMMA/ATH in lesom. Pričakovali smo, da bo strižna trdnost lepilnega spoja značilno različna glede na pH in čas hidrolize silanov.

Strižna trdnost lepilnih spojev kontrolnih preizkušancev je v povprečju znašala 16,5 N/mm², koeficient variacije pa je bil 8,5 % (Slika 2). Takšna strižna trdnost je že ustrezna glede na zahteve standarda (10 N/mm²). Preizkušanci, pri katerih smo ploščo PMMA/ATH mo-



Slika 2: Povprečne vrednosti strižne trdnosti lepilnih spojev z intervali napak.

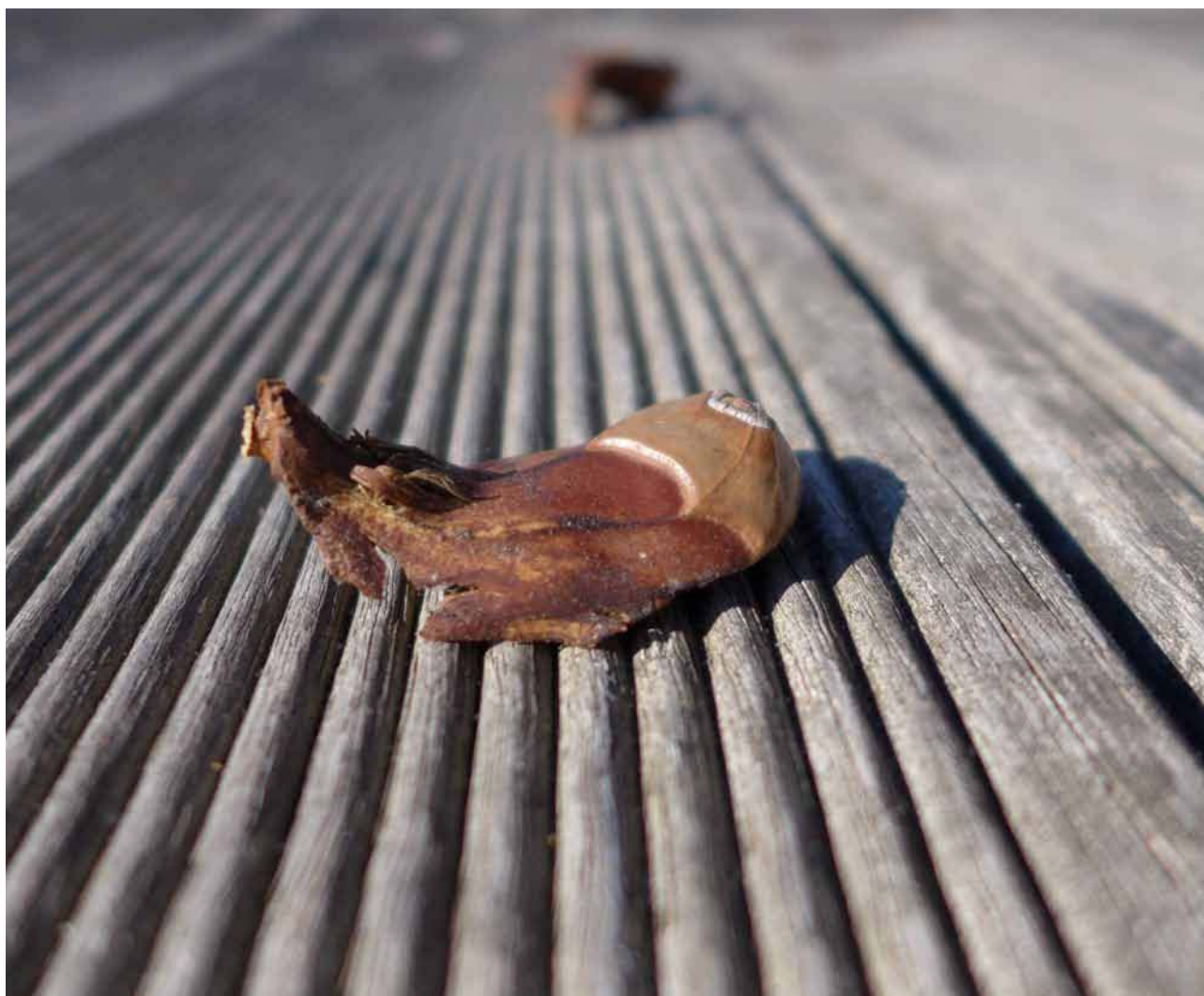
dificirali z raztopino silana, ki smo jo hidrolizirali 1 uro, so dosegali največje vrednosti strižne trdnosti. Ta je znašala 20,1 N/mm² pri raztopini s pH 8 (H1-pH8), oziroma 20,6 N/mm² pri raztopini s pH 4 (H1-pH4). Najmanjše strižne trdnosti so dosegali preizkušanci, pri katerih smo ploščo PMMA/ATH modificirali z raztopino silana, ki smo jo hidrolizirali 5 ur. Strižna trdnost pri teh je bila celo manjša kot pri kontrolnih preizkušancih. Pri lepljencih, modificiranih z raztopino, ki je imela pH 8 (H5-pH8), je strižna trdnost lepilnega spoja znašala 11,4 N/mm², koeficient variacije pa je bil kar 36,2 %. Pri lepljencih, modificiranih z raztopino, ki je imela pH 4 (H5-pH4), pa je bila strižna trdnost 14,5 N/mm², koeficient variacije pa je znašal zelo visokih 42,0 %.

