

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ

А.В. САВИНОВСКИХ, асп. УГЛТУ⁽¹⁾,

А.В. АРТЕМОВ, доц., УГЛТУ, канд. техн. наук⁽¹⁾,

В.Г. БУРЫНДИН, проф., УГЛТУ, д-р техн. наук⁽¹⁾

savinovskihand@gmail.com, tom-art@ya.ru, vgb@usfeu.ru

⁽¹⁾ Уральский государственный лесотехнический университет

620100, Свердловская область, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

В данной работе изучены закономерности процесса образования древесных пластиков без добавления связующих (ДП-БС) и влияние на него химических модификаторов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве модификаторов использовались: изометилтетрагидрофталевого ангидрида, уротропин, пероксид водорода, активный ил, кавитационный и гидролизный лигнин. Были определены следующие физико-механические свойства полученных пластиков: прочность при изгибе, модуль упругости при изгибе, твердость по Бринеллю, водопоглощение и разбухание за 24 часа. Методом ДСК изучена термокинетика образования ДП-БС в замкнутом пространстве. Полученные кинетические данные показывают, что наблюдается двухступенчатый режим превращения компонентов древесины. Для нахождения оптимальных условий получения ДП-БС проведено математическое планирование эксперимента с использованием плана Бокса-Уилсона типа 2^{4-1} были получены уравнения регрессий и найдены рациональные значения факторов получения ДП-БС. Показано, что путем модификации древесных частиц различными модификаторами можно улучшить эксплуатационные свойства древесных пластиков, которые можно получать из этих пресс-материалов без добавления связующих в закрытых пресс-формах. При этом возможно использование смесей модификаторов. Установлено влияние влажности пресс-материала на процесс образования ДП-БС: чем больше влажность, тем меньше физико-механические свойства, такие как прочность при изгибе, твердость по Бринеллю, модуль упругости при изгибе.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, древесные пластики, модификаторы

Проблема получения древесно-композиционных материалов из отходов растительного происхождения – из древесины (опилки, стружка, лигнин) и сельскохозяйственных отходов (шелуха пшеницы, солома пшеницы, овес и т.д.) с использованием связующих и без них представляет большой интерес у исследователей. В ряде стран существуют производства древесных композиционных материалов с добавлением к древесным отходам термореактивных и термопластичных органических и минеральных связующих.

Материалы на основе некоторых отходов растительного происхождения могут изготавливаться без применения специальных связующих или с небольшой их добавкой. В таких материалах частицы древесины связываются в результате сближения и переплетения волокон, их когезии и физико-химических связей, возникающих при пьезотермической обработке пресс-массы.

Компонентный состав растительного и древесного сырья одинаков, но отличается по содержанию и химическому строению.

Например, химический состав древесины хвойных пород (% мас.) изменяется в следующих пределах: целлюлоза – (35...50); лигнин – (27...30); гемицеллюлоза – (20...25) [1].

Выполненными ранее работами [2] установлена возможность активации и модификации пресс-сырья для получения древесного пластика без добавления синтетических связующих с высокими технологическими свойствами с помощью активного ила (в виде иловой смеси) и лигнина полученного методом кавитации.

Целью работы является исследование влияния влажности, химических, биоактивных модификаторов на физико-механические свойства древесного пластика без синтетического связующего.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали сосновые опилки фракцией 0,4–0,7 мм с влажностью (8 %, 12 %, 18 %) и химические модификаторы: изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА), гидро-

Кинетические параметры формальной кинетики процесса образования ДП-БС

Kinetic parameters of formal kinetics of WP-WR production process

№ п/п	Показатель	Состав пресс-композиции			
		$W=12\%$	$L=3\%$ $A=4\%$ $W=6\%$	$L=68\%$ $A=2,5\%$ $W=17,9\%$	$A=4\%$ $W=12\%$
Первый этап процесса					
1	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_1, \text{с}^{-1}$	11,2	8,25	12,1	4,7
2	Энергия активации E_1 кДж/моль	147,3	115,2	160,8	88,1
Второй этап процесса					
3	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_2, \text{с}^{-1}$	2,4	9,1	11,7	6
4	Энергия активации E_2 кДж/моль	115,0	87,9	112,6	82,0
5	Порядок реакции, n	0,9	1,95	1,8	1,9
6	Коэффициент корреляции, r^2	0,9	0,96	0,9	0,9
L – гидролизный лигнин, %. A – ИМТГФА, %. W – влажность пресс-сырья, %					

