

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

На правах рукописи

Кривоногов Павел Сергеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ АГРАРНЫХ ОТХОДОВ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор

В.В. Глухих;

доктор технических наук, профессор

В.Г. Бурындин

Екатеринбург 2020

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Информационные исследования	11
1.1 Аналитический обзор информации по теме диссертационной работы	11
1.1.1 Получение и свойства полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей из аграрных отходов	11
1.1.2 Получение и свойства растительных пластиков из аграрных отходов без синтетических связующих.....	19
1.2 Выбор и обоснование направления исследований	26
Глава 2. Методическая часть	29
2.1 Сырьё для получения материалов	29
2.1.1 Растительное сырьё.....	29
2.1.2 Химические вещества	30
2.2 Характеристики лабораторного оборудования	32
2.3. Методики определения содержания химических веществ в шелухе пшеницы и овса	33
2.4 Методики получения лабораторных образцов композиционных материалов с термопластичной полимерных матрицей	34
2.5 Методика получения лабораторных образцов растительных пластиков без синтетического связующего	35
2.5.1 Подготовка пресс-массы.....	35
2.5.2 Изготовление образцов РП.....	35
2.6 Методики определения свойств РПКт и РП.....	36
2.6.1 Методика определение показателя текучести расплава.....	36
2.6.2 Методики определения некоторых физико-механических свойств материалов с помощью испытательной машины 2166 Р-5.....	36

2.6.3 Методики определения физико-механических свойств материалов с помощью прибора Динстат-Дис	36
2.6.4 Методики определения водопоглощения и разбухания материалов в воде.....	36
2.6.5 Методика определения твёрдости и числа упругости материалов по Бринеллю.....	36
Глава 3. Определение характеристик лигноцеллюлозных аграрных отходов, использованных для получения новых материалов	37
3.1 Определение химического состава аграрных отходов	37
3.3 Определение термической устойчивости шелухи пшеницы и овса.....	42
Глава 4. Получение и свойства композиционных материалов с наполнителями из лигноцеллюлозных аграрных отходов и термопластичной полимерной матрицей	45
4.1 Получение и свойства композитов с полиэтиленовой матрицей и наполнителем из измельчённой шелухи пшеницы.....	47
4.2 Получение и свойства композитов с полиэтиленовой матрицей и измельчённой шелухой овса	58
4.3 Выбор и проверка в промышленных условиях технологии получения изделий из РПКт с мукой шелухи пшеницы и овса.....	62
4.3.1 Опытнo-промышленная проверка технологии получения экструзией декинга из РПКт с мукой шелухи овса	66
Глава 5. Получение и свойства растительных пластиков из лигноцеллюлозных аграрных отходов.....	73
5.1 Кинетический анализ	73
5.2 Получение и свойства древесных и растительных пластиков без связующего.....	97
Глава 6. Эколого-экономическая оценка производства и применения новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов из муки шелухи пшеницы и овса.....	106
Заключение.....	114
Список литературы	116
Приложение А_(справочное)_Акт ООО «СкринЕк»	126
Приложение Б_(справочное)_Исходные данные кинетических исследований стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса РП-БС.....	127

Приложение В (справочное) Исходные данные кинетических исследований стадии формирования РП-БС	128
Приложение Г (справочное) Исходные данные кинетических исследований стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса РП-БС.....	129
Приложение Д (справочное) Исходные данные кинетических исследований стадии формирования ДП-БС	130

Введение

Актуальность темы исследования. В Стратегии экологической безопасности Российской Федерации, утверждённой Указом Президента России от 19 апреля 2017 г. № 176 [1] отмечается, что внутренними вызовами экологической безопасности являются «...увеличение объема образования отходов производства и потребления при низком уровне их утилизации». Для достижения указанных в Стратегии целей должна быть решена задача «... эффективного использования природных ресурсов, повышение уровня утилизации отходов производства и потребления». Эта задача должна решаться и по таким основным направлениям как «...развитие системы эффективного обращения с отходами производства и потребления, создание индустрии утилизации, в том числе повторного применения, таких отходов; активизация фундаментальных и прикладных научных исследований в области охраны окружающей среды и природопользования, включая экологически чистые технологии».

Одним из видов малоиспользуемых аграрных отходов, не имеющих пищевой ценности, является оболочка семян (зерна) некоторых злаковых культур (шелуха, лузга). Основными промышленными способами утилизации шелухи семян злаковых культур являются сжигание и захоронение на полигонах, что приводит к ухудшению состояния окружающей среды. Эти отходы содержат в своём составе значительные количества целлюлозы и лигнина и могут являться альтернативным ежегодно возобновляемым сырьём, например, для получения целлюлозы и материалов на её основе.

На Урале наиболее распространёнными сельскохозяйственными культурами являются пшеница, рожь, овес. При этом часть растительных аграрных отходов,

образующихся в большом количестве при переработке этих культур, непригодна для использования в животноводческих кормовых смесях. Поэтому возможно использование этих отходов в качестве сырья для производства новых материалов.

Во многих странах проводятся научные исследования по разработке методов и технологий эффективного использования для производства различных продуктов шелухи зерновых культур как возобновляемого сырья. Одним из перспективных направлений таких исследований является применение наполнителей из шелухи зерновых культур в составе полимерных композитов. Большой научный и практический интерес представляют исследования по изучению возможности применения шелухи зерновых культур для динамически развивающегося безотходного производства полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей. Актуальным направлением исследований является получение из лигноцеллюлозных аграрных отходов пластиков без синтетических связующих.

Степень разработанности темы исследования.

Использование разных видов наполнителей растительного происхождения в производстве полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей (РПКт) широко исследуется учёными многих стран, но пока практическое применение нашли только шелуха риса и солома некоторых злаковых культур. В Уральском государственном лесотехническом университете исследования технологий получения и изучение свойств материалов из лигноцеллюлозных аграрных отходов ведутся под руководством А.В. Вураско, В.Г. Бурындина, В.В. Глухих, их учениками Е.И. Симоновой, А.Е. Шкуро, А.В. Артемовым, А.В. Савиновских. Работы по совершенствованию технологий пластиков без связующих и биоразлагаемых ДПКт ведутся в Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева под руководством В.Н. Ермолина и С.Н. Казицина, в Казанском национальном исследовательском технологическом университете под руководством Р.Р. Сафина и Н.Р. Галяветдинова, и др. Малоизученным является получение и свойства РПКт с шелухой пшеницы и овса, а также пластиков из растительного сырья без синтетических связующих (РП).

Цели и задачи работы. Получение из шелухи пшеницы и овса и исследование свойств новых композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и растительных пластиков без синтетических связующих.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- определение технологических свойств шелухи пшеницы и овса, необходимых для организации производства на их основе РПКт и РП;
- проведение исследований и анализ возможности применения шелухи пшеницы и овса для производства изделий из полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и растительных пластиков без синтетических связующих;
- изучение закономерностей влияния состава смесей шелухи пшеницы и овса с полиэтиленами различных марок, технологическими и специальными добавками на процессы получения из них различными методами изделий и их свойства;
- изучение закономерностей формирования структуры и свойств растительных пластиков без синтетических связующих;
- разработка технологий получения изделий из полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы и овса.

Научная новизна исследований:

- рецептуры получения с необходимыми свойствами полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей и изделий, полученных из них различными методами, и растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы и овса;
- закономерности влияния рецептуры компонентов, размеров наполнителей на основе измельчённой шелухи пшеницы и овса на свойства полимерных композиционных материалов с полиэтиленовой матрицей и изделий, полученных из них различными методами;
- закономерности влияния химических активаторов на формирование структуры и свойств растительных пластиков, полученных без синтетических связующих из шелухи пшеницы и овса.

Теоретическая значимость работы состоит в получении:

- закономерностей влияния рецептуры компонентов, размеров наполнителей на основе измельчённой шелухи пшеницы и овса на свойства полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и изделий, полученных из них различными методами;
- закономерностей химических активаторов на формирование структуры и свойств растительных пластиков, полученных без синтетических связующих из шелухи пшеницы и овса.

Практическая значимость работы состоит в:

- экспериментальном подтверждении возможности использования шелухи пшеницы и овса для получения полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и изделий, полученных из них различными методами, и растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы и овса;
- разработке лабораторных методик получения с необходимыми свойствами полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и изделий, полученных из них различными методами, и растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы и овса;
- разработке и опытно-промышленной апробации технологии получения экструзией террасной доски с полиэтиленовой матрицей и шелухой овса;
- оценке способности к биоразложению в грунте растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы.

Методология и методы исследования. В работе была использована методология проведения и современного статистического анализа результатов лабораторных экспериментальных исследований. Были применены нормируемые отечественными и зарубежными стандартами методы исследования полимеров и полимерных композитов, а также современные методы исследования полимерных материалов, такие как Фурье-ИК спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Научные положения, выносимые на защиту:

- рецептуры получения с необходимыми свойствами полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей и изделий, полученных из них различными методами, и растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы и овса;

- закономерности влияния рецептуры компонентов, размеров наполнителей на основе измельчённой шелухи пшеницы и овса на свойства полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и изделий, полученных из них различными методами;

- закономерности влияния химических активаторов на свойства растительных пластиков, полученных без синтетических связующих из шелухи пшеницы и овса.

- кинетические закономерности двухстадийного формирования растительных пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы;

Достоверность результатов работы.

Достоверность результатов работы обеспечена многократным повторением экспериментов и современными методами анализа их результатов, использованием сертифицированного научного оборудования. Некоторые из результатов лабораторных экспериментов и выводов были подтверждены на практике при проведении опытно-промышленных работ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), VII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2017), XIV Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» Екатеринбург, 2018), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах - 2018» (Казань, 2018), XII Международной научно-практической конференции «Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики». – Екатеринбург, 2019).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 17 статей, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и 2 статьи в издании входящем в международные базы данных и систем цитирования Web of Science и Scopus.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 31 таблицу и 56 рисунков. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, библиографического списка, включающего 100 ссылок на отечественные и зарубежные работы, и 5 приложений.

Глава 1. Информационные исследования

1.1 Аналитический обзор информации по теме диссертационной работы

1.1.1 Получение и свойства полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей из аграрных отходов

Древесно-полимерные композиты с термопластичной полимерной матрицей (ДПКт) входят в число наиболее перспективных современных материалов. Они отличаются высокими эксплуатационными характеристиками и могут применяться для производства большого спектра различных изделий [2-5]. Изделия из ДПКт находят разнообразное применение и в наиболее значительных объёмах применяются в строительстве и автомобильной промышленности. ДПКт сочетают в себе лучшие характеристики древесины и полимеров, способны к многократной переработке, для их производства могут использоваться бытовые и производственные отходы термопластичных полимеров и древесины, что способствует повышению интереса к этим материалам во всем мире. Результаты исследований, выполненных под руководством Р.Р. Сафина и Н.Р. Галяветдинова [6-10] показали, что из ДПКт могут быть получены биоразлагаемые изделия различного назначения.

К имеющимся на сегодняшний день недостаткам применения ДПКт относится их более высокая себестоимость производства и более высокая цена изделий из них по сравнению с аналогичной продукцией из материалов на основе цельной древесины. Для снижения себестоимости производства ДПКт предлагаются следующие способы:

- уменьшение расхода дорогостоящего термопластичного полимера за счет увеличения массовой доли наполнителя (более 70 %);
- использование вторичных полимеров в качестве полимерной матрицы или её компонента;
- вторичная переработка изделий из древесно-полимерных композитов;
- использование более дешевых наполнителей, в том числе растительных отходов;
- удешевление рецептуры за счёт снижения доли и стоимости технологических и специальных добавок.

Одним из перспективных видов дешёвых наполнителей для композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и наполнителями растительного происхождения (РПКт) могут быть различные аграрные отходы, содержащие в своём составе значительные количества целлюлозы и лигнина. При производстве и переработке сельскохозяйственной растительной продукции образуется широкий спектр отходов, различных по строению, химическому составу, технологическим свойствам, размерам, форме частиц и другим признакам [11-16].

Так, например, в исследованиях, выполненных А.В. Вураско и Б.Н. Дрикером с коллегами по получению целлюлозы и материалов на её основе [17-22] показано влияние на их свойства различия размеров, форм частиц и химического состава таких аграрных отходов, как солома и оболочка семян (лузга, шелуха) риса, пшеницы и овса.

Натуральные волокна растительного происхождения, содержащиеся в соломе зерновых культур и в стеблях других растений перспективно использовать в качестве армирующих наполнителей для полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей [2, 23-28].

Сырьё для получения натуральных волокон является возобновляемым ресурсом, его запасы в мире велики (таблица 1.1).

Натуральные волокна различного происхождения имеют свои достоинства и недостатки. К основному достоинству РПКт с натуральными волокнами относится их высокая механическая прочность [29]. Недостатками являются такие качества,

как, поглощение влаги и набухание или неравномерное смешение с расплавом полимера. Есть и специфические особенности. Так, льняное волокно склонно к абразивному износу, что резко ухудшает его технологические и эксплуатационные свойства. У длинного целлюлозного волокна высокого качества недостатком является цена, превышающая таковую для древесной муки в 10 раз.

Таблица 1.1 – Перечень запасов потенциальных источников растительных волокон в мире [24]

Источники волокна	Тонны (сухих веществ)
Древесина	1 750 000 000
Солома (пшеница, рожь, рис, овес, и др.)	1 145 000 000
Стебли (кукуруза, хлопок, сорго)	970 000 000
Багасса сахарного тростника	75 000 000
Тростники	30 000 000
Бамбук	30 000 000
Хлопок	15 000 000
Ядровые волокна (джут, пенька, кенаф)	8 000 000
Папирус	5 000 000
Луб (джут, кенаф, пенька)	2 900 000
Хлопковый пух	1 000 000
Трава Esparato	500 000
Листья (ананас, сизаль, генеген, абака)	700 000
Трава Sabai	200 000
Итого	4 033 300 000

Экономические причины сильно ограничивают применение РПКт на основе натуральных растительных волокон – такие материалы находят применение, в основном, в автомобильной промышленности.

Из измельчённых наполнителей в составе РПКт применяются разнообразные частицы кустарников, однолетних растений, плодов, травы, морских водорослей.

В литературе имеется большое число работ по получению РПКт с наполнителями из муки морских водорослей, сгнивших бананов и их кожуры, скорлупы грецкого ореха, листьев ананасового дерева и пальм, отходов чая и других растений природного и сельскохозяйственного происхождения [14, 27, 30, 31, 32].

Наиболее хорошо изучено и представлено в публикациях многих авторов получение и свойства РПКт с наполнителем из шелухи риса [2, 8-10, 20-25, 33-39]. По химическому составу шелуха риса похожа на древесину, содержание целлюлозы в ней колеблется от 28% до 48%, лигнина – от 12% до 16%, гемицеллюлозы – от 23% до 28%. При этом в отличие от древесины рисовая шелуха имеет в составе до 19 % кремнезема [2,25,40]. Выход данного вида отходов составляет около 20 % от массы необработанного риса. В ряде стран, выращивающих рис, организовано и функционирует промышленное производство РПКт с мукой шелухи риса.

Сырьё и изделия из шелухи риса обладают значительно более высокой устойчивостью к микробному разрушению и меньшим влагопоглощением по сравнению с древесной мукой и материалами на её основе. Так, даже измельченная рисовая шелуха поглощает не более 10% влаги. Это связано с отличием химического строения лигнина риса от лигнина древесины, а также с высокой минерализацией рисовой шелухи. Но большое количество кремнезема в составе шелухи риса придаёт сырью абразивные свойства, что можно отнести к недостаткам данного вида сырья.

Пантюхов П.В. с коллегами [41-43] исследовали наполнение полиэтилена высокого давления оболочкой семян подсолнечника (лузгой) для получения биоразлагаемых упаковочных плёнок различными методами (экструзией, литьём под давлением, горячим прессованием, формованием). Лузгу подсолнечника брали в количестве 30 масс. % и сравнивали с другими растительными наполнителями. Наполнители разделяли на фракции по размеру частиц, для получения плёнок вальцеванием брали фракции частиц размером не более 200 мкм. Исследователями было показано, что при температуре ниже 220 °С не происходит термодеструкции лузги подсолнечника. Также было установлено, что плёнки с лузгой подсолнечника в

наибольшей степени подвержены окислению кислородом воздуха по сравнению с прочими исследованными композитами, в том числе содержащими компатибилизатор - сополимер этилена и винилацетата. По мнению Пантюхова П.В. и соавторов, это связано с наличием в лузге подсолнечника растительных масел с непредельной углеводородной цепью, которая легко реагирует с кислородом. Полученные РПКт авторы рекомендуют для производства различных изделий с коротким сроком обращения: пленки, упаковочная тара, одноразовая посуда и др.

В работе [44] изучались процессы получения экструзией композиционных материалов с полиэтиленовой и полипропиленовой матрицами и растительными наполнителями (древесными опилками, лузгой подсолнечника, пшеничными отрубями и их смесями). Авторы работы оценивали влияние на свойства композитов не только состава их компонентов, но и технологических параметров экструзии. Исследуемыми объектами являлись смесь из различных соотношений связующего ПЭНД Р-У342 и наполнителей - сосновых опилок, лузги подсолнечника и отрубей пшеницы (состав представлен в таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Состав исходной смеси [44]

Состав	Влажность. %			
	15	20	30	40
Опилки - 50 %; отруби - 20 %; ПЭНД - 30 %	-	1	2	-
Лузга - 40 %; отруби - 40 %; ПЭНД - 20 %	-	3	4	5
Опилки - 70 %: отруби - 20 %: ПЭНД - 10 %	-	-	-	-
Опилки - 30 %: отруби - 35 %: ПЭНД - 35 %	-	6	7	8
Отруби - 80 %: ПЭНД - 20 %	9	10	11	-

Результаты исследований показали, что повышение температуры экструдата при выходе из головки экструдера приводит к повышению плотности РПКт и увеличению их прочности при растяжении и усилия при срезе. Авторами делается вывод, что технология получения РПКт с исследованными аграрными отходами является достаточно перспективной.

В патенте Республики Корея [45] предложен способ получения экструзией с плоскощелевой головкой экологически безопасной тонкой плёнки, содержащей в своём составе до 65 мас. % шелухи пшеницы, в составе полимерной матрицы до 20 мас. % полиэтилена и 12,5 мас. % крахмала, а также различные технологические добавки.

Биоразлагаемые пленки с шелухой пшеницы и кукурузы, с крахмалом в качестве полимерной матрицы, были получены и описаны в работе [46]. Авторами было исследовано влияние размера частиц наполнителя на микроструктуру, механические и барьерные свойства полученных пленок. Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что совместимость обоих наполнителей с матрицей была достаточно хорошей, что подтвердило ожидания, так как все компоненты компози- тов, используемые в данном исследовании, были гидрофильными и между ними предполагалось полярное взаимодействие. Установлено, что наполнение крахмала шелухой пшеницы и кукурузы повышает модуль упругости плёнок, их предел прочности при растяжении и ударную прочность. Полученные результаты показали, что наполнение крахмала шелухой кукурузы даёт больший эффект в снижении проницаемости плёнки для водяного пара, чем шелуха пшеницы. Поскольку все компоненты, используемые в данном исследовании, были изготовлены из продовольственных ресурсов то, по мнению авторов, пленки могут быть также использованы для получения съедобной упаковки.

Прищенко Н.А. с коллегами [47, 48] на основании своих исследований и литературных данных (таблица 1.3) делают вывод об отсутствии непосредственного влияния химического состава растительного наполнителя на механические свойства композитов.

Так, например, наибольшие значения предела прочности имеют ДПКт с волокнистыми наполнителями (кенаф, джут, лен, конопля, банан), что авторы объясняют перераспределением нагрузки на волокно. Но для этих же наполнителей характерны высокие значения содержания целлюлозы (66 + 12 %).

Таблица 1.3 - Физико-механические свойства ДПК [48]

Тип наполнителя	Состав*	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Компонентный состав наполнителя, %		
				Целлюлоза	Лигнин	Лит.
	ПП					
Кенаф	30	44,0	1,22	72,0	9,0	[21]
Джут	30	40,0	4,80	66,0	12,0	[21]
Конопля	30	33,0	2,30	68,0	10,0	[21]
Банан	30	32,0	4,30	56,0	7,0	[21]
Ячмень	40	29,0	-	39,0	22,0	[22]
Багасса	30	27,0	0,19	55,3	21,0	[23]
Кокос	20	27,0	2,60	37,5	42,0	[21]
Ананас	30	26,0	3,81	81,0	12,7	[21]
Пшеница	40	25,5	1,37	51,0	19,5	[24]
Лен	30	36,0	4,30	71,0	2,2	[21]
Рами	20	22,0	-	72,4	0,6	[21]
Рисовая шелуха	40	22,0	1,57	48,9	19,1	[23]
Кукуруза	30	21,0	0,17	46,5	14,2	[21]
Древесная мука	40	22,0		42,0	31,0	[22]
	ПЭ					
Сизаль	20	25,5	3,50	65,0	9,9	[25]
Шелуха гречихи	20	21,8	0,85	29,4	34,7	

Примечания: * - обозначения: ПП - полипропилен, ПЭ – полиэтилен.

Однако для композитов с рами (крапивы китайской), ананаса и сизаля характерны средние значения прочностных характеристик, при сопоставимых содержаниях целлюлозы и лигнина. В ряду изученных наполнителей резко выделяются кокос и шелуха гречихи, имеющие в своем составе порядка 40 % лигнина, при этом механические свойства композитов на их основе имеют средние значения. В целом эти авторы положительно оценивают перспективу применения шелухи гречихи (ШГ) для получения РПКт. Полимерный композиционный материал на основе полиэтилена и шелухи гречихи обладает приемлемыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Из дисперсных аграрных отходов, используемых в качестве наполнителей РПКт описано использование шелухи бобов какао [49] и шелухи овса [50].

