

А. В. Савиновских, В. Г. Буриндин, О. В. Стоянов,
С. С. Ахтямова, Е. В. Масленникова

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ ПШЕНИЦЫ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ

Ключевые слова: шелуха пшеницы, дифференциальная сканирующая калориметрия, растительные пластики, модификаторы.

Изучен процесс образования растительных пластиков без добавления связующих и влияние на него химических модификаторов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследовано влияние влажности и химической модификации исходного пресс-сырья на свойства растительного пластика без добавления связующих веществ.

Keywords: husk of wheat, differential scanning calorimetry, plant plastics, modifiers.

Process of plant 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 plant 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 научный и практический интерес. Во многих странах существуют производства древесных композиционных материалов с добавлением к древесным отходам термореактивных и термопластичных органических и минеральных связующих.

Компонентный состав растительного и древесного сырья одинаков, но отличается по содержанию и химическому строению. Например, химический состав соломы пшеницы (% мас.): целлюлоза - 48,7; лигнин - 21,4; гемицеллюлоза - 23,2; экстрактивные вещества - 2,6; зола - 4,1 [1].

Ранее было изучено влияние функционального состава карбамидоформальдегидной смолы на свойства древесностружечных плит [2].

Целью данной работы является изучение влияния влажности и химических модификаторов при получении растительных пластиков без добавления связующих (РП-БС) на основе шелухи пшеницы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали шелуху пшеницы фракцией 0,4- 5мм различной влажности (8, 12 и 16%) и химические модификаторы (перекись водорода и гидролизный лигнин).

Для определения кинетических параметров образования растительного пластика использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы MettlerToledo 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 работах [3, 4].

Для изучения влияния исходной влажности пресс-материала и его химической модификации на

физико-механические свойства, были изготовлены образцы РП-БС методом горячего прессования в закрытой пресс-форме в виде диска диаметром 90 мм и толщиной 2 мм. Режимы изготовления образцов: давление прессования - 40МПа, температура прессования $-(170\div190)^{\circ}\text{C}$, время прессования (10 мин) и охлаждения под давлением (10 мин), время кондиционирования 24 часа. В качестве переменных факторов также используется различная влажность, количество перекиси водорода и гидролизного лигнина (ГЛ).

Испытания свойств РП-БС были проведены в соответствии с [5-8].

Результаты и их обсуждение

Предварительно проведено изучение влияния влажности пресс-композиции на физико-механические свойства РП-БС. Результаты приведены в табл.1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства РП-БС при различной влажности пресс-композиции

Физико-механические свойства	Влажность, %		
	8	12	16
Плотность кг/см ³	1111	1049	997
Модуль упругости при изгибе, МПа	1195	1329	1062
Прочность при изгибе, МПа	5,1	5,6	4,9
Твердость, МПа	17	15	16
Число упругости, %	41	38	39
Водопоглощение, %	119	105	97
Разбухание, %	6	5	4

Полученные результаты указывают о влиянии влажности и этот фактор необходимо учитывать при получении РП-БС.

С учетом предварительных исследований и литературных данных были выбраны следующие факторы и диапазоны их варьирования: температура прессования (Z_2)- (165 – 195) $^{\circ}\text{C}$, содержание лигнина (Z_1)- (3 -77) % масс., содержание перекиси водо-

рода (Z_3) – (0,1 – 6,0) % масс., влажность (Z_4) – (6 – 18) % мас.

Для нахождения оптимальных условий получения РП-БС проведено математическое планирование эксперимента с использованием плана Бокса-Уилсона типа 2^{4-1} [9]. В результате выполнения плана проведено 18 опытов. В каждом опыте изготовлено по три диска.

За выходные параметры взяты: плотность (P , кг/см³), прочность при изгибе (Π , МПа), твердость (T , МПа), модуль упругости при изгибе (E_c , МПа), водопоглощение (B , %), разбухание (L , %). Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2 - Физико-механические свойства РП-БС

№ п/п	P, кг/см ³	Π, МПа	T, МПа	E _c , МПа	B, %	L, %
1	1034	1574,5	5,2	17	55	242
2	1008	1240,8	5,4	21	60	283
3	1082	1979,6	10,2	47	65	438
4	1070	1594,4	8,1	24	64	245
5	1000	1374,2	6,1	34	65	380
6	992	1263,8	6,3	17	54	151
7	1070	1586,4	7,9	43	72	513
8	1096	2074,6	11,1	44	66	452
9	1012	1118,1	5	20	53	196
10	1046	1535,6	5,5	28	60	304
11	1094	1814,8	6,4	33	65	370
12	994	1780,4	7,2	19	61	305
13	1039	1778,6	7,2	24	56	218
14	1047	1925,2	8,3	27	61	289
15	1058	1917,6	9,8	32	58	413
16	1027	887	2,9	18	53	164
17	1027	1842,5	4,2	24	59	310
18	1091	1991,1	8,2	24	62	324

Используя полученные результаты (табл.2) были получены уравнения регрессии в виде полинома 2-ой степени по каждому свойству РП-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 РП-БС, исходя из условий получения максимальных показателей прочности и водостойкости.

Для нахождения рациональных значений изучаемых факторов в качестве целевых функций использовали твердость и водопоглощение.