лизный лигнин (ГЛ), кавитационный лигнин (КЛ) и активный лигнин (АИ).

Для определения кинетических параметров образования древесного пластика использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы MettlerToledo марки DSC 823e/700 [3].

Измерения проводились в потоке газообразного аргона, обеспечивающий необходимый теплообмен и защиту от конденсации воды и окисления образца по методике, приведенной в работах [4].

КЛ получали при прохождении акустической волны большой интенсивности во время полупериода разрежения (акустическая кавитация).

Активный ил – искусственно выращиваемый биоценоз при аэрации антропогенно загрязненных вод, населенный гелепродуцирующими бактериями гетеротрофами, хемотрофами, простейшими и многоклеточными животными, которые удаляют загрязняющие вещества из сточных вод в результате биосорбции, биохимического окисления и выедания бактерий [5].

Для изучения влияния исходной влажности пресс-материала и его химической модификации на физико-механические свойства, были изготовлены образцы ДП-БС методом горячего прессования в закрытой пресс-форме в виде диска диаметром 90 мм и толщиной 2 мм. Режимы изготовления образцов: давление прессования – 40 МПа, температура прессова-

ния – (165±195)°С, время прессования (10 мин) и охлаждения под давлением (10 мин), время кондиционирования 24 часа. В качестве переменных факторов также используется влажность, количество ИМТГФА, ГЛ и КЛ.

Испытания свойств ДП-БС были проведены в соответствии с [6–9].

Результаты и их обсуждение

С целью установления влияния изучаемых факторов (влажность, количество ИМТГФА и ГЛ) на процесс образования ДП-БС были проведены исследования с использованием метода ДСК.

Снятие ДСК кривых проводили в закрытых тиглях при 3-х скоростях нагрева (5, 10 и 20 К/мин), что позволяет рассчитать кинетические параметры формальной кинетики образования ДП-БС. Для расчета использовали программный продукт фирмы «Netzsch (термокинетика)». Установлено, что наиболее достоверной моделью (коэффициент корреляции более 0,9, табл.1) является модель вида: $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$. При этом первый этап – реакция *n*-го порядка с автокатализом, второй этап – реакция *n*-го порядка.

Из табл.1 видно, что для первого этапа процесса образования пластика наименьшей энергией активации обладает модифицированный пресс-материал, содержащий ИМТГФА с влажностью 12 %, и составляет 88,1 кДж/моль. При введении в пресс-композицию ГЛ приводит к увеличению энергии акти-

вазии, что свидетельствует о невысокой его химической активности. Большое введение ГЛ (68 %) повышает энергию активации в 1,4 раза по сравнению с пресс-композицией, содержащей ИМТГФА.

На втором этапе процесса образования ДП-БС наименьшей энергией активации также обладает пресс-композиция, модифицированная 4 % ИМТГФА, и составляет 82 кДж/моль.

Для нахождения оптимальных условий получения ДП-БС проведено математическое планирование эксперимента с использованием плана Бокса-Уилсона типа 2^{4-1} [10].

Используя полученные результаты получили уравнения регрессии в виде полинома второй степени по каждому определенному свойству ДП-БС с оценкой значимости коэффициентов по критерию Стьюдента и адекватности уравнений по критерию Фишера.

С помощью пакета ППП «MicrosoftExcel» «Поиск решения» были рассчитаны рациональные режимы прессования для получения ДП-БС, исходя из условий получения максимальных прочностных показателей и водостойкости.