В работе [49] в составе РПКт в качестве компатибилизатора для композитов на основе полипропиленовой матрицы и шелухи бобов какао использовали связующий агент (GCA) на основе жирных кислот из отработанного масла. Показано, что введение GCA в количестве 0,5 частей на 100 частей композита приводит к значительному повышению его предела прочности, удлинения при разрыве и модуля упругости. Композиты с GCA характеризуются более высокой кристалличностью, термической стабильностью и водостойкостью. Добавление GCA повышает распределение наполнителя и межфазную адгезию между полипропиленом и шелухой бобов какао. Сделан вывод, что GCA может использоваться в качестве связующего агента для термопластичных композитных материалов.

В работе [50] для получения РПКт наряду с древесными наполнителями использовались наполнители из аграрных отходов без их предварительного измельчения и фракционирования (солома и шелуха пшеницы и овса). Массовое соотношение между наполнителем и полимерной матрицей составляло 50:50. Содержание смазывающих агентов в полимерной матрице варьировалось от 3 до 6 % от массы полимера. Смешение компонентов ДПКт производилось на лабораторном одношнековом экструдере при температуре 180–190 °С. Полученная после экструдирования смесь охлаждалась до комнатной температуры, а затем нарезалась на гранулы.

После этого методом горячего прессования из ДПС при температуре 190°C и давлении 15 МПа получали композиты в форме дисков диаметром 90 и толщиной 5 мм или пластин размером 150×100×5 мм. Из полученных композитов изготавливались образцы для испытаний их физико-механических свойств. Полученные результаты экспериментов показали, что композиты с исследованными аграрными отходами значительно уступают ДПКт с древесной мукой по показателям твердости и контактного модуля упругости. Полученные композиты также обладали значительно меньшей водостойкостью. По показателям предела прочности при изгибе и ударной вязкости композиты с шелухой пшеницы и соломой овса приближаются к эталону на основе полиэтилена и древесной муки.

В настоящее время возрастает спрос на материалы для получения биоразлагаемых изделий различного назначения (одноразовая посуда, упаковка, тара и др.). Как было отмечено выше, замена древесных частиц на шелуху семян некоторых злаковых культур приводит к улучшению биоразлагаемости композиционных материалов даже с небiorазлагаемыми полимерными матрицами полиэтилена и других термопластов. [51, 52]

Несомненно, что ещё больший потенциал для биоразложения имеют пластики, полученные из растительного сырья без связующих веществ (РП).

1.1.2 Получение и свойства растительных пластиков из аграрных отходов без синтетических связующих

Композиционные материалы, полученные с наполнителями растительного происхождения и синтетическими связующими, обладают рядом ценных свойств и востребованы на рынке. Но всё более остро возникает потребность производства пластиков из возобновляемого сырья в связи с обострением следующих проблем:

- исчерпание мировых запасов нефти и природного газа, являющихся в настоящее время основным видом сырья для синтеза основных видов синтетических связующих (карбамидо- и фенолформальдегидных смол, полиуретанов, полиолефинов, эпоксидных смол и др.);

- рост объёмов твёрдых бытовых отходов, содержащих синтетические связующие (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и др.), обладающих очень низкой скоростью биоразложения, в том числе при их компостировании.

Решение этих проблем было и остаётся в сфере актуальных задач науки. В настоящее время активно ведутся научные исследования по изучению возможности замены нефтехимического сырья на растительное для производства биомономеров (биоэтилена, биоспиртов и др.) и биополимерных связующих (производных целлюлозы, полилактидов и др.). Но при реализации работ по этому направлению в промышленности будут образовываться химические отходы, требующие их обезвреживания.

Без образования химических отходов возможно получение материалов без синтетических связующих с неплохими потребительскими свойствами при активации растительного сырья различными методами.

К таким материалам относятся лигноуглеводные пластики и пьезотермопластики [53-56]. Эти материалы изготавливаются из растительного сырья высокотемпературной обработкой пресс-массы без использования синтетических связующих.

Исходным сырьем для получения лигноуглеводных пластиков (ЛУП) и пьезотермопластиков (ПТП) могут служить измельченная древесина хвойных и лиственных пород, льняная и конопляная костра, камыш, гидролизный лигнин, одубина.

Для активации растительного сырья при получении пластиков без связующих широко использовались следующие методы:

- гидромеханические;
- химические;
- биологические.

Основными объектами исследований являлись опилки различных пород древесины. Были разработаны и реализованы в промышленности следующие технологии получения пластиков без связующих из древесных опилок:

- технология с одностадийным способом получения ПТП [53];

- технология с двухстадийным способом получения ПТП из гидролизованного опила [54];

- технология получения лигноуглеводных древесных пластиков (ЛУДП) [55].

Эти технологии в дальнейшем не были использованы из-за их высокой энергоемкости и сложности. Недостатком пластиков без связующих, получаемых по этим технологиям, являлась высокая плотность материалов (более 1000 кг/м^3), что ограничивало их применение в строительстве и производстве мебели.

В Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева под руководством В.М. Ермолина были получены пластики без связующих плотностью 800 кг/м^3 из сосновых опилок, древесной шлифовальной пыли и древесной муки при их гидродинамической активации. Полученные материалы не уступали по своим физико-механическим свойствам древесноволокнистым плитам средней плотности и были экологически безопасными по показателю выделения формальдегида. В диссертационной работе С.Н. Казицына [56] было установлено, что кроме параметров гидродинамической активации сосновых опилок и режимов компрессионного прессования большую роль в формировании свойств таких пластиков играют мелкие фракции сосновых опилок. Найдены оптимальные условия получения пластиков без связующих с активированными сосновыми опилками, не уступающих по своим физико-механическим свойствам древесноволокнистым плитам МДФ с карбамидоформальдегидными связующими.

В Алтайском государственном университете под руководством Н.Г. Базарновой [57] детально изучалось влияние химической и кавитационной обработки растительного сырья на его изменения химического состава, процессы получения компрессионным прессованием и свойства пластиков без связующих с активированным растительным сырьём. Установлены закономерности влияния режимов кавитационной и химической активации древесного сырья разных пород и параметров компрессионного прессования на свойства получаемых пластиков без связующих. Найдены условия получения пластиков без связующих с активированным древесным сырьём, не уступающих по своим физико-механическим свойствам древесностружечным и древесноволокнистым плитам. Предложен механизм формирования

структуры и свойств пластиков без связующих с активированным древесным сырьём.

Учёными этого университета было изучено также влияние кавитационной обработки соломы пшеницы и овса в водной среде на изменения их химического состава и свойства пластиков без связующих (таблица 1.4), полученных из соломы пшеницы [58].

Таблица 1.4 - Влияние условий обработки на химический состав растительного сырья (древесина сосны, солома пшеницы) и свойства плитных материалов (ПМ) (температура прессования 140 °С, давление 7,5 МПа, влажность 8,5%)

Гидролизующий агент ¹	Продолжительность кавитационной обработки, мин	Пресс-масса						Свойства ИМ			
		ЛПП, %	ТПП, %	Целлюлоза, %	Медное число, г/100 г	Лигнин, %	СООН-групп, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %
сосновые опилки											
-	0	18,5	42,0	52,2	1,8	29,2	1,8	1000	4,0	разрушается	разрушается
-	30	15,6	30,9	55,3	1,9	32,0	0,7	1190	11,6	45	53
-	60	14,9	35,3	57,0	2,2	36,5	1,3	1220	12,5	38	49
-	90	15,0	32,7	57,4	2,7	36,8	2,1	1230	13,5	31	40
H ₂ SO ₄	30	16,5	29,8	55,4	2,3	31,1	4,6	1330	16,2	22	30
H ₂ SO ₄	60	14,3	33,0	54,7	2,6	34,3	4,8	1340	19,3	17	24
солома пшеницы											
-	0	23,6	40,1	49,4	1,5	26,4	- ²	- ²	- ²	- ²	- ²
-	30	21,4	38,5	48,2	2,0	23,4	3,1	1050	9,8	53	68
-	60	21,1	34,2	47,6	2,5	28,9	3,6	1070	10,7	48	60
-	90	19,9	29,8	50,3	2,7	26,5	3,4	1080	12,1	39	51
H ₂ SO ₄	30	22,0	22,3	51,4	1,8	2	0,6	1100	12,4	25	33

Примечание. 1 — содержание гидролизующего агента 1 мас. ч. на 100 мас. ч. растительного сырья; 2 — данные не определялись.

Для получения пресс-массы использовали растительное сырье (опилки древесины или частицы соломы злаковых с влажностью 3–8%, фракцией до 1,25 и 2 см соответственно), которое помещали в ёмкость с водой (гидромодуль равен 10) без или с добавлением гидролизующего агента - серной кислоты (концентрация до 1%). Массу подвергали кавитационному воздействию в роторном гидроударном насосе-теплогенераторе в течение различных промежутков времени (15–120 мин.). Полученную массу подсушивали до влагосодержания 5–20% и использовали для изготовления плитных материалов средней плотности (150 × 50 мм) методом горячего прессования под давлением. После формования ковра проводили холодную подпрессовку при 1 МПа, а затем осуществляли горячее прессование при температуре 120–160 °С и удельном давлении 5–11 МПа в течение 1 мин./мм готовой плитки. После этого полученное изделие охлаждали до 50–60 °С без снятия давления.

Из данных таблицы 1.4 следует, что полученные в указанных режимах пластики без связующих имеют большую плотность (более 1000 кг/м³) и превышают рекомендации стандарта для древесностружечных плит типа Р-1 и Р-2 с обычной влагостойкостью [59, 60]. Полученные в одинаковых условиях пластики на основе соломы пшеницы уступают пластикам из сосновых опилок только по прочности при изгибе.

В Уральском государственном лесотехническом университете под руководством В.Г. Бурындына проводятся исследования по получению пластиков без синтетических связующих различными методами с древесными и аграрными отходами при их химической, физической и биологической активации.

Так, в диссертационной работе А.В. Артёмова [61] представлены и проанализированы результаты экспериментов получения пластиков без синтетических связующих методами компрессионного прессования в закрытых пресс-формах и экструзии из древесных отходов, модифицированных химическими добавками (уротропин, карбамид, медный купорос, лигнин и их смеси). На основании проведен-

ных экспериментальных исследований разработана технологическая схема производства методом экструзии изделия в форме пустотелого бруса сечением 200x150 мм с толщиной стенки 30 мм из соснового древесного опила.

В диссертационной работе А.В. Савиновских [62] для получения пластиков без синтетических связующих использовалась химическая активация сосновых опилок и неизмельчённой шелухи пшеницы пероксидом водорода, уротропином, изометилтетрагидрофталевым ангидридом и биологическая активация соснового опила иловой смесью, содержащей лигноразрушающие грибы и бактерии. В этих исследованиях были установлены закономерности влияния этих активаторов, а также добавок гидролизного и кавитационного лигнина и влажности пресс-сырья на физико-механические свойства пластиков, полученных компрессионным прессованием в закрытых пресс-формах. Установлено, что наиболее сильное влияние на свойства пластиков на основе сосновых опилок из исследованных активаторов оказывает пероксид водорода. В работе было изучено влияние на активацию неизмельчённой шелухи пшеницы и свойства получаемых пластиков влажности пресс-сырья и содержания в нём пероксида водорода и гидролизного лигнина, а также температуры пресс-форм при компрессионном прессовании. Сравнение свойств полученных пластиков с известными пластиками, имеющих плотность более 1000 кг/м³, полученными другим методом из частиц соломы пшеницы (таблица 1.4) показывает их преимущество по показателю разбухания в воде за 24 часа.

В диссертации А.В. Савиновских [62] на основании изучения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кинетики химических процессов получения пластиков без связующих из сосновых опилок и шелухи пшеницы при использовании исследованных активаторов высказано мнение, что эти процессы протекают в две основные стадии: первая стадия с эндотермическим минимумом и вторая стадия с экзотермическим максимумом.

Эндотермический минимум отвечает процессам гидролиза лигнина – углеводного комплекса и легкогидролизуемой части полисахаридов. Экзотермический максимум соответствует процессам поликонденсации, которые и обуславливают реакции образования пластиков. Для растительного сырья с добавками активаторов

максимумы пиков на кривых ДСК сдвигаются влево, что указывает на ускорение процессов гидролиза лигнин-углеводного комплекса и полисахаридов. Глубина протекания термогидролитической деструкции лигнина растительного сырья зависит от вида применяемого химического активатора. Применение активаторов приводит к снижению эффективной энергии активации и на второй стадии процесса.

В.Г. Бурындин с коллегами исследовали свойства пластиков без синтетических связующих с биоактивированными древесными отходами. Так, в их работе [63] были выполнены исследования по изучению стойкости к температурным воздействиям пластиков из соснового опила, обработанного активатором в виде иловой смеси. Установлено, что при тепловой обработке древесного пластика без связующего на биоактивированном пресс-сырье при температуре 50 °С за первые 150 ч выдержки протекают процессы, приводящие к повышению прочности при изгибе и твердости у образцов. Высказано предположение о сущности протекающих процессов при коротком и длительном времени выдержки образцов при повышенных температурах. На первом этапе наблюдается сшивка за счет метилольных и гидроксильных групп лигнина и целлюлозы, что приводит к увеличению значений твердости и ударной вязкости, а разбухание и водопоглощение уменьшаются. На втором этапе происходят процессы старения и медленного снижения прочностных показателей, сопровождаемые небольшим ростом водопоглощения и разбухания образцов. Старение образцов протекает за счет деструкции химических связей лигнина, целлюлозы и ее компонентов, играющих роль связки в образцах древесного пластика без связующего. По результатам теплового старения образцов выявлено, что предполагаемый срок эксплуатации изделий из древесного пластика без связующего на биоактивированном пресс-сырье в комнатных условиях составляет 7,5 года. Относительно небольшой прогнозируемый срок эксплуатации образцов пластика свидетельствует об образовании недостаточно частой сетки при его формировании за счёт поликонденсации лигнина (рисунок 1.1).

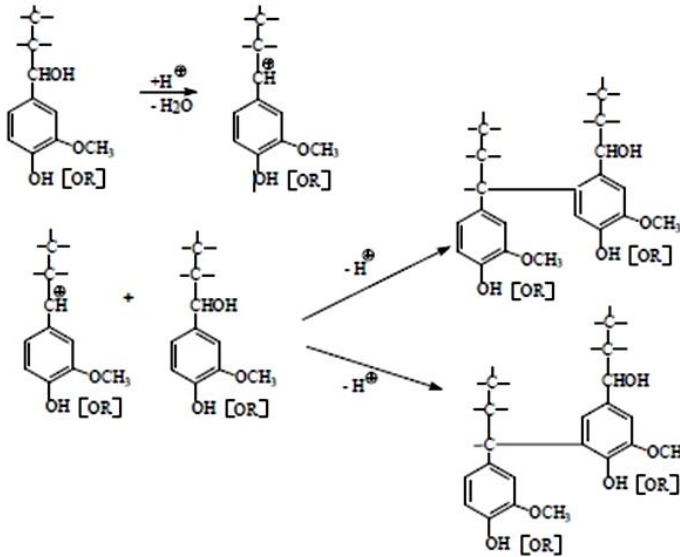


Рисунок 1.1 – Схема поликонденсации лигнина

Анализируя полученную информацию, можно сделать вывод, что актуальным является изучение возможностей получения новых материалов из волокнистых и дисперсных частиц лигноцеллюлозных аграрных отходов различного происхождения. Эти отходы могут быть альтернативной заменой древесины для производства полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и пластиков без синтетических связующих. Свойства материалов, получаемых из стеблей и оболочки семян злаковых культур, зависят от многих технологических факторов, что требует знания закономерностей этого влияния.

1.2 Выбор и обоснование направления исследований

Для предотвращения накопления растительных аграрных отходов и роста экологической нагрузки на окружающую среду их, в основном, сжигают. При этом при сжигании дополнительно образуются токсичные и парниковые газы.

В обзоре Н.А. Абба с коллегами [64] отмечается, что в мире ежегодно образуется 140 миллиардов тонн сельскохозяйственных отходов. По их мнению, этот объем аграрных отходов может быть превращен в огромное количество ценных ресурсов; композитов, энергии и сырья, эквивалентных примерно 50 млрд. тонн топлива. Аграрные отходы из остаточных стеблей, соломы, листьев, шелухи, оболочки, орехов или семян широко доступны, возобновляемы и практически бесплатны. В качестве сырья

для полимерных композитов и других используемых материалов аграрные отходы имеют потенциал для крупномасштабных предприятий и предприятий среднего и малого бизнеса. Одной из основных причин невысоких темпов увеличения объёмов промышленного производства лигноцеллюлозных материалов из аграрных отходов авторы обзора связывают с недостаточной изученностью процессов их получения.

В настоящее время в мире активно проводятся научные исследования по получению из аграрных отходов биотоплива, целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, и других химических веществ различными методами. Однако, разработанные методы и химические технологии производства химических веществ из аграрных отходов не являются безотходными и сопровождаются образованием новых отходов.

Как показано в аналитическом обзоре моей диссертации безотходными производствами материалов из аграрных отходов могут быть полимерные композиционные материалы с термопластичной полимерной матрицей (РПКт) и растительные пластики без синтетических связующих (РП).

Из аграрных отходов достаточно хорошо изучено использование в качестве наполнителя РПКт соломы различных сельскохозяйственных культур. Менее изученным является получение и свойства РПКт с наполнителями из оболочки семян злаковых культур (за исключением шелухи риса). По моему мнению шелуха злаковых культур, в отличие от их соломы, наиболее реалистична для промышленного производства новых материалов, так как нет проблемы её сбора, ибо она, например, собирается на элеваторах и крупяных заводах.

Россия является одним из мировых лидеров по выращиванию пшеницы и овса, поэтому из злаковых культур научный и практический интерес представляет безотходное производство материалов из шелухи именно этих злаковых культур. Приоритетным являются исследования РПКт и РП с шелухой овса, так как её использование для получения этих материалов практически не изучено. Шелуха овса составляет 28 % от массы зерна и для перерабатывающих заводов отсутствие схемы её утилизации является нерешенной экологической и экономической проблемой.

Для получения РПКт с шелухой злаковых культур целесообразно в качестве полимерной матрицы использовать один из самых распространённых и дешёвых

синтетических термопластичных полимеров – полиэтилен [64]. При этом главный недостаток полиэтилена – низкая его биоразлагаемость в грунте, возможно, может быть частично устранён из-за влияния миграции низкомолекулярных веществ шелухи в полимерную матрицу, как это было продемонстрировано на примере лужги подсолнечника [41]. От РП с шелухой пшеницы и овса без синтетических полимеров можно ожидать полного биоразложения в грунте.

Исходя из вышесказанного, в данной работе были выбраны следующие направления исследований:

получение и изучение свойств РПКт с полиэтиленовой матрицей и наполнителями из шелухи пшеницы и овса;

получение и изучение свойств РП с шелухой пшеницы и овса.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Сырьё для получения материалов

2.1.1 Растительное сырьё

2.1.1.1 Шелуха пшеницы, овса и риса

Неизмельчённая шелуха пшеницы, овса (рисунок 2.1) и риса были предоставлены учебно-опытным хозяйством УрГАУ (г. Екатеринбург). Фракционный состав шелухи пшеницы и овса представлен в таблице 2.1



а



б

Рисунок 2.1 – Фотографии неизмельчённой шелухи пшеницы (а)
и шелухи овса (б)

Таблица 2.1– Фракционный состав неизмельчённой шелухи пшеницы и овса

Массовая доля остатка (%) на сетке с размером ячеек, мм	Шелуха пшеницы	Шелуха овса
25,0	29,0	0,6
5,0	2,0	81,5
0,7	13,5	15,4
0,25	35,7	1,9
0,18	13,0	0,2
0,125	1,9	0,4

2.1.1.2 Мука шелухи овса

Мука шелухи овса марки 180, 250 и 560 предоставлена ООО «КОМПОЗИТ-ОСНОВА».

2.1.1.3 Древесная мука

Древесная мука хвойных пород марки 180 (производитель ООО «Юнайт») соответствовала требованиям ГОСТ 16361-87 [65].

2.1.1.4 Сосновый опил (производитель ООО «Уральская лесопилорама»), фракционный состав 0,7- 1,3 мм.

2.1.2 Химические вещества

2.1.2.1 Полиэтилен

Применялся полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 в виде гранул (производитель ООО «Казаньоргсинтез»). Свойства ПЭНД марки 273-83 приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Свойства ПЭНД 273-83

Наименование показателя	Величина
Плотность, кг/м ³	950
Предел текучести при растяжении, МПа	23,7
Прочность при разрыве, МПа	42,5
Относительное удлинение при разрыве, %	960
Твердость, МПа	48-54
Показатель текучести расплава при нагрузке 5 кгс, г/10 мин	0,54
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	960

2.1.2.2 Полиэтиленовый воск

Применялся окисленный полиэтиленовый воск марки ПОЕ (поставщик ООО «РусхимНефть»). Свойства его приведены в таблице 2.3.

2.1.2.3 Стеариновая кислота

Использовалась стеариновая кислота техническая марки Т-32 (поставщик ООО «РусхимНефть»), соответствующая ГОСТ 6484-96 [66].

