

А. В. Савиновских, В. Г. Буриндин, О. В. Стоянов,
С. С. Ахтямова, Ю. И. Рудневская

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

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, древесные пластики, модификаторы.

Изучены закономерности процесса образования древесных пластиков без добавления связующих и влияние на него химических модификаторов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследовано влияние влажности и химической модификации исходной пресс-композиции на свойства древесного пластика без добавления связующих веществ.

Keywords: differential scanning calorimetry, wood plastics, modifiers.

Process using of wood plastics without using resins and the influence on him of chemical modifiers on the process with the use of differential scanning calorimetry has been studied. Influence of moisture and chemical modification of the original press materials on technological of wood plastics without using resins has been investigated.

Введение

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.

Ранее было рассмотрено влияние функционального состава карбаминоформальдегидной смолы на свойства древесностружечных плит [1].

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) [2].

Целью работы является исследование влияния химических модификаторов на физико-механические свойства древесного пластика без синтетического связующего (ДП-БС)

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали сосновые опилки фракцией 0,4- 0,7 мм с влажностью (8%, 12%, 18%) и химические модификаторы: изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) и гидролизный лигнин (ГЛ).

Для определения кинетических параметров образования древесного пластика использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы Mettler Toledo марки DSC 823e/700.

Измерения проводились в потоке газообразного аргона, обеспечивающий необходимый теплообмен и защиту от конденсации воды и окисления образца по методике, приведенной в работе [3].

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 прессования – (165÷195)⁰С, время прессования (10 мин) и охлаждения под давлением (10 мин), время кондиционирования 24 часа. В качестве переменных факторов также используется влажность, количество ИМТГФА и ГЛ.

Испытания свойств ДП-БС были проведены в соответствии с [4–7].

Результаты и их обсуждение

С целью установления влияния изучаемых факторов (влажности, 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, см. 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.

Таблица 1 – Кинетические параметры процесса образования РП-БС

№ п/ п	Показатель	Свойства РП-БС			
		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 lgA_1, c^{-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					
4	Предэкспоненциальный множитель lgA_2, c^{-1}	2,4	9,1	11,7	6,0
5	Энергия активации $E_2, кДж/моль$	115,0	87,9	112,6	82,0
6	Порядок реакции, n	0,9	1,95	1,8	1,9
7	Коэффициент корреляции, r^2	0,90	0,96	0,90	0,90
L = Лигнин %, H = (Перекись водорода)%, W = влажность, %					

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 активации, 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} [9]. В качестве переменных факторов были выбраны : температура прессования (Z_2) – (165 – 195) $^{\circ}C$, содержание лигнина (Z_1) - (3 – 77) % мас., содержание ИМТГФА (Z_3) – (1 – 7) % масс. и влажность пресс-композиции (Z_4) – (6 – 18) % мас.

В результате выполнения плана проведено 18 опытов. В каждом опыте изготовлено по три диска.

За выходные параметры взяты: плотность (Р, кг/см³), прочность при изгибе (П, МПа), твердость (Т, МПа), модуль упругости при изгибе (Ес,

МПа), водопоглощение (В, %), разбухание (L, %). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Физико-механические свойства РП-БС

№ п/п	Р, кг/см ³	П, МПа	Т, МПа	Ес, МПа	В, %	L, %
1	1068	5,2	61	2,1	31	1,0
2	1162	10,0	87	2,3	48	3,0
3	1133	9,0	62	2,3	46	4,0
4	1099	7,3	65	1,8	55	4,0
5	1096	7,1	53	1,9	45	3,0
6	1023	4,7	42	1,2	42	2,0
7	1108	5,3	36	1,2	41	3,0
8	1084	8,2	86	1,8	80	5,0
9	1064	9,2	31	1,4	54	4,0
10	1035	8,7	34	1,7	38	3,0
11	1104	15,3	40	1,7	52	4,0
12	1073	10,1	28	1,4	35	2,0
13	1140	9,6	37	1,6	45	3,0
14	998	10,4	50	1,6	44	3,0
15	1099	13,4	48	1,7	46	3,0
16	1109	9,1	26	1,5	40	2,0
17	1099	8,5	40	2,0	39	2,0
18	1084	8,3	31	1,7	44	3,0

Используя полученные результаты (см. табл. 2) были получены 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.

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

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

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

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

Результаты расчета рациональных значений получения ДП-БС приведены в табл.3.

Таблица 3 – Рациональные значения факторов получения РП-БС

Показатели	Целевая функция	
	Твердость	Водопоглощение
$Z_1, \%$	3	68
Z_2, C^0	180	195
$Z_3, \%$	4	2
$Z_4, \%$	6	17

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

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

Таблица 4 - Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств РП-БС при рациональных значениях

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

Как видно из табл.4, имеется удовлетворительная сходимость результатов расчета и экспериментальных данных получения ДП-БС.

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

Получены адекватные уравнения регрессии в виде полинома 2-ой степени, позволяющие получать ДП-БС с заданными свойствами. При этом необходимо использовать различный состав исходной пресс-композиции и условия горячего прессования.

Литература

1. Бурындин В.Г., Стоянов О.В., Артёмов А.В., Масленникова Е.В., Рудневская Ю.И. Влияние функционального состава карбамидоформальдегидной смолы на свойства древесностружечных плит. Часть 1. Изменение функционального состава КФС при длительном хранении. Вестник Казанского технол. ун-та.-2014. -№ 6. С. 164-166.
2. В.И.Азаров,А.В. Буров, А.В Оболенская. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
3. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Ленинград, 1990. 254 с.
4. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – Введ. с 1973-01-01. – М: Издательство стандартов, 1992. – 12 с.
5. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Метод определения водопоглощения. – Введ. с 1980-12-01.– М: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 7 с.
6. ГОСТ 4670-77. Пластмасса и эбонит. Метод определения твердости вдавливанием шарика. – Введ. с 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 6 с.
7. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств (с изменением №1). – Введ. с 1990-01-01.– М: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 7 с.
8. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Москва.: Высш. Шк., 1985. - 327с.

© **А. В. Савиновских** – асп. каф. технологии целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский госуд. лесотехнический ун-тет (УГЛТУ), savinovskihand@gmail.com; **В. Г. Бурындин** - д-р техн.наук, проф. той же кафедры, vgb@usfeu.ru; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **С. С. Ахтямова** – канд. пед. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, ahtjamova@rambler.ru; **Ю. И. Рудневская** - студентка УГЛТУ.

© **A. V. Savinovskih** - postgraduate student of the Department of technology of pulp and paper production and processing of polymers. Ural state forestry engineering University, savinovskihand@gmail.com; **V. G. Burindin** - doctor of technical Sciences, Professor, Department of technology of pulp and paper production and processing of polymers. Ural state forestry engineering University, vgb@usfeu.ru; **O. V. Stoyanov** - doctor of technical Sciences, Professor, head of Department of technology of processing of plastics Kazan national research technological University; **S. S. Akhtyamova** –Ph.D.In Education, Associate Professor, Department of technology of processing of polymers and composite material; **Yu. I. Rudnevskaya** – student of the Department of technology of pulp and paper production and processing of polymers. Ural state forestry engineering University.