Для нахождения рационального режима получения ДП-БС с высокими прочностными свойствами в качестве целевой функции использовалось уравнение твердости, т.к. оно более достоверно по критерию Фишера, чем уравнения прочности при изгибе.

В качестве переменных факторов были выбраны содержание ГЛ (Z_1) – (3...77) % мас., температура прессования (Z_2) – (165...195) °С, содержание ИМТГФА (Z_3) – (1...7) % мас. и

влажность пресс-композиции (Z_4) – (6...18) % мас.

$$y(T) = 2094,682 - 22,7082 \cdot z_2 + 0,01001 \cdot z_1^2 + 0,070731 \cdot z_2^2 + 2,867344 \cdot z_3^2 + 0,528836 \cdot z_4^2 - 0,01464 \cdot z_1 \cdot z_2 + 0,119196 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0,096814 \cdot z_1 \cdot z_4 - 0,20282 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,12712 \cdot z_2 \cdot z_4 + 1,004348 \cdot z_3 \cdot z_4.$$

Кроме того, для получения однозначного решения были введены ограничения как по диапазону изменения изучаемых факторов, так и другим определенным свойствам пластика.

При нахождении рационального режима получения ДП-БС с высокими показателями водостойкости в качестве целевой функции использовалось уравнение водопоглощения.

$$y(B) = 579,66 - 5,164643621 \cdot z_2 + 0,004302 \cdot z_1^2 + 0,015717 \cdot z_2^2 + 0,508606 \cdot z_3^2 + 0,083767 \cdot z_4^2 - 0,00697946 \cdot z_1 \cdot z_2 + 0,058506239 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0,03344138 \cdot z_1 \cdot z_4 - 0,0922069 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,0418828 \cdot z_2 \cdot z_4 + 0,749358107 \cdot z_3 \cdot z_4.$$

Результаты расчета рациональных значений получения ДП-БС приведены в табл.2.

Проведенные расчеты показали, что для изготовления ДП-БС с заданными свойствами требуется различная рецептура (табл. 2) пресс-композиции и условия его получения.

При найденных рациональных значениях были изготовлены образцы и определены их физико-механические свойства (табл. 3).

Исходя из анализа данных поверхностей и решений систем уравнений, используя средства ПП «MicrosoftExcel», подобрали рациональный режим биоактивации древесного пресс-сырья активным илом для получения ДП-БС, исходя из условий получения максимальных прочностных показателей и показателя водостойкости.

В качестве переменных факторов были выбраны содержание КЛ (Z_1) – (3...77) % мас., температура прессования (Z_2) – (165...195) °С, количество ИМТГФА (Z_3) – (1...7) % мас. и влажность пресс-композиции (Z_4) – (6...18) % мас., продолжительность активации (Z_5) – (7...20) сут., расход иловой смеси (Z_6) – (10...20), %.

При нахождении рационального режима получения ДП-БС с использованием активного ила с высокими показателями водостойкости, в

Т а б л и ц а 2

**Рациональные значения факторов
получения ДП-БС**

Rational values of the factors of producing WP-WR

Показатели	Целевая функция	
	Твердость	Водопоглощение
Z_1 , %	3	68
Z_2 , °С	180	195
Z_3 , %	4	2
Z_4 , %	6	17

Т а б л и ц а 3

Расчетные и экспериментальные значения физико-механические свойств ДП-БС при рациональных условиях

The calculated and experimental values of physical and mechanical properties of ДП-БС under rational conditions

Свойство	Прочностные показатели		Показатели водопоглощения	
	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Расчетное значение	Экспериментальное значение
Прочность при изгибе, МПа	14	12	—	-
Модуль упругости, Па	2066	2154	2123	1402
Твердость, МПа	99	42	40	20
Водопоглощение, %	74	59	18	34
Разбухание, %	4,0	5,0	0,5	1,0

Т а б л и ц а 4

Расчетные и экспериментальные значения физико-механические свойств ДП-БС из биоактивированного пресс-сырья при рациональных условиях