Таблица 2.3 - Свойства полиэтиленового воска

Наименование показателя	Показатель
Вязкость расплава при 140 °С, Па·с·10 ⁻³	25-80
Температура каплепадения, °С, не менее	100
Твердость по пенетрации, 10 ⁻¹ мм, не более	30
Кислотное число, мг КОН на 1 г воска	25-30
Число омыления, мг КОН на 1 г воска	45-80

2.1.2.4 Кварцевая мука

Применялась кварцевая мука со средним диаметром частиц 8 мкм, содержащих 99,6 мас. % двуоксида кремния (производитель ООО «Русский Кварц»).

2.1.2.5 Этилен-гексеновый сополимер с привитыми ангидридными и карбоксильными функциональными группами

Использовали этилен-гексеновый сополимер с привитыми ангидридными и карбоксильными функциональными группами марки МЕТАЛЕН F–1018 (производитель ЗАО «Метаклэй»). Свойства МЕТАЛЕН F–1018 приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Свойства МЕТАЛЕН F–1018

Показатель	Значение
ПТР (при температуре 190 °С и усилии 2,16 кг), г/10 мин	0,3 – 10
Плотность, г/см ³	0,89 – 92
Уровень летучих, не более (при 105 °С), %	0,5

2.1.2.6 Пероксид водорода

Применялся пероксид водорода (медицинский), соответствующий ТУ 2123-002-57856778-2004. Свойства его приведены в таблице 2.5.

2.1.2.7 Марганецсодержащий ванадомолибденофосфат натрия

Марганецсодержащий ванадомолибденофосфат натрия

Na₁₁[PMo₆V₅O₃₉Mn(OH)] был синтезирован по методике, описанной в работе [67].

Значения коэффициента молярного поглощения его раствора в воде $\epsilon_{316} = 14500$ л/(моль·см).

Таблица 2.5 - Физико-химические показатели пероксида водорода

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Массовая доля перекиси водорода, %	30-40
Массовая концентрация серной кислоты, г/дм ³ , не более	0,2
Массовая концентрация нелетучего остатка, г/дм ³ , не более	0,6

2.2 Характеристики лабораторного оборудования

1. ИК-Фурье спектрометр фирмы BRUKER марки TENSOR со спектральным диапазоном 4000-400 см⁻¹.

2. Дифференциальный сканирующий калориметр фирмы MettlerToledo марки DSC 823e/700. Разрешение сигнала ДСК – 0,04 мкВт.

3. Прибор для термогравиметрического анализа фирмы Mettler Toledo марки TGA/SDTA 851e. Термогравиметрический анализатор (ТГА), совмещенном с прибором дифференциального термического анализа (ДТА), с помощью которого определяют температурные характеристики процессов, сопровождающихся изменением массы образца при нагревании в интервале температур от 25 до 1100°С в условиях динамического нагрева с постоянной скоростью, выдержки в изотермических условиях или комбинированного режима.

4. Растровый электронный микроскоп фирмы JEOL марки JSM-6390 LA, дополнительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения).

5. Лабораторный одношнековый экструдер ЛЭРМ-1. Шнек диаметром 25 мм (L/D= 25:1).

6. Лабораторный вертикальный шприц-пресс ШПДа. Максимальное усилие – 13 т, Объем загрузочного цилиндра 500 см³, ход поршня 250 мм.

7. Пресс гидравлический одноэтажный марки «Металлист», рамного типа, верхнего давления. Оборудован системой автоматического регулирования давления и температуры плит пресса. Размер плит пресса 400×400 мм. Максимальное усилие прессования - 40 т. Шкала измерения давления по манометру - 1 кгс/см². Погрешность шкалы измерения ± 1 кгс/см². Предел измерения давления - 350 кгс/см². Максимальная температура нагрева плит пресса – 200 °С. Шкала измерения температуры - 1°С. Погрешность шкалы измерения температуры ± 1 °С.

8. Разрывная машина марки 2166 Р-5. Тип силоизмерителя – тензорезисторный. Наибольшая предельная нагрузка 5кН. Номинальная цена единицы наименьшего разряда силоизмерителя – 0,01Н. Погрешность шкалы силоизмерителя $\pm 0,01$ Н. Предел измерения деформации – 375мм. Номинальная цена единицы наименьшего изменения деформации – 0,01мм. Погрешность шкалы измерения $\pm 0,01$ мм.

9. Прибор «Динстат-Дис». Диапазон работы удара 0÷5 кгс·см. Точность измерения работы 0,05 кгс·см.

10. Твердомер марки БТШПСП У42. Диапазоны нагрузки 5,0; 13,5; 36,5; 96,0; 150, 0 кгс. Точность измерения деформации 0,002 мм.

2.3. Методики определения содержания химических веществ в шелухе пшеницы и овса

Применялись методики определения содержания целлюлозы, лигнина, смоляных веществ и жиров, гемицеллюлоз, минеральных и других веществ, описанные в диссертациях Э.В. Мертин [21] и Е.И. Симоновой [22] и учебном пособии А.В. Вураско[68].

2.4 Методики получения лабораторных образцов композиционных материалов с термопластичной полимерных матрицей

В лабораторных условиях на начальном этапе производилось получение смесей всех компонентов композиционных материалов в следующей последовательности:

сушка шелухи в сушильном шкафу с естественной циркуляцией воздуха при температуре (105 ± 2) °С до постоянной массы;

механическое смешение шелухи с полиэтиленом и добавками в лабораторном смесителе.

Навеску полученной смеси затем экструдировали в лабораторном экструдере при температуре 180 ± 5 °С. На выходе получали смесь в виде жгутов – стренгов диаметром 5-6 мм и длиной 180-190 мм.

Часть стренгов была использована для изготовления плит размером 185 x 145 мм и толщиной 5 мм. Для этого стренги помещали в предварительно нагретую до температуры 170 °С металлическую прямоугольную пресс-форму. Для получения нужной толщины использовались стальные прокладки толщиной 5 мм. Затем проводили подпрессовку стренгов в пресс-форме в течение 2 минут. Полученные подпрессованные стренги были подвергнуты горячему компрессионному прессованию при температуре 170 °С в течение 2 минут с максимальным давлением до 12 МПа.

Остальная часть стренгов разрезалась на гранулы длиной 5 мм для изготовления круглых дисков диаметром 90 мм и толщиной 5 мм. Для этого гранулы помещали в предварительно нагретую до температуры 170 °С круглую пресс-форму и подвергали горячему прессованию в течение 2 минут с максимальным давлением до 12 МПа.

После окончания горячего прессования пресс-формы охлаждали на холодном прессе до температуры 60-70 °С. После охлаждения пресс-форму разбирали, вынимали из нее полученную плиту или диск.

Изготовленные плиты и диски были разрезаны на пластинки с размерами длины и ширины 1x1,5 см, а также на квадраты - 4x4,5 см и лопаточки требуемой формы для проведения измерений свойств полученных РПКт.

2.5 Методика получения лабораторных образцов растительных пластиков без синтетического связующего

2.5.1 Подготовка пресс-массы

Рассчитанные по заданной рецептуре количества растительного сырья, химических веществ и дистиллированной воды (необходимого для доведения абсолютной влажности пресс-массы до 12 %) перемешиваются в лабораторном смесителе.

2.5.2 Изготовление образцов РП

Пресс-формы для изготовления компрессионным прессованием образцов дисков РП диаметром 90 мм и толщиной 2 мм разогреваются в собранном виде между плитами пресса до требуемой температуры. В пресс-форму засыпается, аккуратно разравнивается навеска пресс-массы, вставляется пуансон и собранную пресс-форму помещают между горячими плитами пресса.

Создается требуемое давление и выдерживается необходимое время при заданной температуре. После окончания времени выдержки охлаждение пресс-формы осуществляется под давлением. Затем давление сбрасывается, извлекается пресс-форма из пресса, а из нее извлекается полученный образец пластика. Технологические режимы прессования при получении РП представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Режим получения РП компрессионным прессованием

Параметр	Показатель
Давление прессования, МПа	40
Время прессования, мин	10
Время охлаждения под давлением, мин	10
Время кондиционирования, ч	24

2.6 Методики определения свойств РПКт и РП

2.6.1 Методика определение показателя текучести расплава

Показатели текучести расплава (ПТР), определяли на приборах ИИРТ–А и ИИРТ–2 при внутреннем диаметре капилляра 4 мм по соответствующей методике [69]. За результат испытаний принимали среднее арифметическое двух определений на трех образцах материала.

2.6.2 Методики определения некоторых физико-механических свойств материалов с помощью испытательной машины 2166 Р-5

С помощью испытательной машины 2166 Р-5 по соответствующим методикам [45] определялись прочность материалов при двухопорном статическом изгибе и их прочность при растяжении.

2.6.3 Методики определения физико-механических свойств материалов с помощью прибора Динстат-Дис

С помощью прибора Динстат-Дис по соответствующим методикам [69] определялись следующие физико-механические свойства материалов: ударная вязкость, ударная вязкость с надрезом, контактный модуль упругости.

2.6.4 Методики определения водопоглощения и разбухания материалов в воде

Определение водопоглощения и разбухания материалов в воде проводили по соответствующим методикам [69].

2.6.5 Методика определения твёрдости и числа упругости материалов по Бринеллю

Твёрдость и число упругости материалов по Бринеллю определяли с помощью твердомера БТШПСП У42 по вдавливанию индентора диаметром 5 мм при нагрузке 132 Н в течение 30 секунд в поверхность испытуемого образца [69].

Глава 3. Определение характеристик лигноцеллюлозных аграрных отходов, использованных для получения новых материалов

Характеристики неизмельчённых и измельчённых (муки) шелухи пшеницы (ШПШ, ПШМ), шелухи овса (ШО, ОМ) и шелухи проса (ШП, ПРМ), в сравнении с древесной мукой (ДМ) марки 180, определяли аналитическим, гравиметрическим методами и методом Фурье-ИК спектроскопии.

3.1 Определение химического состава аграрных отходов

Содержание в абсолютно сухих аграрных отходах целлюлозы определяли по известным методикам [21, 22]. Результаты определения химического состава аграрных отходов аналитическими методами приведены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Из результатов определения химического состава аграрных отходов следует, что наиболее близкие к древесной муке значения содержания целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз имеет мука шелухи овса марки ОМ 560. Мука шелухи овса марок ОМ 180 и ОМ 250 содержит гемицеллюлоз и других веществ в 2 раза больше, чем древесная мука (ДМ).

Все марки муки шелухи овса имеют значительно большее содержание минеральных веществ (золы) по сравнению с древесной мукой. Литературные данные свидетельствуют [70, 71], что основным компонентом золы шелухи овса (при её общем выходе 3,5 %) так же, как шелухи риса, является двуокись кремния (70 %) в отличие от шелухи гречихи (4 %) и лузги подсолнечника (2 %).

Таблица 3.1 – Химический состав растительного сырья

Растительное сырьё	Содержание веществ, мас. %				
	Целлюлоза	Лигнин	Смолы и жиры	Зола	Гемицеллюлозы и другие вещества
1. Мука шелухи пшеницы (ПШМ)					
2. Мука шелухи овса марки:					
ОМ 180	29,79	19,12	6,14	8,32	36,63
ОМ 250	42,22	15,54	3,30	8,53	30,41
ОМ 560	53,58	23,99	1,87	6,17	14,39
ДМ 180	50,02	27,84	4,44	0,92	16,78

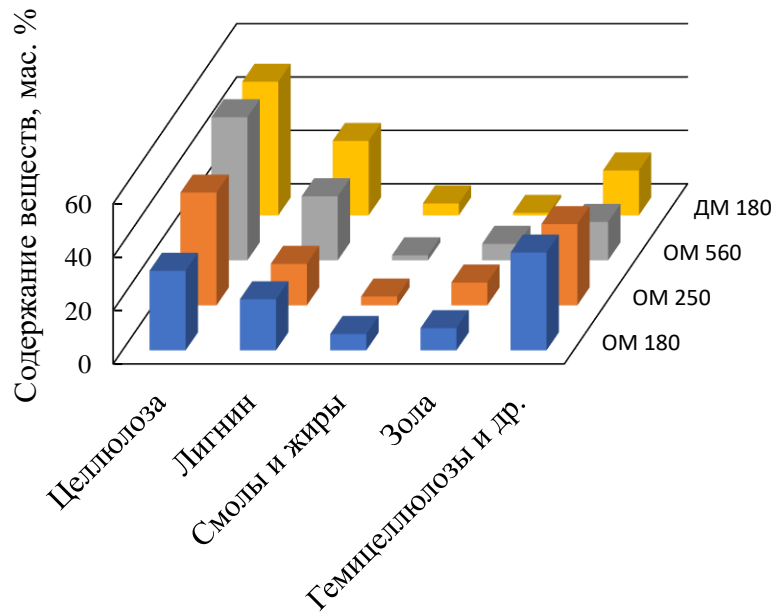


Рисунок 3.1 - Химический состав муки шелухи овса и древесной муки

Схожесть функционального состава древесной муки с шелухой пшеницы и овса подтвердили данные их Фурье-ИК спектров (рисунок 3.2).

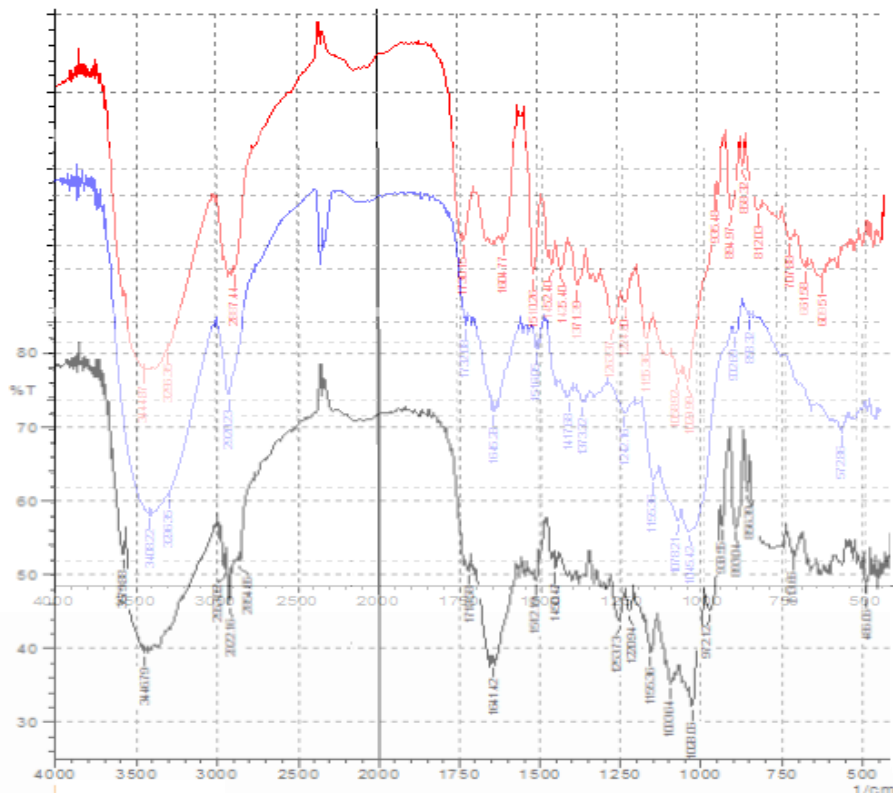


Рисунок 3.2 - Фурье-ИК спектры наполнителей:
 ДМ 180 (-), ОМ 180 (-), ШП (-)

3.2 Определение фракционного состава и линейных размеров промышленных образцов муки шелухи овса

Для определения фракционного состава промышленных образцов муки шелухи овса и древесной муки был проведён их просев на ситах с размером ячеек 0,25, 0,18 и 0,125 мм. Массовый состав фракций муки, остающихся на ситах, приведён в таблице 3.2.

Для определения линейных размеров промышленных образцов древесной муки и муки шелухи овса были использованы их фотографии, полученные с помощью цифрового микроскопа с 2,0 мегапикселями и 500-кратным увеличением. Об-

разцы муки рассматривались под микроскопом с увеличением в 60 раз и фотографировались (образцы фотографий приведены на рисунках 3.3 и 3.4). На фотографиях штангенциркулем (с точностью измерения 0,01 мм) замерялись размеры 100 частиц муки и далее рассчитывались средние арифметические значения их действительных линейных размеров, которые представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.2 – Фракционный состав древесной муки и муки шелухи овса

Размер ячеек сит, мм	Массовая доля фракций, %			
	ДМ 180	ОМ 180	ОМ 250	ОМ 560
0,25	32,3	58,4	45,5	89,0
0,18	56,4	31,7	40,4	9,4
0,125	7,7	5,7	9,5	0,5
Поддон	3,3	2,1	2,9	0,1



Рисунок 3.3 – Фотография древесной муки ДМ 180 с увеличением х60

На фотографиях древесной муки (рисунок 3.3.) кроме светлых частиц древесины видно присутствие в составе муки небольшого количества тёмных частиц её коры. На фотографиях шелухи овса ОМ 180 и ОМ 250 (рисунок 3.4) присутствует небольшое количество тёмных частиц ядра зёрен овса. Несмотря на равенство средних арифметических значений длины частиц овсяной муки ОМ 180 и ОМ 250 в

составе последней присутствуют частицы более крупные по длине и ширине (рисунок 3.4).

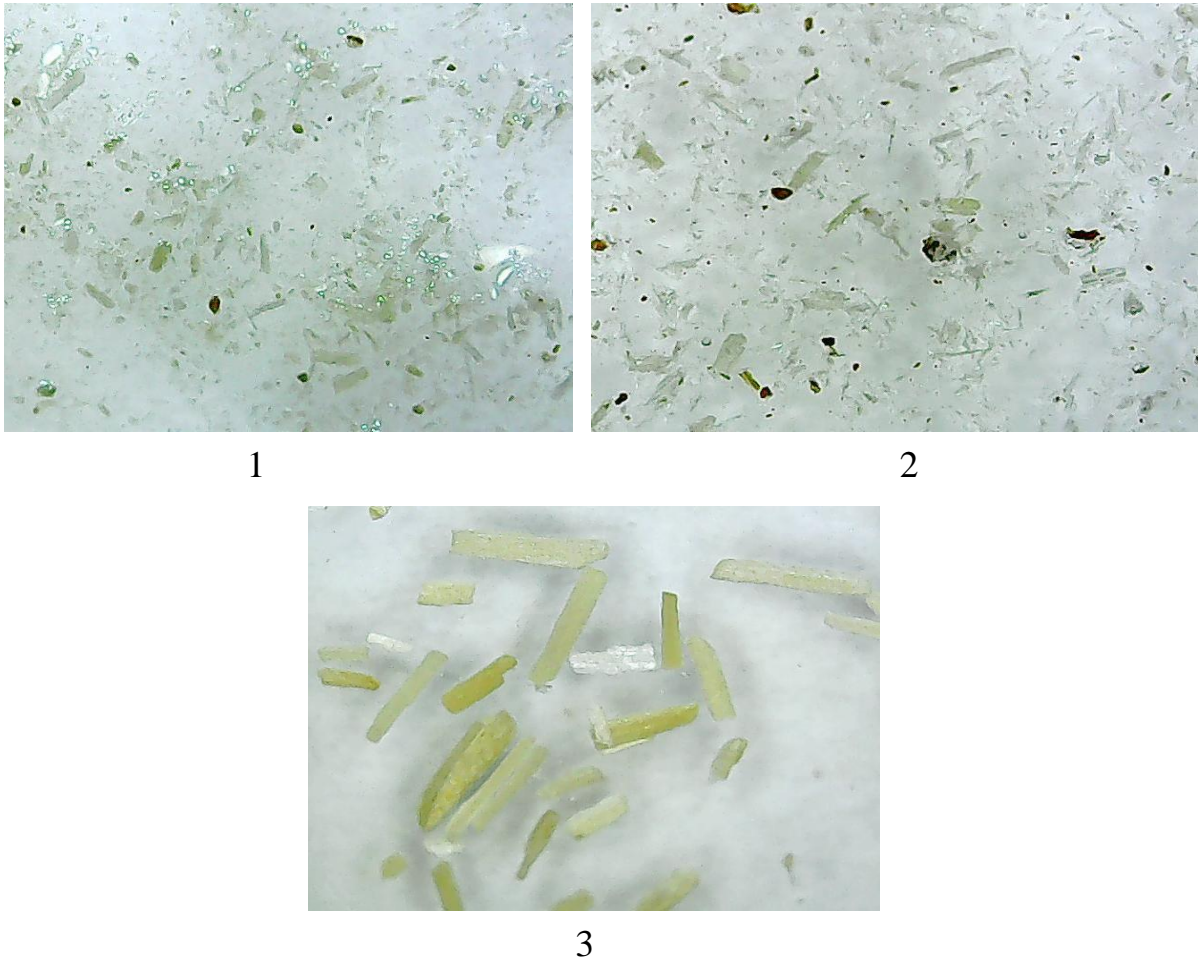


Рисунок 3.4 – Фотография овсяной муки с увеличением $\times 60$:

1 - ОМ 180, 2 - ОМ 250, 3 – ОМ 560

На фотографиях муки ОМ 560 отсутствуют включения тёмных частиц ядра зёрен овса и видно, что длина большинства частиц этой муки значительно превосходит длину частиц муки ОМ 180 и ОМ 250.

Таблица 3.3 - Средние арифметические значения линейных размеров частиц промышленных образцов древесной (без включений частиц коры) и овсяной муки (без включений частиц ядра зёрен овса)

Линейный размер частиц муки, мм	Мука			
	ДМ 180	ОМ 180	ОМ 250	ОМ 560
Длина	0,14	0,17	0,17	3,28
Ширина	0,05	0,09	0,06	0,92

3.3 Определение термической устойчивости шелухи пшеницы и овса

Для оценки воздействия температуры на измельчённые аграрные отходы была проведена оценка их термической устойчивости динамическим методом термогравиметрии (ТГ) в сравнении с древесной мукой марки 180. Термические характеристики растительного сырья определялись с помощью прибора для термогравиметрического анализа TGA/SDTA 851^e фирмы Mettler Toledo. Скорость нагрева образцов наполнителей массой 3 - 10 мг составляла 20 °С/мин. в условиях атмосферного воздуха в температурном интервале 25 – 600 °С. Полученные интегральные кривые ТГ приведены на рисунке 3.5.

