

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 терморезактивных 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 карбамидоформальдегидной 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: изометилтетрагидрофталевоый 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)°С, 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 , 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 4 Предэкспоненциальный множитель lgA_2 , с-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, r2 0,90 0,96 0,90 0,90 L = Лигнин %, Н = (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 24-1[9]. В качестве переменных факторов были выбраны : температура прессования (Z2) - (165 - 195) С0, содержание лигнина (Z1) - (3 - 77) % мас., содержание ИМТГФА (Z3) -(1 - 7) % масс. и влажность пресс-композиции (Z4) - (6 - 18) % мас. 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 (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 P, кг/см3 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. $y(T) = 2094,682 - 22,7082 \cdot z_2 + 0,01001 \cdot z_1^2 + 0,070731 \cdot z_2^2 + 2,867344 \cdot z_3^2 + 0,528836 \cdot z_4^2 - 0,01464 \cdot z_1 \cdot z_2 + 0,119196 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0,096814 \cdot z_1 \cdot z_4 - 0,20282 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,12712 \cdot z_2 \cdot z_4 + 1,004348 \cdot z_3 \cdot z_4$. Кроме того, для получения однозначного решения были введены ограничения как по диапазону изменения изучаемых факторов, так и по другим определенным свойствам пластика. При нахождении рационального режима получения ДП-БС с высокими показателями водостойкости, в качестве целевой функции использовалось уравнение водопоглощения. $y(B) = 579,66 - 5,164643621 \cdot z_2 + 0,004302 \cdot z_1^2 + 0,015717 \cdot z_2^2 + 0,508606 \cdot z_3^2 + 0,083767 \cdot z_4^2 - 0,00697946 \cdot z_1 \cdot z_2 + 0,058506239 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0,03344138 \cdot z_1 \cdot z_4 - 0,0922069 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,0418828 \cdot z_2 \cdot z_4 + 0,749358107 \cdot z_3 \cdot z_4$. Результаты расчета рациональных значений получения ДП-БС приведены в табл.3. Таблица 3 - Рациональные значения факторов получения РП-БС

Показатели	Целевая функция	Твердость	Водопоглощение	Z1, %	Z2, C0	Z3, %	Z4, %
3	68	180	195	4	2	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	Прочность при изгибе, МПа
14	12	-	-	-	-	-	2066	2154
21	23	1402	99	42	40	20	74	59
18	34	Разбухание, %	4,0	5,0	0,5	1,0	4,0	5,0

Как видно из табл.4, имеется удовлетворительная сходимостъ результатов расчета и экспериментальных данных получения ДП-БС. Таким образом, методом ДСК изучена термокинетика 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.