The calculated and experimental values of the physical and mechanical properties of the WP-WR bioactivated press materials under rational conditionss

Свойство	Прочностные показатели	
	Расчетное значение	Экспериментальное значение
Прочность при изгибе, МПа	5,2	3,4
Модуль упругости, Па	2275	2154
Твердость, МПа	64	49
Водопоглощение, %	31	73
Разбухание, %	3	3

Т а б л и ц а 5

**Физико-механические свойства
Physical and mechanical properties**

№ п/п	Физико-механические свойства	Влажность			Модификатор, W=12 %			
		8 %	12 %	16 %	4 % -C ₆ H ₁₂ N ₄	1,8 % – H ₂ O ₂	КЛ -15 %	КЛ – 40 %: Расход АИ – 15 %*
1	Модуль упругости при изгибе, мПа	1734	1038	1272	3100,9	1355	1576	2154
2	Прочность при изгибе, мПа	12	8	7	12,8	10,3	9,1	3,4
3	Твердость, мПа	44	29	25	29,8	27,7	15	49
4	Водопоглощение, %	76,5	59,1	65,7	148	121,7	29	73
5	Разбухание, %	7,8	6	5,8	12	7,92	2	3

*– По количеству пресс-сырья

качестве целевой функции использовалось линейное уравнение водопоглощения.

$$y(B)=166,67 + 0,11 \cdot Z_1 - 0,74 \cdot Z_2 - 0,21 \cdot Z_6 - 0,22 \cdot Z_5 + 0,97 \cdot Z_4$$

При найденных рациональных значениях были изготовлены образцы и определены их физико-механические свойства (табл. 4).

В табл. 5 приведены сводные данные ДБ-БС с использованием различных модификаторов.

Показано, что путем модификации древесных частиц уротропином, пероксидом

водорода, кавитационным лигнином можно улучшить эксплуатационные свойства древесных пластиков, которые можно получать из этих пресс-материалов без добавления связующих в закрытых пресс-формах. При этом возможно использование смесей модификаторов.

Таким образом, методом ДСК изучена термокинетика образования ДП-БС в замкнутом пространстве. Полученные кинетические данные показывают, что наблюдается двухступенчатый режим превращения компонентов древесины.

Установлено влияния влажности пресс-материала на процесс образования ДП-БС: чем больше влажность, тем меньше физико-механические свойства, такие как прочность при изгибе, твердость, модуль упругости при изгибе.

Библиографический список

1. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / В.И. Азарова, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Савиновских, А.В. Исследование физико-механических свойств древесно-композиционных материалов без добавления связующих веществ, полученных на основе активированного пресс-сырья. / А.В. Савиновских, З.Ф. Хуснутдинова, А.В. Артемов и др. // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 17. – С. 130–133.
3. Савиновских, А.В. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии / А.В. Савиновских, А.В. Артемов, В.Г. Буриндин

// Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №3. – С. 37–40.

4. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн. – Л.: Химия, 1990. – 254 с.
5. Жмур, Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
6. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – Введ. с 1973-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 12 с.
7. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Метод определения водопоглощения. – Введ. с 1980-12-01. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 7 с.
8. ГОСТ 4670-77. Пластмасса и эбонит. Метод определения твердости вдавливанием шарика. – Введ. с 1993-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 6 с.
9. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств (с изменением №1). – Введ. с 1990-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 7 с.
10. Ахназарова, С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова. – М.: Высшая Школа, 1985. – 327 с.