Из данных рисунка 3.5 следует, что потеря массы ДМ 180 наблюдается в трёх температурных интервалах: 25 – 100 °С (потеря массы образца 5 %), 100 – 370 °С (65 %) и 370-600 °С (20 %). Общая потеря массы в исследованном диапазоне температур 50-600 °С составляет 90 %. Максимальная скорость потери массы при термической деструкции у ДМ 180 наблюдается при 365 °С и общая потеря массы при этой температуре составляет 50 % от исходной массы образца (таблица 3.4). В зоне рабочих температур при получении в работе новых материалов (150-250 °С) потеря массы ДМ 180 составляет 3 %.

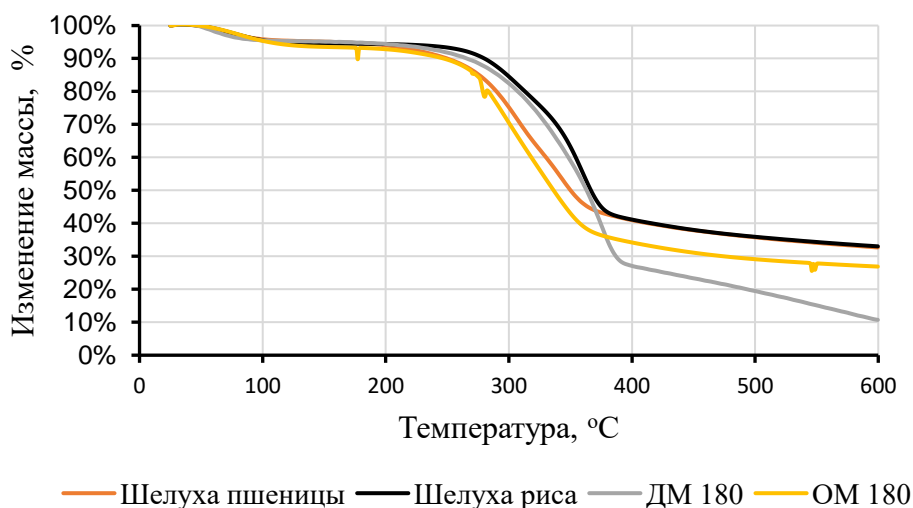


Рисунок 3.5 - Изменение массы растительного сырья при нагревании

Из данных таблицы 3.4 видно, что по термической устойчивости в зоне температур до 120 °C мука шелухи овса марок 180, 250 и 560 незначительно уступает древесной муке, шелухе риса и пшеницы. При температурах от 50 до 250 °C общая потеря массы шелухи пшеницы и овса больше, чем у древесной муки и шелухи риса. Общие потери массы при нагревании до 600 °C у аграрных отходов заметно меньше, чем у древесной муки, видимо, из-за более высокого содержания в них минеральных веществ.

Полученные характеристики растительного сырья необходимо будет учитывать при получении в данной работе и анализе свойств лигноцеллюлозных материалов.

Таблица 3.4 – Термические характеристики растительного сырья

Растительное сырьё	Температурный интервал, °С (потеря массы, %)			Температура максимальной скорости потери массы, °С (общая потеря массы, %)
ДМ 180	50-120 (5 %)	150-250 (3 %)	250-600 (82 %)	365 (50 %)
Мука шелухи риса	50-110 (5 %)	150-250 (2 %)	250-600 (60 %)	350 (35 %)
Мука шелухи пшеницы	50-140 (5 %)	150-250 (5 %)	250-600 (57 %)	310 (69 %)
ОМ 180	50-170 (7 %)	150-250 (3 %)	250-600 (62 %)	310 (40 %)
ОМ 250	35-140 (7 %)	150-250 (3 %)	250-600 (60 %)	370 (40 %)
ОМ 560	40-180 (8 %)	150-250 (2 %)	250-600 (61 %)	350 (50 %)

Глава 4. Получение и свойства композиционных материалов с наполнителями из лигноцеллюлозных аграрных отходов и термопластичной полимерной матрицей

С научной точки зрения малоизученным является получение композиционных материалов термопластичной полимерной матрицей с использованием в качестве наполнителя при их получении шелухи пшеницы и овса и изучению свойств РПКт.

Для первичной оценки достоинств и недостатков использования шелухи пшеницы и овса при производстве РПКт были получены в одинаковых лабораторных условиях компрессионным прессованием с предварительным экструзией смесей всех компонентов композиты с полиэтиленовой матрицей (ПЭНД 273-83), смазывающими веществами и наполнителями: древесной мукой марки 180 (ДМ 180), неизмельчёнными шелухой риса, шелухой пшеницы и шелухой овса. Массовая доля наполнителя во всех композитах составляла 50 %, полиэтилена – 47 %, смазывающих веществ – 3%. Горячее компрессионное прессование гранул смесей РПКт, полученных экструзией, проводили в пресс-формах, нагретых до температуры 170 °С, в течение 2 минут с максимальным давлением 12 МПа.

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных композитов приведены в таблице 4.1.

Анализ результатов испытаний материалов показал, что композиты на основе аграрных лигноцеллюлозных отходов по сравнению с эталонным образцом (композитом с древесной мукой) имеют более высокую прочность на изгиб, ударную вязкость и ударную вязкость с надрезом. Исключение составляют композиты, наполненные неизмельчённой шелухой овса, показатель прочности при изгибе у которых был ниже, чем у образцов с древесной мукой и составлял в среднем 14,9

МПа против 18,8 МПа эталонного образца. Наибольшей прочностью при изгибе среди исследованных материалов обладали композиты, наполненные неизмельчённой шелухой риса. При анализе контактного модуля упругости максимальные значения были выявлены у образцов с неизмельчённой шелухой овса и с древесной мукой (390 и 400 МПа соответственно), минимальные среди исследованных образцов – у материалов с шелухой риса. Анализ твёрдости по Бринеллю выявил высокие результаты у материалов на основе древесной муки (38,5 МПа) и неизмельчённой шелухи овса (37,9 МПа).

Таблица 4.1 – Физико-механические свойства образцов ДПКТ

Свойства композита	Наполнитель			
	Древесная мука ДМ 180	Шелуха риса	Шелуха пшеницы	Шелуха овса
Прочность при изгибе, МПа	18,8	23,0	19,6	14,9
Твёрдость по Бринеллю, МПа	38,5	30,6	31,7	37,9
Контактный модуль упругости, МПа	400	299	313	390
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,7	4,8	4,5	4,8
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	5,5	9,0	5,9	7,9
Водопоглощение за сутки, % масс.	5,9	3,6	5,7	7,1
Водопоглощение за 30 суток, % масс.	12,9	11,7	17,1	15,1

Анализ водопоглощения показал, что наибольшей водостойкостью за 24 часа обладают материалы на основе неизмельчённой шелухи риса, наименьшей – композиты на основе шелухи овса. Через 30 суток наибольшее содержание влаги отмечали у композитов с шелухой пшеницы. При этом динамика поглощения влаги была менее выражена у образцов с шелухой овса и эталонных образцов, а наиболее

выражена у образцов с шелухой пшеницы, которые имели сравнительно низкий показатель влагопоглощения в первые сутки, и наиболее высокий – на 30-е сутки. Наименее интенсивно поглощали влагу материалы на основе древесной муки.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном отличии физико-механических свойств материалов, наполненных разными видами аграрных лигно-целлюлозных отходов, что обуславливает различие технологических и эксплуатационных свойств.

При выборе объектов для дальнейшей работы мы учитывали ряд факторов: данные, имеющиеся в отечественных и зарубежных источниках научно-технической информации; распространённость агрокультур и количество образующихся неиспользуемых отходов и их актуальность для России, Уральского региона и Свердловской области, наличие и стоимость сырья для производства РПКт, а также возможность применения изделий из соответствующих материалов. Перспективными для промышленного производства РПКт, с нашей точки зрения, являются материалы на основе шелухи пшеницы и овса. В пользу выбора пшеничной шелухи говорят также выявленные нами высокие показатели прочности при изгибе и ударной вязкости композитов на её основе. В пользу шелухи овса говорят высокие показатели твёрдости, контактного модуля упругости и ударной вязкости, которые показали композиты на её основе.

С научной точки зрения неизученным фактором при получении композитов с термопластичной полимерной матрицей является влияние на свойства РПКт степени измельчения шелухи пшеницы и овса. Установлено, что для шелухи риса этот фактор имеет важное значение [70].

4.1 Получение и свойства композитов с полиэтиленовой матрицей и наполнителем из измельчённой шелухи пшеницы

Важным вопросом для технологии производства полимерных композиционных материалов является роль размеров частиц наполнителя. Сведения о влиянии

размеров частиц шелухи пшеницы на свойства композитов с полиолефиновыми полимерными матрицами в литературе не были найдены.

Анализ влияния фракционного состава измельчённой шелухи пшеницы на физико-механические свойства РПКт с полиэтиленовой матрицей проводили на образцах, полученных методом компрессионного прессования при массовом соотношении в композите ПЭНД 273-83 (50 %) и смесью шелухи пшеницы (50 %). Использовали после измельчения фракции шелухи пшеницы, остающиеся на сетке сита с диаметром ячейки от 0,35 до 5 мм (далее фракции измельчённой шелухи пшеницы). Свойства полученных образцов РПКт с различными фракциями измельчённой шелухи пшеницы приведены в таблице 4.2.

Из данных таблицы 4.2 следует, что статистически достоверным являются лучшие свойства полученных РПКт с измельчённой шелухой пшеницы у фракции её частиц 5 мм для следующих свойств композита: ударная вязкость, ударная вязкость с надрезом, водопоглощение за 14 суток. Возможно, что это связано с длиной частиц наполнителя и соответствующего ей армирующего эффекта.

Если сравнить ударную вязкость РПКт (без надреза и с надрезом), полученных с неизмельчённой шелухой пшеницы (таблица 4.1) и фракцией частиц 5 мм (таблица 4.2), то несмотря на преимущество композита с фракцией частиц шелухи пшеницы 5 мм, по данным показателям он уступает композиту с шелухой риса. Вероятно, это связано с наличием в шелухе риса большого содержания двуоксида кремния.

В дальнейших исследованиях для изучения влияния содержания двуоксида кремния в составе РПКт с полиэтиленовой матрицей и шелухой пшеницы на физико-механические свойства и реологию был проведён многофакторный эксперимент по изготовлению и испытанию свойств образцов композитов с различным содержанием ПЭНД-273-83, неизмельчённой шелухи пшеницы, кварцевой муки и технологических добавок: стеариновая кислота, окисленный полиэтиленовый воск (ОПЕ), усилитель адгезии МЕТАЛЕН (таблица 4.3).

Таблица 4.2 – Свойства лабораторных образцов РПКт с разным фракционным составом шелухи пшеницы

Свойства РПКт	Фракции измельчённой шелухи пшеницы			
	5мм	2,5мм	0,7 мм	0,35мм
Прочность при изгибе, МПа ($\sigma_{и}$)	19,9	16,3	20,3	20,1
Твёрдость по Бринеллю, МПа (HB)	18,4	22,2	17,0	18,6
Контактный модуль упругости, МПа (M)	200	237	182	201
Прочность при растяжении, МПа (σ_p)	5,1	6,4	5,7	4,6
Ударная вязкость, кДж/м ² (a)	5,1	4,5	4,3	4,6
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ² (a_n)	6,5	5,6	5,8	5,9
Водопоглощение за 1 сутки, % мас. (W_1)	7,4	7,3	8,4	7,2
Водопоглощение за 14 суток, % мас. (W_{14})	14,4	16,0	17,4	16,9

Из полученных экструзией смесей этих компонентов компрессионным пресованием были получены образцы РПКт, физико-механические свойства которых приведены в таблице 4.4. Результаты измерений свойств полученных РПКт представлены в таблице 4.5.

При проведении анализа результатов экспериментов учитывали, что содержание в СМ полиэтилена (таблица 4.3) является мультиколлинеарным фактором, так как содержание этого компонента функционально зависит от содержания всех других компонентов ($Z_6 = 100 - Z_1 - Z_2 - Z_3 - Z_4 - Z_5$). Функционально зависимым от содержания стеариновой кислоты и общего количества смазывающих веществ является содержание в СМ окисленного полиэтилена.

Статистический анализ результатов эксперимента показал следующее. Полученные результаты корреляционного анализа содержания остальных компонентов в СМ свидетельствуют, что с доверительной вероятностью не менее 0,95 коллинеарными в данном плане компонентного состава (таблица 4.3) являются содержание

в смеси шелухи пшеницы и кварцевого песка (коэффициент парной линейной корреляции Пирсона $r_{Z_3Z_5} = -1,00$), а также общее содержание смазывающих веществ и содержание стеариновой кислоты ($r_{Z_1Z_2} = 0,65$). Для Z_2 и Z_4 парная линейная корреляция отсутствует ($r_{Z_2Z_4} = 0$), а для остальных пар компонентов корреляция слабая ($r < 0,3$) [72].

Получение и анализ регрессионных математических зависимостей свойств РПКт (Y_j) от их состава проводили по данным классического регрессионного анализа [72] в виде нелинейных полиномов второй степени с коэффициентами линейного, парного и квадратичного влияния содержания компонентов в композите следующего вида:

$$Y_j = b_{j0} + ЛЭ_j + ПЭ_j + КЭ_j,$$

$$ЛЭ_j = b_{j1}Z_1 + b_{j2}Z_2 + b_{j3}Z_3 + b_{j4}Z_4 + b_{j5}Z_5,$$

$$ПЭ_j = b_{j12}Z_1Z_2 + b_{j13}Z_1Z_3 + b_{j14}Z_1Z_4 + b_{j15}Z_1Z_5 + b_{j23}Z_2Z_3 + b_{j24}Z_2Z_4 + b_{j25}Z_2Z_5 + b_{j34}Z_3Z_4 + b_{j35}Z_3Z_5 + b_{j45}Z_4Z_5,$$

$$КЭ_j = b_{j11}Z_1^2 + b_{j22}Z_2^2 + b_{j33}Z_3^2 + b_{j44}Z_4^2 + b_{j55}Z_5^2,$$

где $ЛЭ_j$ – коэффициенты линейных эффектов влияния факторов на свойство РПКт, $ПЭ_j$ – коэффициенты эффектов парного влияния факторов на свойство РПКт, $КЭ_j$ – коэффициенты квадратичных эффектов влияния факторов на свойство РПКт.

Таблица 4.3 - Компонентный состав РПКт (мас. %)

Номер смеси	Смазывающие вещества		Кварцевая мука (Z ₃)	МЕТАЛЕН (Z ₄)	Шелуха пшеницы (Z ₅)	ПЭНД (Z ₆)
	Всего (Z ₁)	в том числе стеариновая кислота (Z ₂)				
1	4,2	3,528	1,6	0,8	48,4	45,0
2	4,2	3,528	1,6	4,2	48,4	41,6
3	4,2	3,528	1,6	0,8	48,4	45,0
4	4,2	3,528	8,4	4,2	41,6	41,6
5	4,2	0,672	8,4	0,8	41,6	45,0
6	4,2	0,672	8,4	4,2	41,6	41,6
7	4,2	0,672	1,6	0,8	48,4	45,0
8	4,2	0,672	1,6	4,2	48,4	41,6
9	0,8	0,672	1,6	0,8	48,4	48,4
10	0,8	0,672	8,4	4,2	41,6	45,0
11	0,8	0,672	8,4	0,8	41,6	48,4
12	0,8	0,672	8,4	4,2	41,6	45,0
13	0,8	0,128	8,4	0,8	41,6	48,4
14	0,8	0,128	8,4	4,2	41,6	45,0
15	0,8	0,128	1,6	0,8	48,4	48,4
16	0,8	0,128	1,6	4,2	48,4	45,0
17	5	2,500	5	2,5	45	42,5
18	0	0	5	2,5	45	47,5
19	2,5	2,500	5	2,5	45	45,0
20	2,5	0	5	2,5	45	45,0
21	2,5	1,250	10	2,5	40	45,0
22	2,5	1,250	0	2,5	50	45,0
23	2,5	1,250	5	5	45	42,5
24	2,5	1,250	5	0	45	47,5
25	2,5	1,250	5	2,5	45	45,0
26	2,5	1,250	5	2,5	45	45,0

Регрессионный анализ проводился с доверительной вероятностью 0,95 при последовательном включении в уравнение регрессии его членов со значимыми коэффициентами.

Для более достоверной оценки влияния содержания компонентов в СМ на свойства РПКТ исключали из статистического анализа коллинеарные факторы, оказывающие наименьшее влияние на исследуемое свойство, исходя из величины коэффициентов частной линейной корреляции.

При оценке влияния содержания компонентов на показатель текучести расплава СМ при температуре 190 °С и нагрузке 37,3 Н (ПТР) из коллинеарных факторов Z_3 и Z_5 наименьшее значение коэффициента частной линейной корреляции [73, 74] имеет содержание кварцевой муки ($r_{ПТРZ_3Z_1Z_2Z_4Z_5} = 0,07$; $r_{ПТРZ_5Z_1Z_2Z_3Z_4} = 0,38$). Из коллинеарных факторов Z_1 и Z_2 наименьшее значение коэффициента частной линейной корреляции имеет общее содержание смазывающих веществ ($r_{ПТРZ_1Z_2Z_3Z_4Z_5} = 0,00$; $r_{ПТРZ_2Z_1Z_3Z_4Z_5} = 0,11$). Поэтому получали регрессионное уравнение зависимости ПТР от содержания в СМ трёх переменных (содержания в СМ): стеариновой кислоты (Z_2), МЕТАЛЕН (Z_4) и шелухи пшеницы (Z_5). Наилучшим по величине нормированного коэффициента детерминации (R_H^2) является уравнение регрессии без коллинеарных переменных, представленное в таблице 4.5. Из полученного линейного уравнения регрессии следует, что в исследованном диапазоне концентраций компонентов СМ вязкость её расплава при температуре 190 °С уменьшается с увеличением в смеси концентраций шелухи пшеницы. Величина рассчитанного коэффициента частной линейной корреляции ($r_{ПТРZ_5}$) свидетельствует о сильном влиянии содержания шелухи пшеницы в СМ на показатель текучести её расплава (таблица 4.5).

Из данных табл. 4.5 следует, что увеличение содержания шелухи пшеницы в композите, исходя из полученного уравнения регрессии, оказывает очень сильное положительное влияние на прочность композита при статическом изгибе, и сильное влияние на его число упругости. При этом свой положительный синергетический вклад в упругость композита, хотя и не очень значительный по сравнению с

содержанием в композите шелухи пшеницы, вносит содержание в композите усилителя адгезии МЕТАЛЕН.

Таблица 4.4 - Свойства РПКт

Номер смеси	Показатель текучести расплава СМ, г/10 мин	Прочность при изгибе, МПа	Число упругости, %	Контактный модуль упругости, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²
1	1,75	25,1	40,2	2706	209	5,0	5,5
2	1,69	25,7	64,2	1300	105	3,9	5,5
3	1,40	18,0	58,8	1748	202	4,3	6,9
4	2,07	21,9	75,6	3291	210	4,4	6
5	1,51	23,0	69,0	2835	158	4,1	5,9
6	1,66	22,2	60,3	2047	118	4,2	6,3
7	1,30	23,7	59,2	2005	142	4,0	5,8
8	1,77	23,1	67,1	1250	166	4,6	5,0
9	0,93	20,3	59,5	2504	134	5,2	5,6
10	0,40	25,0	49,7	1810	137	6,0	7,2
11	1,21	22,3	52,4	1842	152	6,8	8,9
12	1,62	23,1	56,4	1930	159	5,2	8,5
13	1,81	25,5	60,1	1891	148	6,6	7,8
14	1,65	24,5	58,7	1736	142	5,7	6,5
15	1,18	26,5	54,0	1677	126	6,7	7,5
16	1,30	23,7	67,5	1477	155	5,6	6,1
17	1,88	25,4	69,7	1368	140	5,7	7,1
18	1,30	27,8	62,2	1606	138	5,7	8,1
19	2,28	30,3	63,0	1699	156	5,6	6,8
20	1,31	24,84	69,7	1424	128	6,1	7,2
21	1,80	30,5	64,7	1761	139	6,4	8,8
22	1,24	30,9	69,6	1510	117	6,1	6,6
23	2,16	27,5	68,4	2042	181	5,5	6,9
24	1,36	21,4	62,2	1483	114	6,7	8,7
25	1,87	24,4	59,2	2107	106	5,2	5,3
26	0,93	22,56	63,0	2173	110	4,5	6,2

С увеличением в композите содержания шелухи пшеницы и МЕТАЛЕН упругость композита возрастает (рисунок 4.1). Увеличение содержания шелухи

пшеницы в композите положительно сказывается на ударной прочности композита. Однако при этом наблюдается существенный антагонистический эффект снижения ударной вязкости композита при одновременном увеличении в композите содержания смазывающих веществ (рисунок 4.2). Для остальных свойств композитов их регрессионные зависимости от исследованного рецептурного состава с доверительной вероятностью 0,95 не являются значимыми.