Целевая функция твердость, МПа (max):
 $y(T) = 938,78736 - 9,39038566 * z_2 + 0,00251057 * z_1^2 + 0,02523683 * z_2^2 + 0,5730744 * z_3^2 + 0,12807 * z_4^2 - 0,00130157 * z_1 * z_2 + 0,02734246 * z_1 * z_3 + 0,008561731 * z_1 * z_4 - 0,02405865 * z_2 * z_3 - 0,02480307 * z_2 * z_4 - 0,099950977 * z_3 * z_4$

Целевая функция водопоглощение, % (min):
 $y(B) = 800,848303 - 6,62049207 * z_2 + 0,01718707 * z_1^2 + 0,016498479 * z_2^2 + 0,817385838 * z_3^2 + 0,0018845 * z_4^2 - 0,01024632 * z_1 * z_2 - 0,02934884 * z_1 * z_3 -$

$0,00114908 * z_1 * z_4 - 0,01925459 * z_2 * z_3 - 0,00706395 * z_2 * z_4 - 0,11730258 * z_3 * z_4$.

Дополнительно при проведении оптимизации были сделаны ограничения, как по диапазону изменения факторов, так и по другим свойствам пластика.

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

Таблица 3 – Рациональные значения факторов получения РП-БС

Показатели	Целевая функция	
	Твердость	Водопоглощение
Z1, %	3,0	35,5
Z2, °C	165,3	194,7
Z3, %	0,1	5,0
Z4, %	6,2	16,5
Примечание	Режим 1	Режим 2

Проведенные расчеты показали, что для изготовления РП-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

Показатели	Свойства РП-БС			
	Режим 1		Режим 2	
	Расчётное значение	Экспериментальное значение	Расчётное значение	Экспериментальное значение
Модуль упругости, Па	2104	1915	2104	-
Прочность при изгибе, МПа	14,2	9,7	14,2	-
Твердость, МПа	55,1	34,0	55,1	37,0
Водопоглощение, %	49,1	79,0	49,1	57,0
Разбухание, %	6,1	7,0	1,13	1,00

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

Для сравнительной оценки влияния модификаторов на процесс образования РП-БС был использован метод 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 РП-БС. Для расчета использовали программный продукт фирмы «Netzsch (термокинетика)». Установлено, что наиболее достоверной моделью (коэффициент корреляции более 0,91, см. табл.5) является модель вида: A – 1 → B – 2 → C. При этом первый этап – реакция n-

го порядка с автокатализом, второй этап – реакция n-го порядка.

Таблица 5 – Кинетические параметры процесса образования РП-БС

№ п/ п	Показатель	Свойства РП-БС		
		W= 12%	L = 3% H= 0,1 % W=12%	L = 35% H = 5% W= 12%
Первый этап процесса				
1	Предэкспоненци- альный множи- тель $\lg A_1, \text{с}^{-1}$	6,29	7,55	11,89
2	Энергия актива- ции $E_1, \text{кДж/моль}$	89,5	100,8	140,0
Второй этап процесса				
4	Предэкспоненци- альный множи- тель $\lg A_2, \text{с}^{-1}$	6,84	4,87	---
5	Энергия актива- ции $E_2, \text{кДж/моль}$	102,6	83,1	---
6	Порядок реак- ции, n	1,15	1,16	---
7	Коэффициент корреляции, r^2	0.993	0.987	0.918
L = Лигнин %, H = (Перекись водорода)%, W = влажность, %				

Из табл.5 видно, что для первого этапа процесса образования пластика наименьшей энергией активации обладает немодифицированная пресс-композиция с влажностью 12%, которая составляет 89,5 кДж/моль, а наибольшее у модифицированной пресс-композиции с влажностью 12%, расходом лигнина - 35% и перекиси водорода 5% и равно 140 кДж/моль.

На втором этапе процесса образования пластика наименьшей энергией активации обладает модифицированная композиция перекисью водорода 0,1 % и расходом лигнина 3 %, которая составляет 83 кДж/моль.

Введение гидролизного лигнина в пресс-композицию приводит к увеличению энергии активации, что обусловлено его меньшей химической активностью.

Таким образом, методом ДСК исследован процесс образования РП-БС на основе шелухи пшеницы в герметичной пресс-форме. Полученные кинетические данные показывают, что наблюдается двухступенчатый режим превращения компонентов растительного сырья в пластик.

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

Установлено влияния влажности пресс-композиции на процесс образования РП-БС на основе шелухи пшеницы: чем больше влажность, тем меньше прочностные показатели пластика.

Литература

1. Буриндин 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. Б.Н. Кузнецов, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Е.Ф. Ибрагимов, Н.М. Иванченко. Разработка способа получения пищевых волокон из соломы пшеницы и шелухи овса. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 156-164 (2009)
3. А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Буриндин. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Вестник казанского технологического университета : Т.15. №3;–37-40 с. (2012).
4. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Ленинград, 1990. 254 с.
5. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – Введ. с 1973-01-01. – М: Издательство стандартов, 1992. – 12 с.
6. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Метод определения водопоглощения. – Введ. с 1980-12-01.– М: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 7 с.
7. ГОСТ 4670-77. Пластмасса и эбонит. Метод определения твердости вдавливанием шарика. – Введ. с 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 6 с.
8. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств (с изменением №1). – Введ. с 1990-01-01.– М: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 7 с.
9. 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. Буриндин** - 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; **Е. В. Масленникова** - магистр УГЛТУ.

© **A. V. Savinovskikh** - 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; **E. V. Maslennikova** – the master of Ural state forestry engineering University.