THE INFLUENCE MODIFIERS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD PLASTIC WITHOUT USING RESIN

Savinovskikh A.V., pg. USFEU ⁽¹⁾; Artyomov A.V., Assoc. Prof. USFEU, Ph.D. (Tech.) ⁽¹⁾; Buryndin V.G., Prof. USFEU, Dr. Sci. (Tech.) ⁽¹⁾

savinovskihand@gmail.com, tom-art@ya.ru, vgb@usfeu.ru

⁽¹⁾Ural State Forest Engineering University, 620100, Ekaterinburg, Russia, Sibirsky tract, 37

In this paper we have studied the process of the formation of wood plastics without using resin (WP-WR) and the chemical modifiers influence on it while using the differential scanning calorimetry (DSC). Isomethyltetrahydrophthalic anhydride, methenamine, hydrogen peroxide, active sludge, cavitation and hydrolysis lignin have been used as chemical modifiers. The following physical and mechanical properties of the plastics: flexural strength, modulus of elasticity, Brinell hardness, water absorption and swelling for 24 hours, have been identified. By differential scanning calorimetry the thermokinetics equation for WP-WR in the closed space has been studied. The resulting kinetic data show that there is a two-step mode of wood components conversion. To find the optimal conditions for obtaining the WP-WR the mathematical planning of an experiment with a plan using Box-Wilson type 241 was carried on; certain regression equations were obtained and the rational values of factors of producing WP-WR were found. It is shown that by modifying wood particles with various modifiers the manufacturers can improve the performance properties of wood plastics which can be produced from these press materials without using resin in closed molds. It is possible to use some mixtures of modifiers. The effect of press-material moisture level on the process of fWP-WR formation was described as follows: the greater moisture level is, the worse physical and mechanical properties such as flexural strength, Brinell hardness and flexural modulus are.

Keywords: differential scanning calorimetry, wood plastics, modifiers.

References

1. Azarov V.I., Burov A.V. *Obolenskay A.V. Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov* [Wood chemistry and synthetic polymers]. St.Petersburg, SPbLTA., 1999, 628 p.
2. Savinovskikh A.V., Artyomov A.V., Buryndin V.G. *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv drevesno-kompozitsionnykh materialov bez dobavleniya svyazuyushchikh veshchestv, poluchennykh na osnove aktivirovannogo press-syr'ya* [Study of physico-mechanical properties of the wood composite material without without using resin obtained by press-activated materials]. Vestnik Kazan Technological University, 2014, no.17; pp 130-133.
3. Savinovskikh A.V., Z. F. Khusnutdinova, Artyomov A.V., O. V. Stoyanov, Buryndin V.G. *Zakonomernosti obrazovaniya drevesnykh plastikov bez dobavleniya svyazuyushchikh s ispol'zovaniem differentsial'noy skaniruyushchey kalorimetrii* [Laws of formation of wood plastics without using resins using differential scanning calorimetry]. Vestnik Kazan Technological University, 2012, no.3; pp 37-40.
4. Berstein V.A. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimi polimerov* [Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers]. Chemistry, Leningrad, 1990. 254 p.
5. Jmour N.S. *Tekhnologicheskie i biokhicheskie protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of waste water treatment on treatment plants with aerotanks]. Moscow, AQUAROS, 2003. – 512 p.
6. GOST 4648-71. *Plastmassy. Metod ispytaniya na staticheskiy izgib* [State Standard 4648-71. Plastic. Test method for static bending]. Moscow, Standartinform Publ., 1992. 12 p. (In Russian)
7. GOST 4650-80. *Plastmassy. Metod opredeleniya vodopogloshcheniya* [State Standard 4650-80. Plastic. Method for determination of water absorption]. Moscow, Standartinform Publ., 1997. 7 p. (In Russian)
8. GOST 4670-77. *Plastmassa i ebonit. Metod opredeleniya tverdosti vdvavlivaniem sharika* [State Standard 4670-77. Plastics and ebonite. Method for determination of hardness indentation of the ball]. Moscow, Standartinform Publ., 1992. 6 p. (In Russian)
9. GOST 10634-88. *Plity drevesnostruzhechnye. Metody opredeleniya fizicheskikh svoystv (s izmeneniyem №1)* [State Standard 10634-88.8. Flake. Methods of determining the physical properties (with change №1)]. Moscow, Standartinform Publ., 1991. 7 p. (In Russian)
10. Ahnazarova S.L. *Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii* [Methods of optimization experiments in chemical technology]. Moscow, 1985, 327 p.