Таблица 4.5 - Статистические характеристики полученных уравнений регрессии, адекватных для доверительной вероятности 0,95

Свойство РПКТ	Уравнение регрессии	Нормированный коэффициент детерминации	Коэффициент частной линейной корреляции
ПТР СМ при 190 °С, г/10 мин	$ПТР = 0,033Z_5$	0,883	$r_{ПТРZ_5} = 0,939$
σ , МПа	$\sigma = 0,5438Z_5$	0,941	$r_{\sigma Z_5} = 0,984$
Y, %	$Y = 1,242Z_5 + 0,05Z_4 \cdot Z_5$	0,942	$r_{YZ_5} = 0,950$ $r_{YZ_4,5} = 0,281$
a, кДж/м ²	$a = 0,143Z_5 - 0,0095Z_1 \cdot Z_5$	0,934	$r_{YZ_5} = 0,953$ $r_{YZ_4,5} = - 0,630$

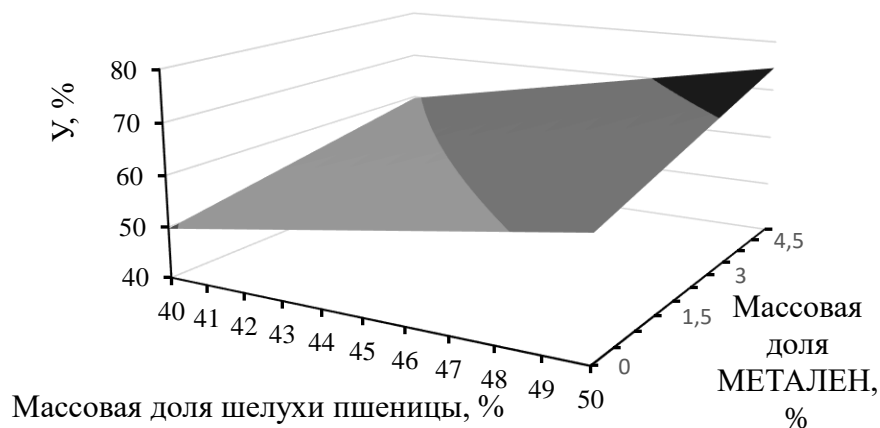


Рисунок 4.1 - Поверхность зависимости упругости композита от содержания в нём компонентов

Данные сканирующей электронной микроскопии показали (рисунок 4.3), что при введении в состав композита 10 мас.% кварцевой муки в присутствии усилителя адгезии МЕТАЛЕН (таблица 4.4., смесь № 23) однородность структуры композита не нарушается: на сломе практически отсутствуют области, в которых наполнитель не покрыт слоем полиэтилена. Этим можно объяснить высокие показатели механических свойств образцов композитов данного состава (прочности при изгибе, числа и модуля упругости, твердости).

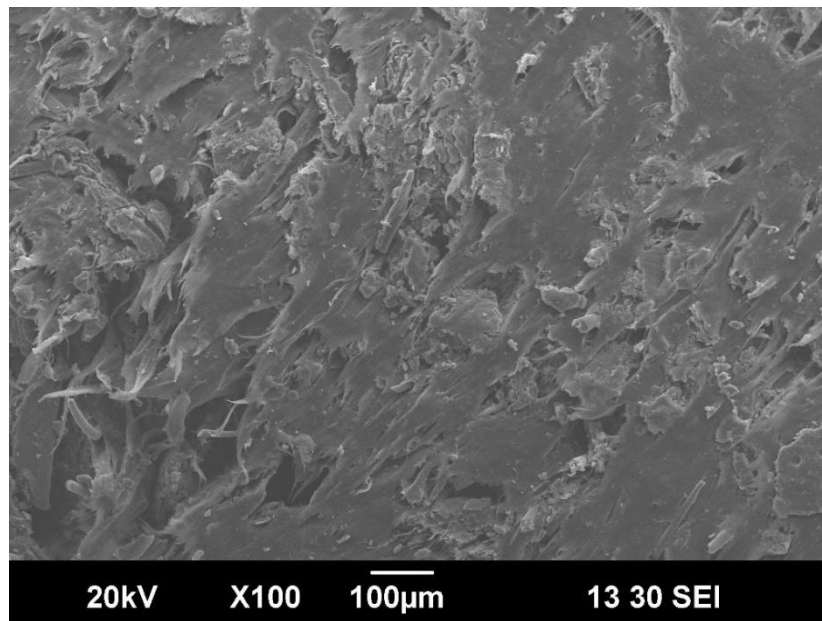
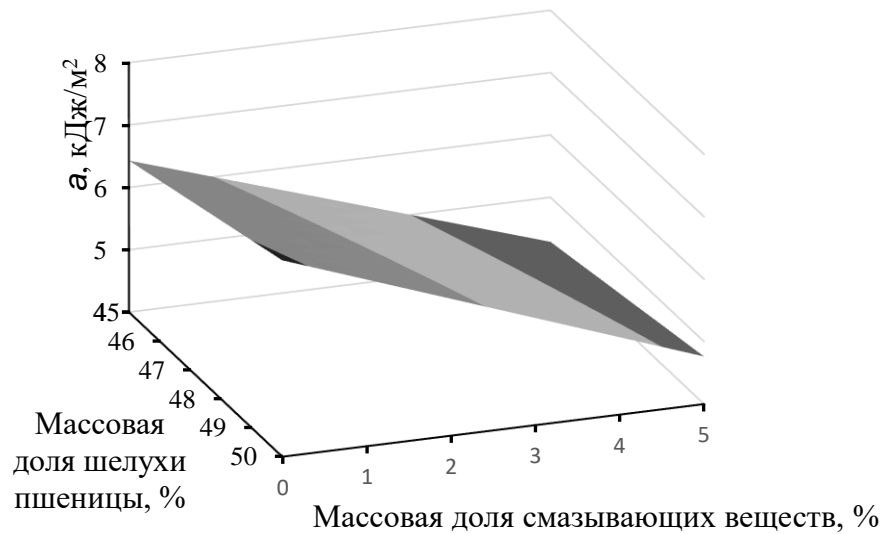


Рисунок 4.3 - Данные сканирующей электронной микроскопии смесь № 23

Слом образца РПКт (рисунок 4.4), полученного по рецептуре № 8 (таблица 4.4., смесь № 8), выглядит неоднородным: отдельные волокна наполнителя; пустоты; разрывы и впадины. Подобная микроструктура композиционного материала объясняет достаточно низкие значения показателей физико-механических свойств этого образца: по ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом, контактному модулю упругости и твердости он значительно уступает композиту с древесной мукой и шелухой риса.

Для сравнения был проведён анализ образцов, полученных по одной методике без компатибилизатора МЕТАЛЕН, содержащих в качестве наполнителя шелуху риса, шелуху пшеницы и смесь шелухи пшеницы с добавкой кварцевой муки с массовым соотношением в композите 45:5. Было установлено, что добавление кварцевой муки улучшает показатели прочности при изгибе, ударной вязкости и водопоглощения за 30 суток композита с шелухой пшеницы (таблица 4.6).

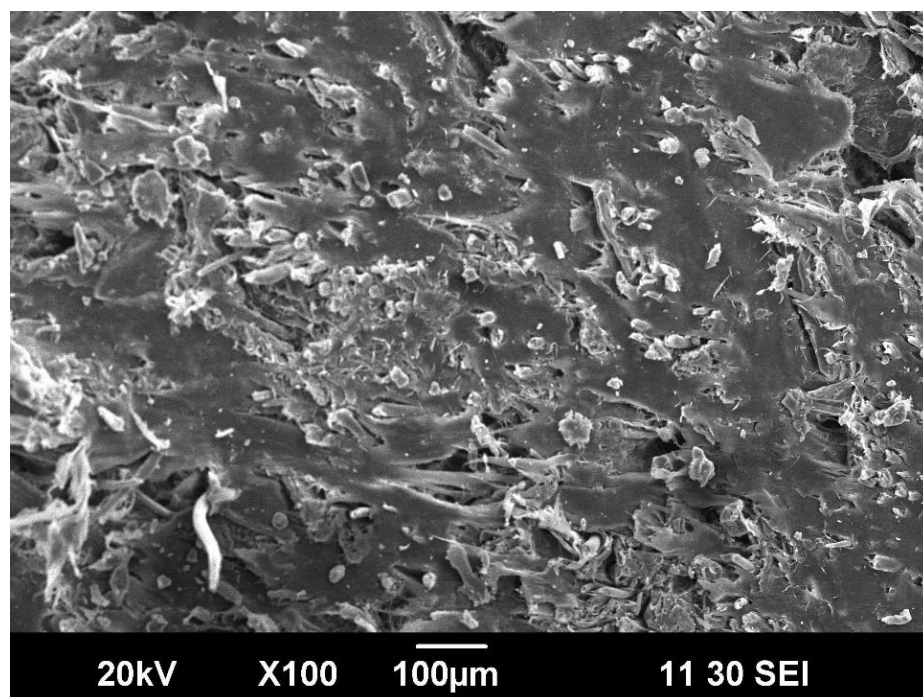


Рисунок 4.4 Данные сканирующей электронной микроскопии смесь № 8

Таблица 4.6 – Характеристики образцов композитов, полученных по одной методике

Показатель	Наполнитель			
	Шелуха риса	Древесная мука (марка 180)	Шелуха пшеницы	Смесь шелухи пшеницы и кварцевой муки (90:10 мас. ч.)
Прочность при изгибе, МПа	23,0	18,8	19,6	21,4
Ударная вязкость, кДж/м ²	4,8	3,7	4,5	6,7
Водопоглощение за 30 суток, мас. %	12	13	17	13

Таким образом, в изученном диапазоне изменения компонентного состава композитов с ростом в них массовой доли шелухи пшеницы пропорционально увеличиваются показатели прочности при статическом изгибе, упругости, ударной вязкости. При этом увеличение содержания в композиционном материале агента адгезии МЕТАЛЕН приводит к синергетическому росту упругости композита. Результаты выполненных исследований показали, что для получения полимерных композитов с полиэтиленовой матрицей возможна замена древесной муки ценных хвойных пород на шелуху пшеницы без потери качества изделий по показателям прочности при изгибе, ударной вязкости, ударной вязкости, водопоглощению. Добавки к шелухе пшеницы кварцевой муки в определённой пропорции с другими компонентами приводят к получению композитов, превосходящих по показателю ударной вязкости и композит с шелухой риса.

4.2 Получение и свойства композитов с полиэтиленовой матрицей и измельчённой шелухой овса

Как уже отмечалось ранее шелуха овса может представлять интерес для производства РПКт, так как использование её в неизмельчённом виде для наполнения полиэтилена придаёт материалам более лучшие по сравнению с древесной мукой и неизмельчённой шелухой пшеницы показатели ударной вязкости (таблица 4.1).

Учитывая влияние на показатели ударной вязкости измельчения и фракционирования шелухи пшеницы (таблица 4.2) были получены лабораторные образцы РПКт с промышленными фракциями измельчённой шелухи овса (далее муки шелухи овса).

Для получения лабораторных образцов РПКт методом компрессионного пресования использовали следующее массовое соотношение компонентов:

полиэтилен марки ПЭНД-272-83 - 47 %;

мука шелухи овса – 45 %;

стеариновая кислота – 0,75 %;

окисленный полиэтиленовый воск (ПОЕ) – 0,75 %;

МЕТАЛЕН – 1,5 %;

технологическая добавка мел – 5 %.

Свойства полученных лабораторных образцов РПКт с мукой шелухи овса марок 180, 250 и 560 приведены в таблице 4.7. В качестве эталона по аналогичной методике и рецептуре был получен ДПКт с древесной мукой марки 180.

Таблица 4.7 - Свойства лабораторных образцов РПКт с мукой шелухи овса

Показатель	Наполнитель			
	Древесная мука ДМ-180	Мука шелухи овса		
		ОМ 180	ОМ 250	ОМ 560
Прочность при изгибе, МПа	23,0	19,9	21,6	22,6
Твёрдость по Бринеллю, МПа	73,8	45,2	37,8	52,8
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,3	1,9	2,5	3,2
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	5,3	4,5	4,9	4,2
Водопоглощение за сутки, % (мас.)	2,7	4,7	7,6	4,7
Водопоглощение за 7 суток, % (мас.)	9,5	16,0	9,9	11,7
Разбухание в воде по толщине за сутки, %	11,2	6,8	3,7	13,2
Разбухание в воде по толщине за 7 суток, %	12,0	11,6	11,9	16,4

Из данных таблицы 4.7 следует, что при увеличении линейных размеров муки шелухи овса наблюдается тенденция повышения прочности РПКт при статическом изгибе (рисунок 4.4) и их ударной вязкости (рисунок 4.5). При этом композиты с мукой ОМ 250 и ОМ 560 по показателю ударной вязкости превосходят эталонный образец ДПКт с древесной мукой ДМ 180.

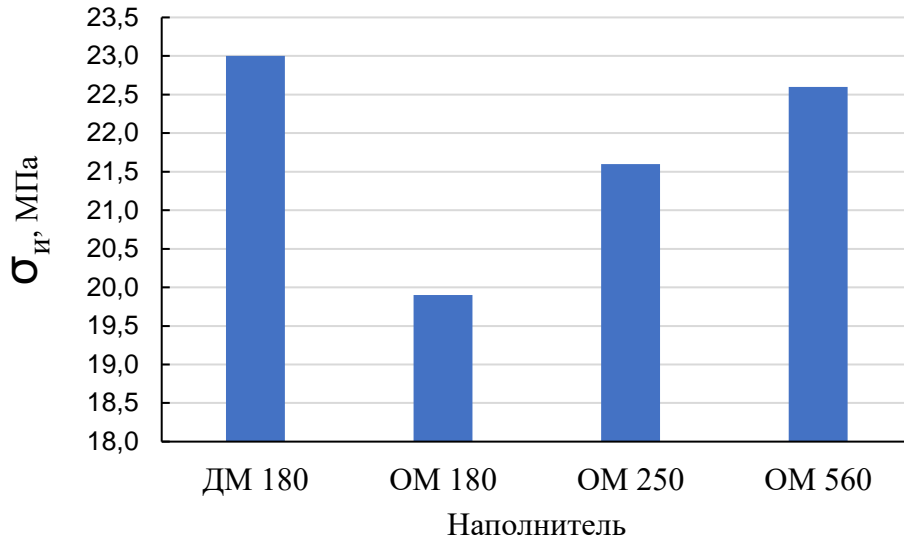


Рисунок 4.4 - Прочность РПКт при изгибе

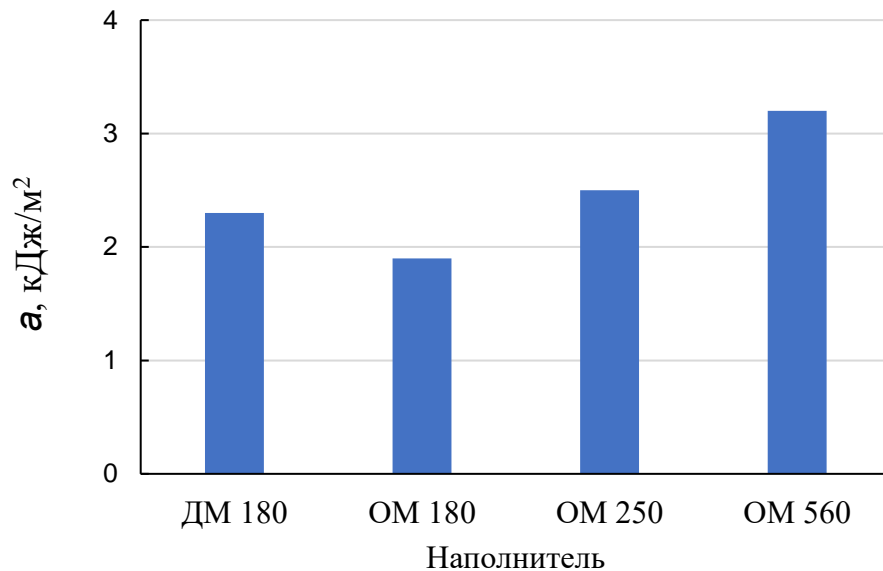


Рисунок 4.5 - Ударная вязкость РПКт

Для получения лабораторных образцов РПКт методом литья под давлением в качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен с повышенной, по сравнению с ПЭНД 273-83, текучестью расплава – литьевую марку полиэтилена низкого давления СНОЛЕН ИМ 26/64. Массовое соотношение компонентов при получении их смеси экструзией было следующее:

полиэтилен марки СНОЛЕН ИМ 26/64 - 47 %;

мука шелухи овса – 45 %;

стеариновая кислота – 0,75 %;

окисленный полиэтиленовый воск (ОПЕ) – 0,75 %;

МЕТАЛЕН – 1,5 %;

мел – 5 %.

Свойства полученных литьём под давлением лабораторных образцов РПКт с мукой шелухи овса марок 180, 250 и 560 приведены в таблице 4.8. В качестве эталона по аналогичной методике и рецептуре был получен ДПКт с древесной мукой марки ДМ-180.

Таблица 4.8 - Свойства лабораторных образцов РПКт с мукой шелухи овса, полученных литьём под давлением

Показатель	Наполнитель			
	Древесная мука ДМ-180	Мука шелухи овса		
		ОМ 180	ОМ 250	ОМ 560
Прочность при изгибе, МПа	31,8	28,1	26,7	30,1
Прочность при растяжении, МПа	19,2	16,3	17,6	18,1
Ударная вязкость, кДж/м ²	6,8	5,4	3,7	6,0
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	0,5	0,4	0,4	0,6
Водопоглощение за сутки, % (мас.)	0,9	2,1	1,3	1,4
Водопоглощение за 7 суток, % (мас.)	1,7	5,9	2,2	3,3

Из данных таблицы 4.8 следует, что при увеличении линейных размеров муки шелухи овса наблюдается тенденция повышения прочности РПКт при растяжении (рисунок 4.6). При этом композиты с мукой ОМ 560 по показателю ударной вязкости с надрезом превосходят эталонный образец ДПКт с древесной мукой ДМ 180.

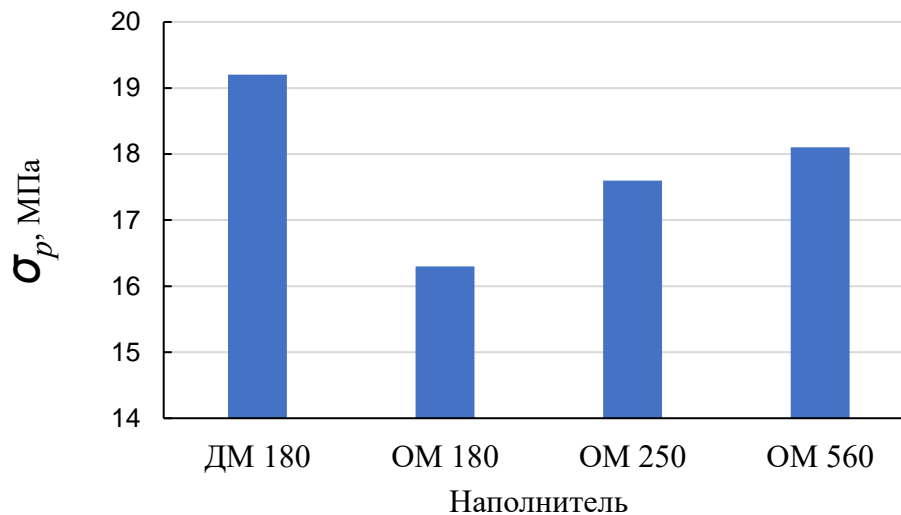


Рисунок 4.6 -Прочность РПКт при растяжении

4.3 Выбор и проверка в промышленных условиях технологии получения изделий из РПКт с мукой шелухи пшеницы и овса

Исходя из анализа современного состояния и тенденций развития рынка изделий из РПКт, наиболее востребованными являются изделия строительного назначения сложной формы (декинг, сайдинг и др.). Наиболее экономически выгодными и распространёнными для получения таких изделий являются экструзионные технологии [2,3,75]. Существует две промышленные технологии получения строительных изделий из РПКт методом экструзии [76]: двухстадийная и прямая экструзия. При обеих технологиях важным технологическим фактором является влажность наполнителя. Как для древесной муки, так и муки шелухи пшеницы и овса влажность наполнителя не должна превышать 1 мас. %. Не менее важным является содержание влаги и в полимере. Для обеспечения этих требований в технологической схеме получения декинга из термопластичного полимера и муки шелухи пшеницы или овса нужно предусмотреть стадию сушки этих компонентов в соответствующем оборудовании. В соответствии с этими требованиями, например, двухстадийная схема получения декинга из РПКт с шелухой овса (рисунок 4.7) будет состоять из следующих технологических стадий:

1. Приём и хранение сырья
2. Смешение и сушка смеси термопластичного полимера и муки шелухи овса
3. Смешение с сухой смесью термопластичного полимера и муки шелухи овса остальных компонентов (технологических и специальных добавок)
4. Получение гранул смеси компонентов
5. Получение экструдата
6. Охлаждение экструдата водой
7. Калибрование охлаждённого экструдата
8. Разделка экструдата по длине
9. Обработка поверхности декинга (шлифование, тиснение и др.)
10. Сортировка и хранение готового декинга
11. Измельчение и рециклинг отходов собственного производства

На первой стадии мука из шелухи овса фракции 250, расфасованная по 11 кг в полипропиленовые мешки с полиэтиленовым вкладышем, поступает на поддонах в виде паллетов, стянутых стрейч-пленкой, и хранится в закрытых помещениях. Полиэтилен низкого давления, расфасованный в полипропиленовые мешки (25-50 кг) или биг-бэги (250-500 кг), хранится в закрытых помещениях. Технологические и специальные добавки, в упаковке, предусмотренной производителем, хранятся в закрытых помещениях.