Ugotavljamo, da strižna trdnost lepilnega spoja med lesom in kompozitom PMMA/ATH z uporabo lepila

za les že zadosti zahtevam standarda. Z modifikacijo kompozita PMMA/ATH s silanskim oprijemalnim sredstvom pa lahko to strižno trdnost še povečamo. Največji vpliv na učinkovanje oprijemalnega sredstva ima čas hidrolize, medtem ko vrednost pH raztopine oprijemalnega sredstva nima bistvenega vpliva. Strižna trdnost lepilnega spoja se namreč znižuje z daljšim časom hidrolize oprijemalnega sredstva.

Viri:

- Duggins R. B., Ford C., Miller H. C. 1974 a. Filled polymethyl methacrylate article and a process for its manufacture. United states patent us 3 827 933: 5 str.
- Duggins R. B., Ford C. 1974 b. Use of alumina trihydrate in a polymethyl methacrylate article. United states patent us 3 847 865: 6 str.
- SIST-TS CEN/TS 13354. 2004. Masivne lesne plošče – Kakovost zlepljenosti – Preskusna metoda: 10 str.
- Kaminsky W., Predel M., Sadiki A. 2004. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. Polymer degradation and stability, 85: 1045–1050.
- Kavčič R. 2010. Ekonomska upravičenost zamenjave tehnologije za izdelavo kompozitnih plošč. Diplomsko delo, visokošolski strokovni študij. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 53 str.
- Kočevar G., Beličič A. 2009. Postopek za izdelavo stisnjene plošče iz prahu kompozita polimetilmetakrilata in aluminijevega hidroksida. Patent SI 22995: 10 str.
- Plueddemann E. P. 1991. Silane coupling agents, second edition. New York, Plenum Press: 252 str.
- Šušteršič E., Tušar M., Valant A. Z. 2013. Rheological and mechanical characterization of waste PMMA/ATH modified bitumen. Construction and building materials, 38: 119–125.
- Tušar M., Beličič A., Prešeren M. 2012. Asfalt z dodanim PMMA/ATH: Patent: SI23670A. Ljubljana, Urad republike Slovenije za intelektualno lastnino.



Fotografija po izboru uredništva (avtor: Miha Humar)