На второй стадии мука из шелухи овса, полиэтилен технологические и специальные добавки транспортируются со склада к месту растаривания. Растаривание пакетов с исходными компонентами происходит вручную. Растаренные компоненты вручную загружаются в бункеры-дозаторы.

Допускается использовать в рецептурах до 10 м.ч. измельченных твёрдых отходов производства вместо муки из шелухи овса и полиэтилена.

На третьей стадии компоненты профиля засыпаются в высокоскоростной смеситель-сушилку. Смешение компонентов происходит в 2 этапа. На первом этапе в первой камере смесителя растительно-полимерная смесь нагревается до 110-115 °С для снижения влажности её компонентов и перемешивается в течение

6-10 минут. Нагрев древесно-полимерной смеси на первой стадии смешения осуществляется за счет электронагревателя, а также энергии, выделяющейся при трении частиц древесно-полимерной смеси. Рабочий объем камеры смесителя, в которой происходит нагрев, рассчитан на загрузку 100-500 кг смеси.

На втором этапе смешения происходит охлаждение смеси до комнатной температуры. С целью охлаждения древесно-полимерной смеси в рубашку второй камеры смесителя поступает водопроводная вода. Время охлаждения смеси 10-14 минут.

Суммарная продолжительность нахождения компонентов ДПС в смесителе в течение одного цикла смешения составляет до 20 минут. Вспомогательные операции, включая загрузку и выгрузку компонентов смеси занимают 10 минут.

На четвертой стадии полученная смесь поступает в двухшнековый экструдер-гранулятор. Экструдер-гранулятор имеет зону дегазации и снабжен принудительным питателем, который под давлением направляет древесно-полимерную смесь в материальный цилиндр экструдера. Экструзия проходит при температурах 170 – 185 °С. Полученный расплав пропускается под давлением через экструзионную головку грануляции с 16 отверстиями диаметром 4 мм каждое. На выходе из гранулятора экструдат подвергается измельчению режущим устройством. Длина отрезка растительно-полимерных гранул составляет 3-5 мм. Полученные гранулы системой пневмотранспорта направляются в формующий экструдер.

На пятой стадии гранулы поступают в одношнековый экструдер, который должен иметь зону дегазации. Экструзия проходит при температурах 150 – 160 °С. Для производства декинга, применяется соответствующая формующая оснастка (экструзионная головка).

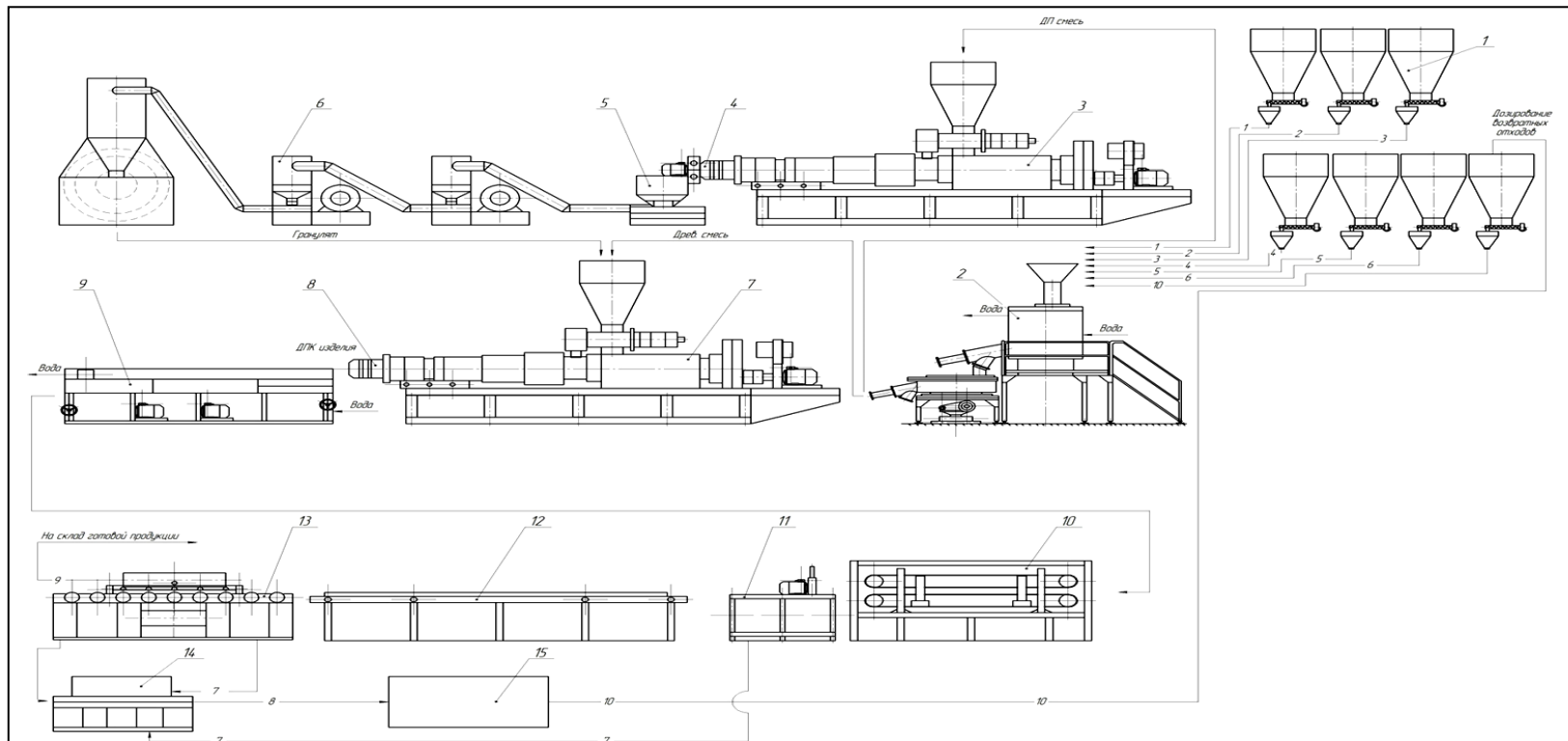


Рисунок 4.7 – Технологическая схема производства декинга:

1 – бункеры-дозаторы; 2 – смеситель-сушилка; 3 – экструдер-гранулятор; 4 – экструзионная головка грануляции; 5 – отрезное устройство; 6 – пневмотранспортер; 7 – экструдер; 8 – экструзионная головка; 9 – вакуум-калибровочный стол; 10 – тянущее устройство; 11 – отрезное устройство; 12 – укладчик; 13 – шлифовальная установка; 14 – мельница-дробилка; 15- бункер хранения измельченных отходов.

На шестой стадии полученный на выходе из экструдера профиль захватывается тянущим устройством. Через вакуум-калибровочный стол, снабженный ванной для охлаждения, профиль поступает на отрезное устройство и обрезается по заданной длине. Готовое изделие подаётся на стол-укладчик. Затем при необходимости обрабатывается в шлифовальной установке.

Шлифование профиля проводится с одной стороны на шлифовальной установке. Также возможно нанесение древесного рисунка на полученный профиль при помощи установки для горячего тиснения с температурой вала 180 – 190 °С.

Полученный профиль проверяется по показателям качества в соответствии с требованиями технических условий. Кондиционный профиль отправляется на склад готовой продукции. Брак и остатки профиля после испытаний направляются на дробление и повторное использование.

Брак производства, остатки профиля после испытаний и твёрдые отходы при экструзии и резке профиля по длине поступают в мельницу-дробилку (измельчитель). Измельченные отходы направляются в бункер хранения отходов и далее транспортируются к бункеру-дозатору возвратных отходов.

4.3.1 Опытно-промышленная проверка технологии получения экструзией декинга из РПКт с мукой шелухи овса

По заказу ООО «Композит-основа» были проведены опытно-технологические работы в ООО «СкринЕК» по получению прямой экструзией террасной доски с полиэтиленовой полимерной матрицей и мукой шелухи овса марки 250.

На технологической линии ООО «СкринЕК» были проведены опытные работы по получению декинга с традиционными для предприятия технологическими параметрами с рецептурой сырья, представленной в таблице 4.9.

В результате этого промышленного эксперимента была получена бракованная продукция по внешнему виду: изогнутая поверхность декинга, вздутия и неоднородность окраски его боковой поверхности (рисунки 4.8 и 4.9).



Рисунок 4.8 – Бракованная партия декинга, изогнутая поверхность, вздутия

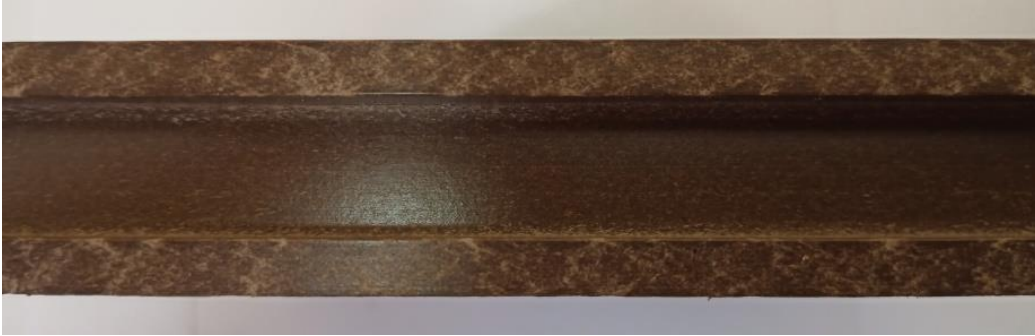


Рисунок 4.9 – Бракованная партия декинга, неоднородность окраски

В следующем эксперименте было увеличено содержание в смеси сырья муки шелухи овса и не использовался краситель. Рецептuru сырья этого эксперимента приведена в таблице 4.10.

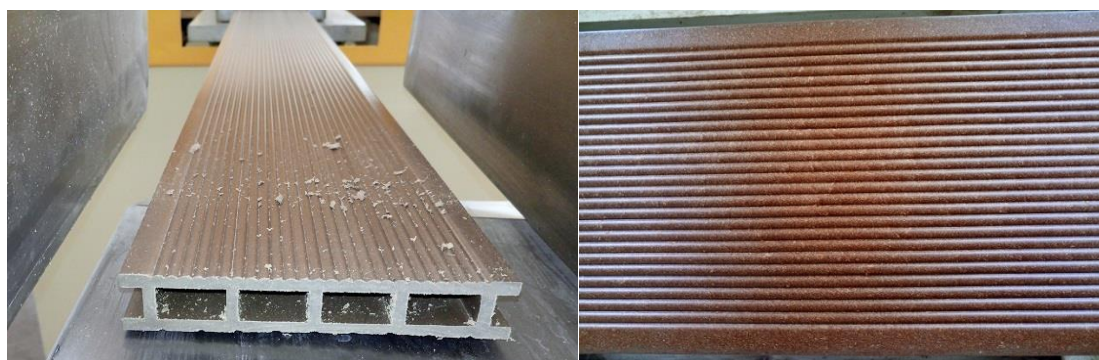
Таблица 4.9 - Рецептuru сырья при получении декинга из шелухи овса

Компоненты	Количество, мас. %
Мука из шелухи овса (ОМ 250)	65,0
ПЭНД 273-83	27,0
МЕТАЛЕН	1,5
Воск полиэтиленовый	2,5
Светостабилизатор	0,2
Термостабилизатор	0,3
Мел	2,0
Краситель	1,5

Внешний вид образцов декинга, полученных по скорректированной рецептуре, не уступал промышленным образцам с наполнителем из древесной муки (рисунок 4.10). У этих образцов наблюдалась необходимая геометрия, при этом был получен равномерный коричневый цвет декинга без добавления красителя.

Таблица 4.10 – Скорректированная рецептура сырья при получении декинга из шелухи овса

Компоненты	Количество, мас. %
Мука из шелухи овса (ОМ 250)	68,5
ПЭНД 273-83	25,0
МЕТАЛЕН	1,5
Воск полиэтиленовый	2,5
Светостабилизатор	0,2
Термостабилизатор	0,3
Мел	2,0
Краситель	0,0



1

2



3

Рисунок 4.10 – Фотографии опытно промышленного образца декинга, полученного на технологической линии ООО «СкринЕК». 1 - вид образца с торца, 2 – цвет образца без шлифования и тиснения, 3 – образец после шлифования и тиснения.

В результате проведенных (таблица 4.11) исследований установлено, что decking с мукой из шелухи овса находится на сопоставимом уровне с композитом на основе древесной муки марки ДМ-300 по показателям твердости по Бринеллю, предела прочности при изгибе, предела прочности при растяжении и водопоглощения, а по показателю ударной прочности композит с мукой из шелухи овса почти в 2 раза превосходит аналог с древесной мукой.

Таблица 4.11 - Свойства образцов декинга, полученных с полиэтиленом низкого давления

Показатель свойств декинга	Производитель			
	ООО «СкринЕК»		Компания JBD, Китай (наполнитель древесная мука*)	Компания Мультипласт, г. Казань (наполнитель древесная мука*)
	Наполнитель			
	Мука из шелухи овса ОМ 250	Древесная мука ДМ-300		
Твердость по Бринеллю, МПа	57,4	55,6	55,8	50,0
Ударная прочность, кДж/м ²	6,2	3,2	*	*
Предел прочности при изгибе, МПа	32,8	29,5	*	*
Водопоглощение за сутки, %	2,1	3,9	3,5	3,3
Водопоглощение за 7 суток, %	9,3	10,5	9,8	9,4
Водопоглощение за 30 суток, %	18,6	18,0	18,0	20,2
Плотность, кг/м ³	1172	1123	*	*

*- данные производителем не приводятся

Из полученных данных (таблица 4.11) следует, что возможна замена древесной муки на муку из шелухи овса при получении экструзией изделий сложной формы в промышленных условиях на существующих технологических линиях без существенного изменения режимов переработки.

Исходя из полученных результатов экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Неизмельчённая и измельчённая шелуха пшеницы и овса могут быть использованы в качестве наполнителей полиэтилена при получении изделий из композиционных материалов методами компрессионного прессования, экструзии и литья под давлением.

2. Наполнение полиэтилена марки ПЭНД 273-83 шелухой пшеницы и овса вместо древесной муки приводит к увеличению ударной вязкости изделий, полученных компрессионным прессованием. Введение двуоксида кремния в форме кварцевого песка в состав РПКт с шелухой пшеницы и полиэтиленовой матрицей увеличивает ударную стойкость композитов. Композиты с шелухой овса обладают более высокой ударной стойкостью по сравнению с композитами с шелухой пшеницы.

3. Изделия, полученные методами компрессионного прессования и литья под давлением из РПКт с полиэтиленовой матрицей, шелухой пшеницы и овса, уступают изделиям с древесной мукой по водостойкости.

4. Применение в качестве наполнителей РПКт с полиэтиленовой матрицей фракций измельчённой шелухи пшеницы и овса может обеспечить получение более высоких значений некоторых физико-механических показателей их свойств. Зависимость многих свойств РПКт от состава их компонентов в большинстве случаев имеет индивидуальный характер.

5. Получены в виде регрессионных уравнений закономерности влияния содержания в из РПКт с полиэтиленовой матрицей и шелухой пшеницы добавок кварцевого песка и технологических добавок на физико-механические показатели изделий, полученных компрессионным прессованием.

6. Апробация в опытно-промышленных условиях технологии получения экструзией террасной доски из РПКт с полиэтиленовой матрицей и мукой шелухи овса подтвердила результаты лабораторных исследований и показала перспективность её практического использования.

Глава 5. Получение и свойства растительных пластиков из лигноцеллюлозных аграрных отходов

В диссертационной работе А.В. Савиновских [62] показана возможность и практическая целесообразность получения компрессионным прессованием в стальных закрытых пресс-формах растительных пластиков без применения синтетических связующих (РП) из неизмельчённой шелухи пшеницы с использованием в качестве активаторов химической деструкции лигнина уротропина, пероксида водорода и изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА).

В данной диссертационной работе для получения РП из неизмельчённой шелухи и овса были использованы для химической активации лигнина смесь пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия (МВМФН), относящегося к типу полиоксометаллатов с брутто-формулой $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$. Из аналитического обзора следует, что МВМФН является эффективным средством управления скоростью химических реакций лигнина.

5.1 Кинетический анализ

Для более точной оценки формальной кинетики химических реакций, происходящих при получении пластиков без связующих, были подробно изучены структура лигнина, составляющие и связи.

Ароматическая часть древесного и растительного сырья – это лигнин (рис.5.1), который представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения фенольной природы, построенных из мономерных звеньев, называемых фенилпропановыми структурными единицами [77].

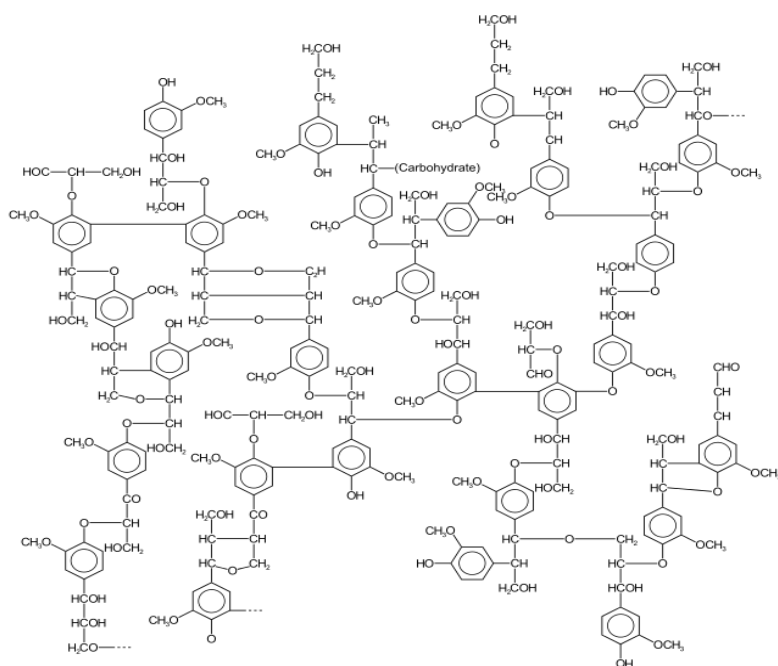


Рис.5.1 - Химическая структура лигнина

Макромолекулы лигнина образуются в результате сочетания феноксильных радикалов, подобно другим природным фенольным веществам.

Мономерными составляющими звеньями лигнина являются фенилпропановые структурные единицы (ФПЕ), обозначаемые сокращенно С6-С3. или единицы С9. В процессе биосинтеза лигнина образуются единицы трех типов: гваяцилпропановые, или G-единицы (I), рассматриваемые как производные пирокатехина (Ia); сирингилпропановые, или S-единицы (II) – производные пирогаллола (IIa); гидроксифенилпропановые или H-единицы (III) - производные одноатомного фенола(IIIa) (рис. 5.2) [77].

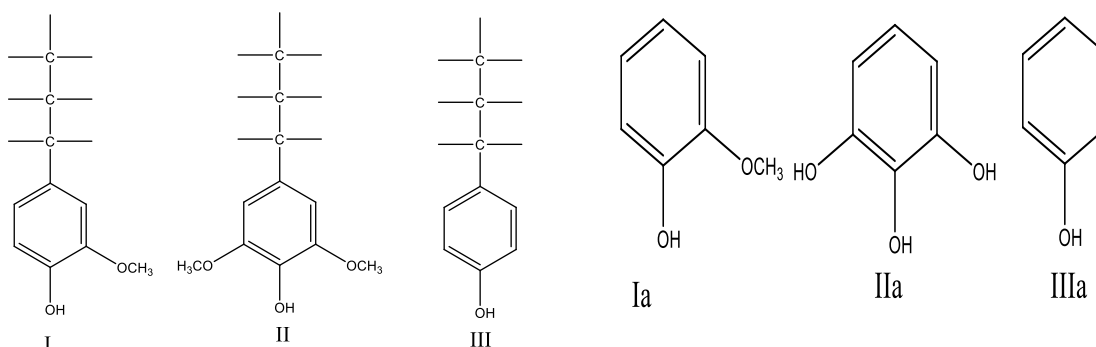


Рисунок 5.2 Фенилпропановые структурные единицы лигнина

В лигнине хвойных пород преобладают гваяцилпропановые единицы, но в его состав входят также в небольшом количестве гидроксифенилпропановые единицы и сирингилпропановые единицы.

Любой лигнин, как лиственный, так и хвойных древесных пород, представляет собой гетерополимер. Лигнин имеет высокую степень химической неоднородности. Разветвленные макромолекулы растворимых лигнинов и протяженные участки цепей в сетчатой структуре, в отличие от таких важнейших биополимеров растительных и животных тканей, как целлюлоза и белки, имеют нерегулярное строение [77,78].

Вопрос связи лигнина с углеводами в древесине и, в частности, связи с гемицеллюлозами в лигноуглеводной матрице - один из сложных и полностью еще не решенных вопросов химии лигнина, имеющий многолетнюю историю. Первоначально, на основании результатов микроскопических наблюдений образцов древесины и остатков клеточных стенок после удаления либо углеводов, либо лигнина, полагали, что лигнин тесно связан с углеводами, но эта связь чисто механическая, и лигнин в древесинном веществе является инкрустирующим компонентом.

Однако, трудность разделения полисахаридов и лигнина привела к предположению о существовании химических связей между лигнином и углеводами. Установили, что для извлечения лигнина из клеточных стенок органическими растворителями, растворяющими выделенные препараты лигнинов, необходимо присутствие каталитических количеств сильных минеральных кислот или воздействие гидролизующих ферментов. Невозможно ни извлечь углеводы из древесины без удаления некоторого количества лигнина, ни полностью удалить лигнин без разрушения некоторой части углеводов. Препараты выделенных из древесины холоцеллюлозы и целлюлозы, а также технические целлюлозы всегда содержат большую или меньшую примесь остаточного лигнина, и, наоборот, препараты выделенных лигнинов всегда содержат примесь углеводов. В настоящее время большинство исследователей пришли к заключению о существовании химических связей лигнина с гемицеллюлозами. Небольшая часть низкомолекулярного лигнина, возможно, находится в свободном состоянии и может извлекаться подходящими растворителями в отсутствие кислотных катализаторов. Основная же часть лигнина может быть выделена только при помощи сравнительно жестких обработок, разрушающих химические связи лигнина с углеводами, но изменяющих в какой-то степени

сам лигнин. Доводом в пользу существования химических связей служит также выделение лигноуглеводных комплексов (ЛУК) нейтральными растворителями после извлечения лигнин механического размола из тонко размолотой древесины. С целлюлозой лигнин, по-видимому, не связан, но вместе с гемицеллюлозами в ходе биосинтеза он может оказаться внутри ее микрофибрилл (в паракристаллической части), и тем самым осложнится отделение лигнина от целлюлозы.

Обобщив имеющийся в литературе материал и используя известные закономерности физики и химии полимеров, Эриньш [79] предложил модель лигнин-гемицеллюлозной матрицы как полимерной композиции типа взаимопроникающих сеток. Лигнин-гемицеллюлозная матрица образуется взаимоналожением трех сетчатых структур: сетчатой структуры самого лигнина, сетки, образованной ковалентными связями лигнина с гемицеллюлозами; сетки, образованной межмолекулярными водородными связями и ситами физического взаимодействия в лигнине, в гемицеллюлозах и между ними. Матрица микрогетерогенна и состоит из областей разного состава с различной плотностью сетки. Лигнин в ней находится в виде глобулярных микроблоков со сравнительно плотной сеткой поперечных связей, которые, в свою очередь, включены в менее плотную сетчатую структуру. Считают, что ковалентные связи лигнина с гемицеллюлозами образуются в ходе его биосинтеза. Изучение типов ковалентных связей лигнина с гемицеллюлозами проводят по двум направлениям: исследование образования связей лигнина с углеводами в ходе биосинтеза; исследование состава и строения ЛУК, выделенных из древесины, с привлечением методов деструкции, химического анализа, ЯМР-спектроскопии и др.

В настоящее время предполагают существование трех основных типов ковалентных связей лигнина с нецеллюлозными полисахаридами:

1. Сложноэфирная связь в α -положении пропановых цепей в ФППГ: лигнина со звеньями D-галактуроновой кислоты в полиуронидах (пектиновых веществах) и D-глюкуроновой кислоты в ксиланах, образующаяся в результате нуклеофильного присоединения карбоксильных групп к промежуточным хинонметидным структурам. Этот тип связи показан на примере связи лигнина с глюкуроноксианом на рис

5.3. Такие связи содержится преимущественно в древесине лиственных пород, богатых глюкуроноксианомы. Сложноэфирные связи легко гидролизуются в кислой и щелочной средах, даже при мягкой щелочной обработке.

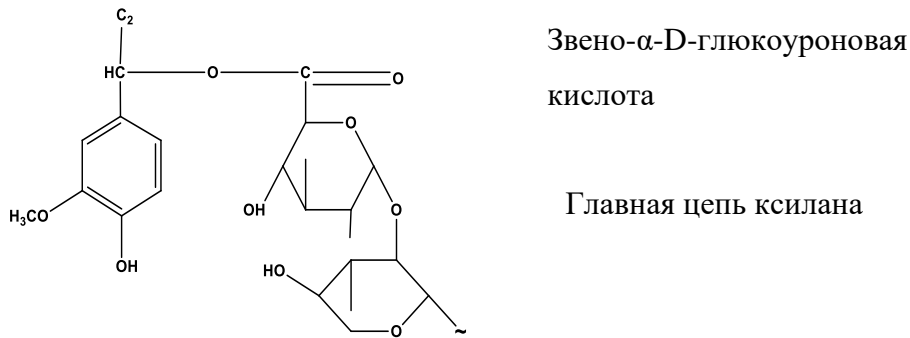


Рисунок 5.3 Сложноэфирная связь лигнина.

2. Фенилгликозидная связь с редуцирующими концевыми звеньями в макромолекулах нецеллюлозных полисахаридов. Такие связи могут быть пиранозидными и фуранозидными (рис 5.4). Механизм их образования пока четко не установлен.

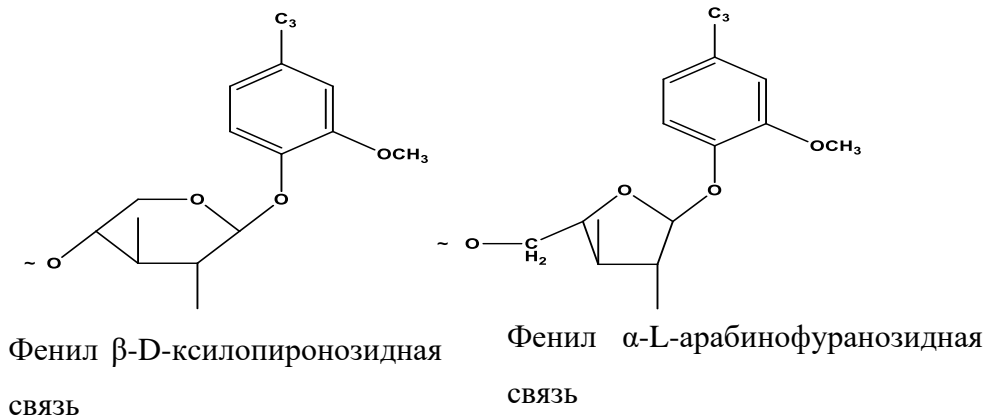


Рисунок 5.4 Фенилгликозидные связи лигнина.

3. Простая эфирная связь в α -положении (бензилэфирная связь) со звеньями L-арабинофуранозыарабиноглюкуроноксианомы и арабианомы в комплексе пектиновых веществ, со звеньями D-галактопиранозыгалактоглюкоманнаномы и галактаномы в пектиновых веществах (рис 5.5, 5.6). Бензилэфирная связь может образоваться и со звеньями моносахаридомы в главных цепях, например со звеньями D-ксилозы в ксиланах и звеньями D-маннозы в маннанах с участием вторичных гидроксильных групп, по всей вероятности, у 3-го атома углерода.

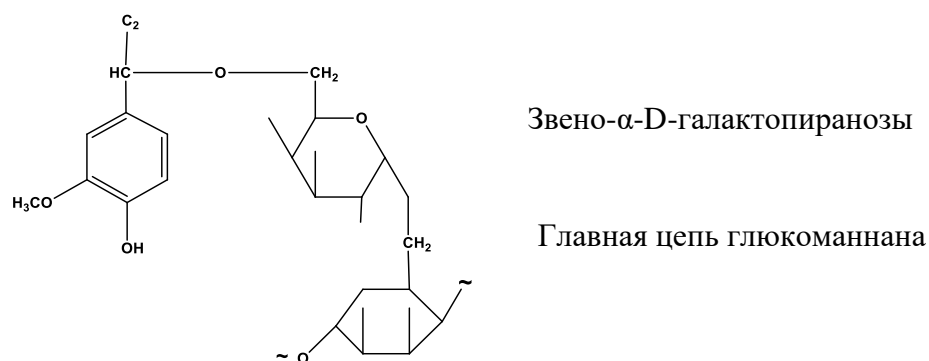


Рисунок 5.5 Бензилэфирная связь лигнина

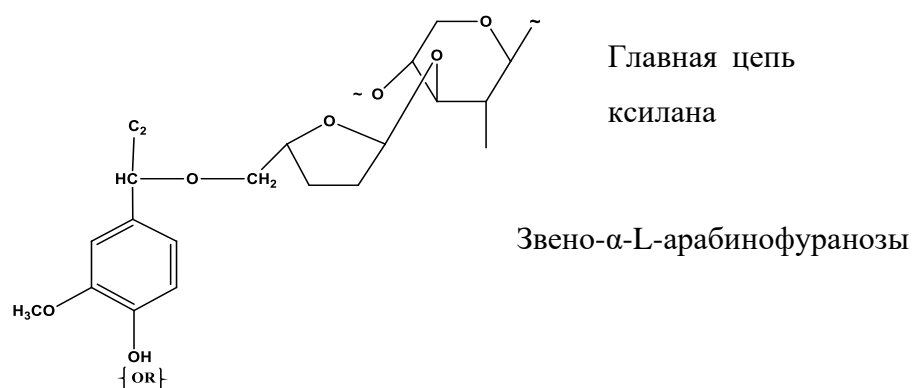


Рисунок 5.6 Бензилэфирная связь лигнина

Кинетический анализ различных физических и химических превращений имеет наиболее эффективное практическое применение при использовании методов термического анализа, основанных на зависимости скорости реакции от температуры, степени превращения и времени.

Для изучения формальной кинетики химических реакций лигнина шелухи пшеницы в присутствии пероксида водорода и МВМФН, в сравнении с сосновым опилом, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциального сканирующего калориметра METTLER TOLEDO DSC 823e/700 были проведены измерения тепловых потоков смесей растительного сырья с катализаторами в закрытых стальных тиглях. Динамические ДСК измерения проводились при скоростях нагрева 2,5, 5, 10, 20 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 300 °С. Масса навесок образцов смесей была 10 мг.

Процесс получения РП с шелухой пшеницы (РП-БС) и сосновыми опилками (ДП-БС) состоит из двух стадий: гидролиз лигнина и формирование пластика. Каждая из стадий была изучена отдельно. Для определения кинетических параметров использовались математические модели Фридмана и Озава-Флинн-Уолла. Эти методы используют максимум информации из термических кривых и дают зависимость энергии активации от степени превращения [80,81,82,83].

Первоначально были изучены закономерности процесса получения РП-БС из неизмельчённой шелухи пшеницы с использованием в качестве активатора химической деструкции лигнина смесь пероксида водорода и МВМФН. Исходная влажность пресс-материала составляла – 16 %, расход пероксида водорода – 5 мас. % (от содержания лигнина в пресс-сырье), расход МВМФН – 6% (от массы пероксида водорода).

Процесс получения растительного пластика состоит из двух стадий: гидротермическая деструкция лигнин-углеводного комплекса (эндотермический процесс) и формирование пластика (экзотермический процесс). Поэтому эти процессы рассмотрены раздельно.

Анализ кинетических зависимостей по Friedman и Ozawa-Flynn-Wall (см.рис. 5.8-5.11) указывает, что процесс гидротермической деструкция лигнин-углеводного комплекса достаточно сложный (это свидетельствует о непостоянстве угла наклона прямых зависимостей $\log(\text{скорости нагрева})$ от обратной температуры ($1000\text{K}/T$) рис. 5.8; 5.10, а также непостоянство энергии активации в зависимости от степени превращения рис. 5.9 и 5.11).

Поэтому для расчета кинетических параметров применялась формальная кинетика с использованием зависимостей для реакции 1-го порядка, 2-го порядка, n-порядка и n-порядка с автоускорением (см. приложение Б). Наилучшей моделью является реакция 2-го порядка. Графическое решение представлено на рис. 5.7, а кинетические параметры в табл.5.1.

На стадии формирования пластика с сосновыми опилками проведены аналогичные исследования ДСК результатов.

Анализ зависимостей по Friedman и Ozawa-Flynn-Wall (см.рис. 5.13-5.16) указывает, что процесс формирования растительного пластика достаточно сложный (это свидетельствует о непостоянстве угла наклона прямых зависимостей $\log(\text{скорости нагрева})$ от обратной температуры (1000K/T) рис. 5.13; 5.15, а также непостоянство энергии активации в зависимости от степени превращения рис. 5.14 и 5.16), т.е. в системе имеются различные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные), имеющие различную реакционную способность.

Для расчета кинетических параметров применялась формальная кинетика с использованием зависимостей для реакции 1-го порядка, 2-го порядка, n-порядка и n-порядка с автоускорением (см. приложение В). Наилучшей моделью является реакция 2-го порядка. Графическое решение представлено на рис.5.12, а кинетические параметры в табл.5.1.

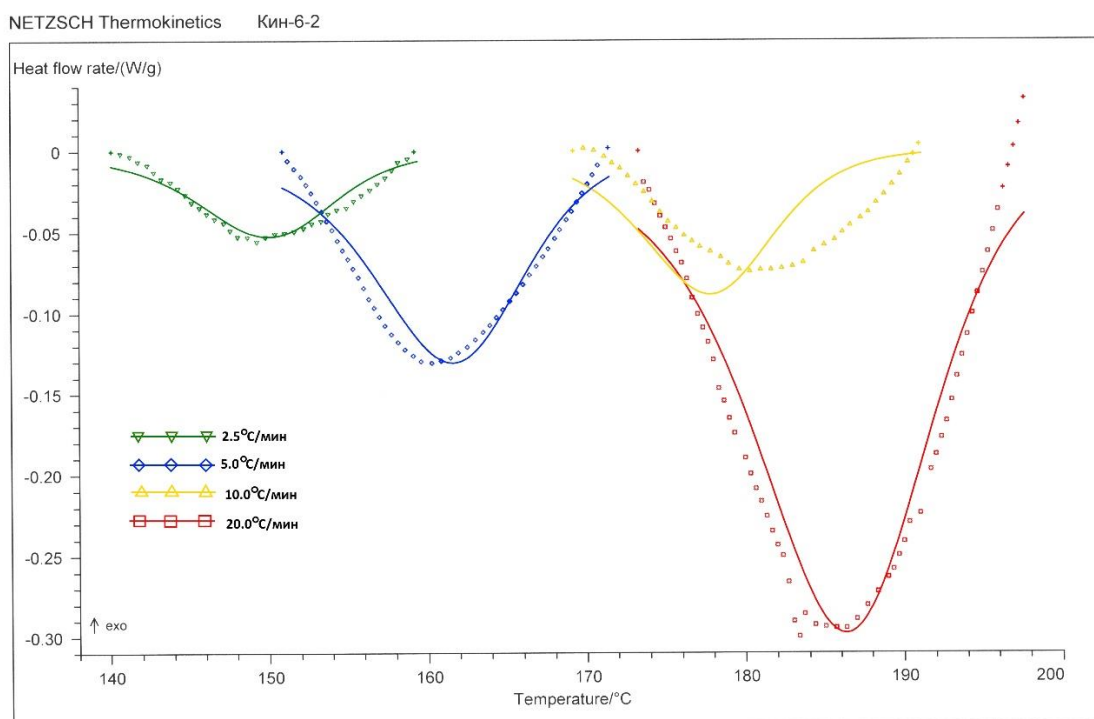


Рис.5.7 – Зависимости теплового потока от температуры для реакции 2-го порядка при гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса (исходная влажность пресс-материала – 16 %, расход пероксида водорода – 5 мас. %, расход МВМФН – 6%) при различной скорости нагрева (°C/мин): 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 20,0 (Кривые ДСК: сплошные линии – расчетные значения, точки – экспериментальные)

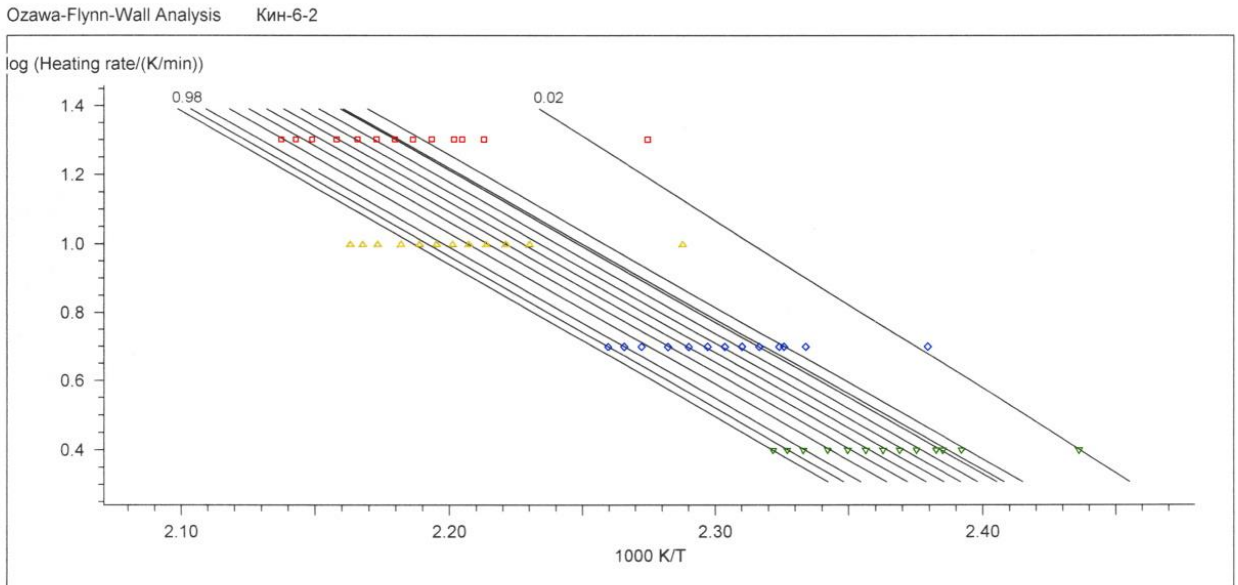


Рис.5.8 – Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры по Ozawa-Flynn-Wall стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

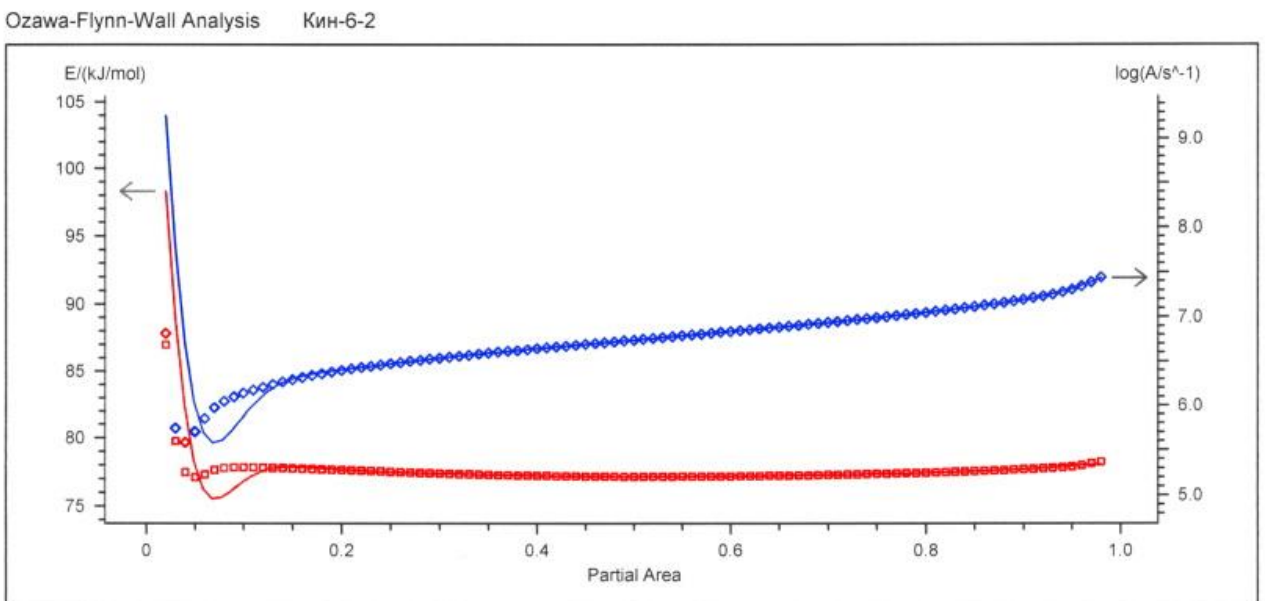


Рис.5.9 – Зависимость эффективной энергии активации от степени протекания процесса по Ozawa-Flynn-Wall стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

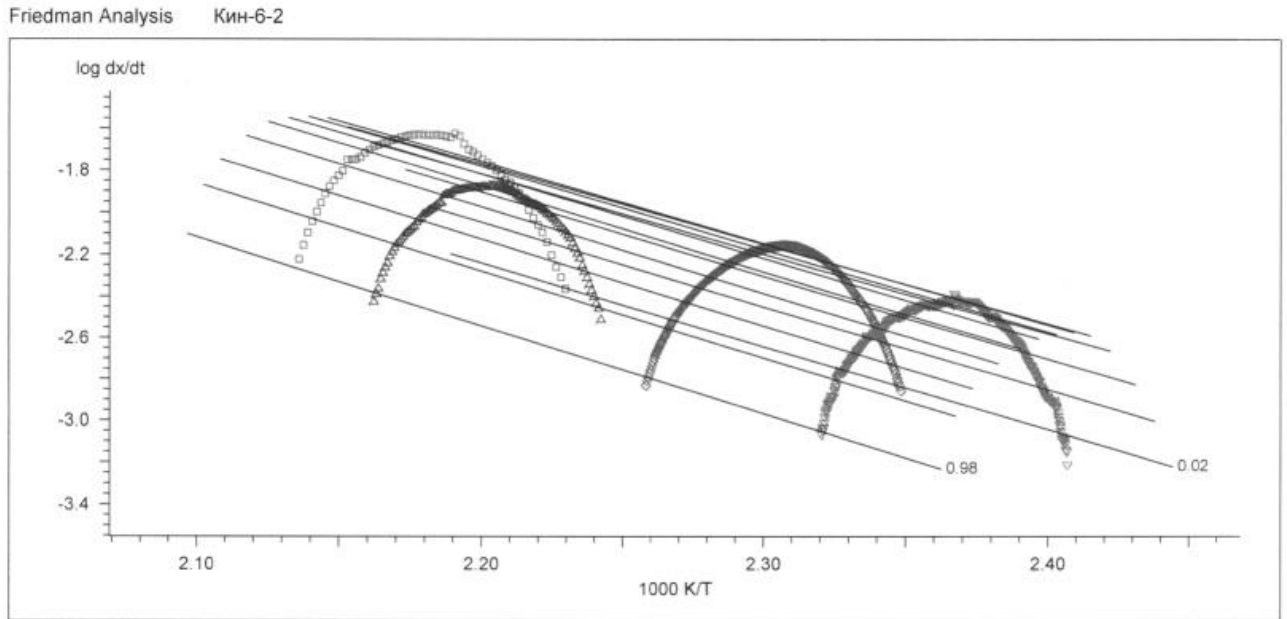


Рис.5.10 – Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры по Friedman стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

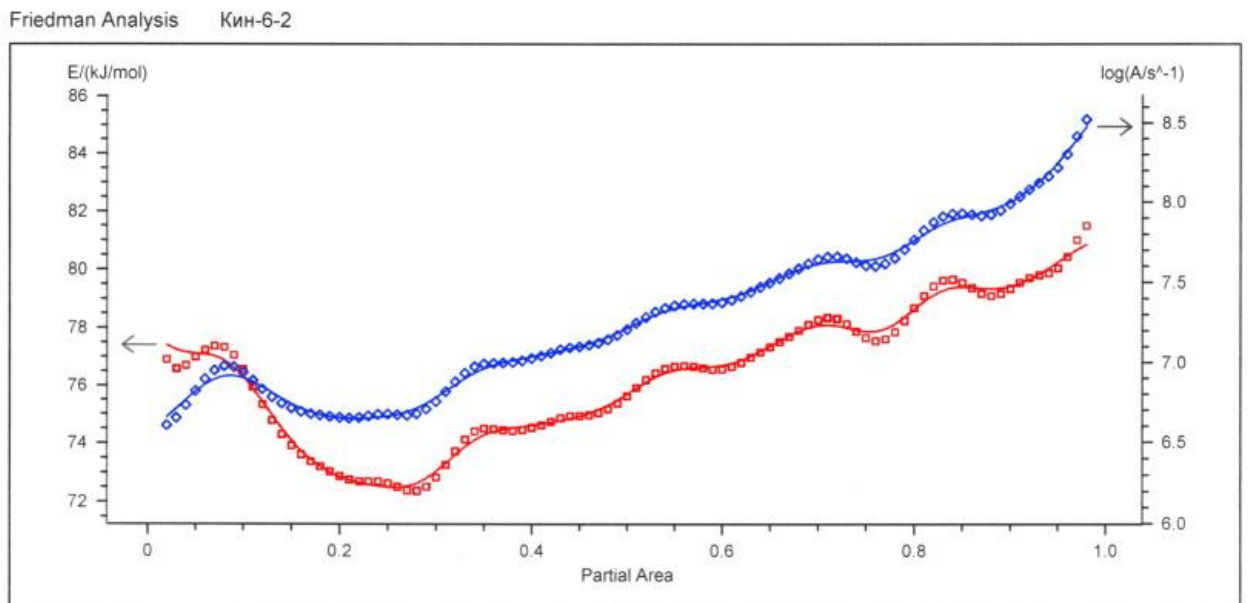


Рис.5.11 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Friedman стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

NETZSCH Thermokinetics Кин-6-42

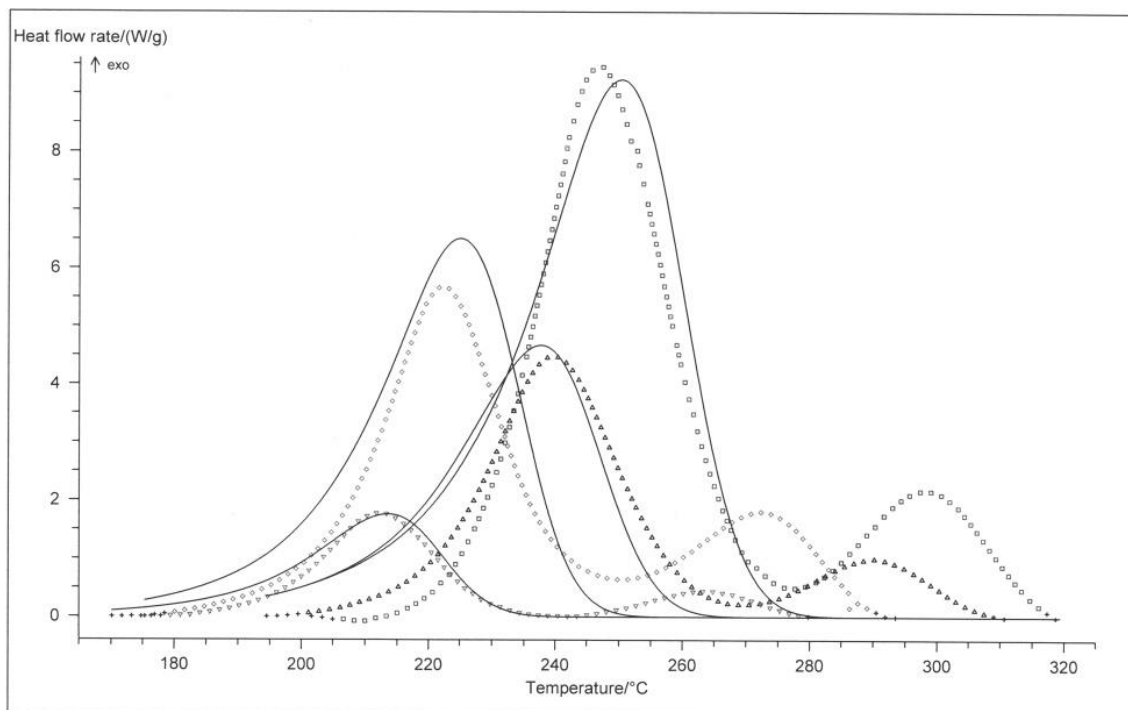


Рис.5.12 – Зависимости теплового потока от температуры для реакции 2-го порядка на стадии формирования РП-БС (исходная влажность пресс-материала – 16 %, расход пероксида водорода – 5 мас. %, расход МВМФН – 6%) при различной скорости нагрева (°C/мин): 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 20,0 (Кривые ДСК: сплошные линии – расчетные значения, точки – экспериментальные)

Ozawa-Flynn-Wall Analysis Кин-6-42

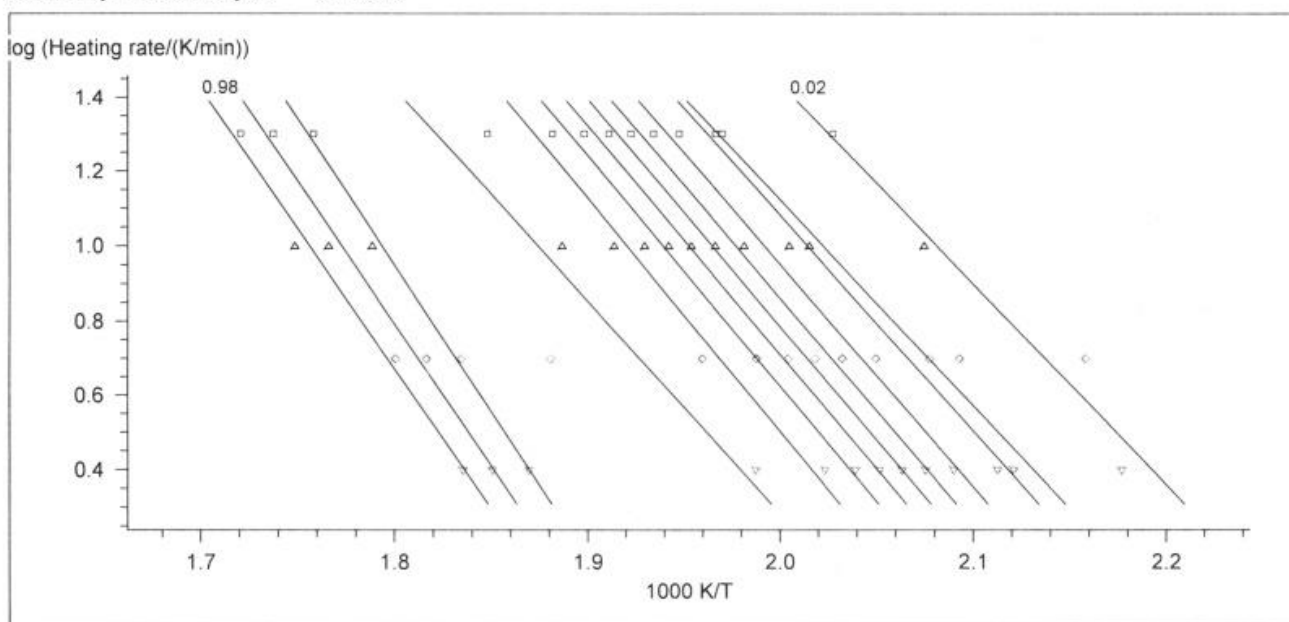


Рис.5.13 – Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры по Ozawa-Flynn-Wall стадии формирования РП-БС

Ozawa-Flynn-Wall Analysis Кин-6-42

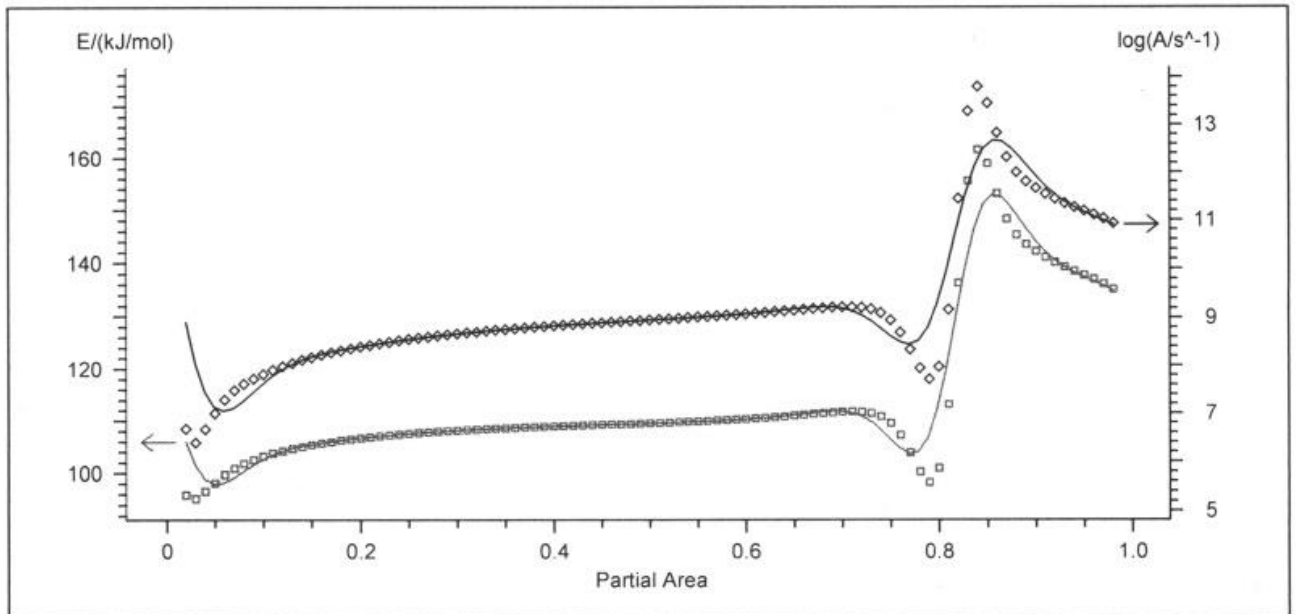


Рис.5.14 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Ozawa-Flynn-Wall стадии формирования РП-БС

Friedman Analysis Кин-6-42

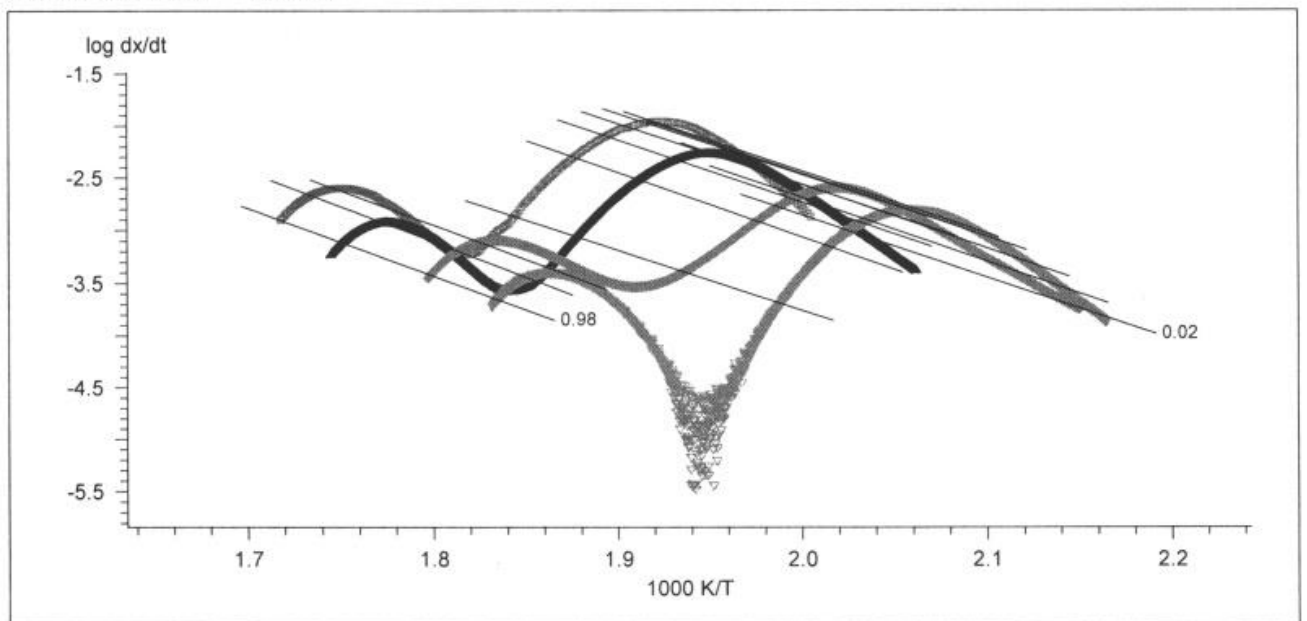


Рис.5.15 – Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры по Friedman стадии формирования РП-БС

Friedman Analysis Кин-6-42

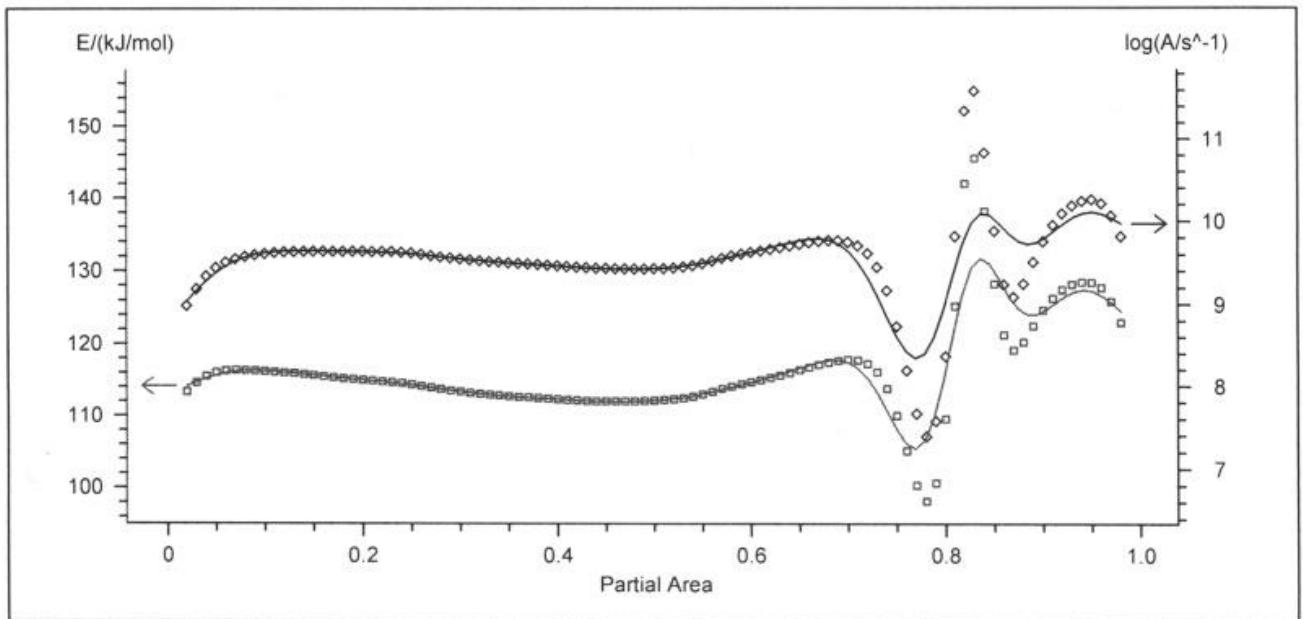


Рис.5.16 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Friedman стадии формирования РП-БС

С целью изучения влияния расхода МВМФН (1% от массы пероксида водорода), исходной влажности пресс-материала (8 % мас.) и расхода пероксида водорода (5 мас. % от содержания лигнина в пресс-сырье) на процесс формирования растительного пластика из неизмельчённой шелухи пшеницы были проведены кинетические исследования методом ДСК.

Как и в предыдущих ДСК исследованиях формальной кинетики процесс получения растительного пластика состоит из двух стадий: гидротермическая деструкция лигнин-углеводного комплекса (эндотермический процесс) и формирование пластика (экзотермический процесс).

Анализ процесса гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса по методу Friedman и Ozawa-Flynn-Wall (см.рис.5.17-5.20) и процесса формирования пластика по методу Friedman и Ozawa-Flynn-Wall (см.рис.5.22-5.25) имеет аналогичный характер, но глубина гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса во втором случае меньше в связи с меньшим расходом пе-

роксида водорода и модификатора МВМФН. Согласно литературной справке, приведенной в данном разделе, в первую очередь подвергаются легкогидролизуемые связи, что приводит к образованию более реакционноспособных функциональных групп. Рассчитанные кинетические параметры (см. табл.5.1) подтверждают высказанные предположения.

Расчет кинетических параметров формальной кинетики проводился с использованием зависимостей для реакции 1-го порядка, 2-го порядка, n-порядка и n-порядка с автоускорением (см. приложение Г). Наилучшей моделью является реакция 1-го порядка. Графическое решение представлено на рис.5.21, а кинетические параметры в табл.5.1.

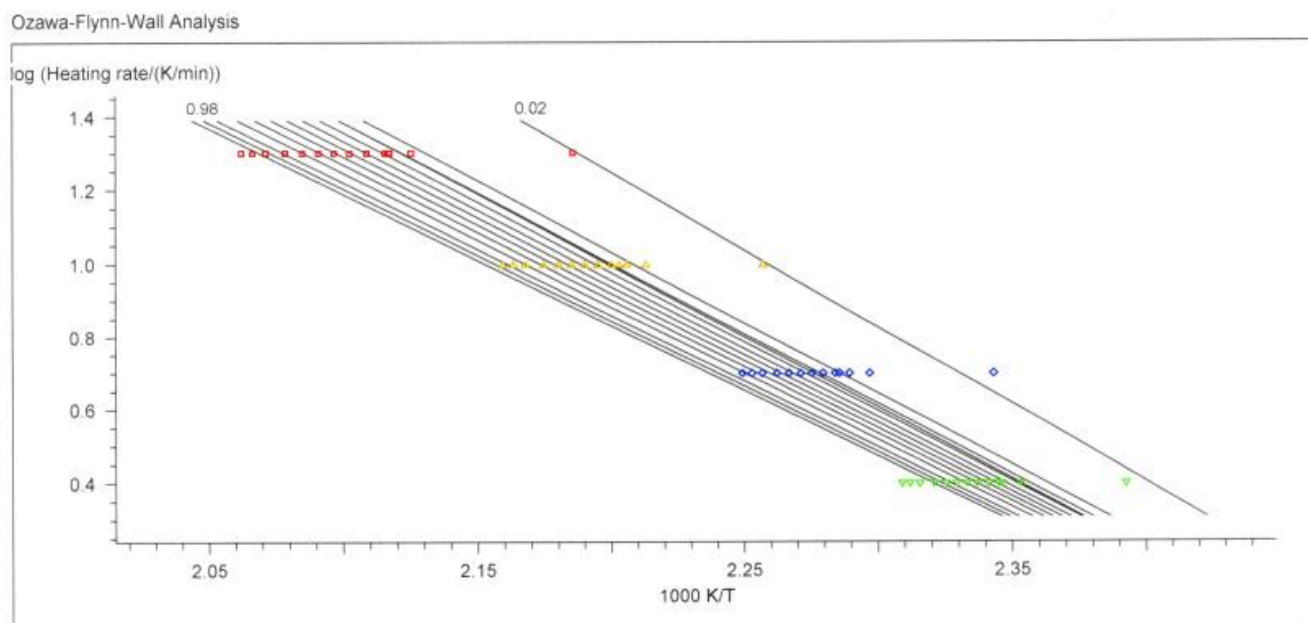


Рис.5.17 – Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры по Ozawa-Flynn-Wall стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

Ozawa-Flynn-Wall Analysis

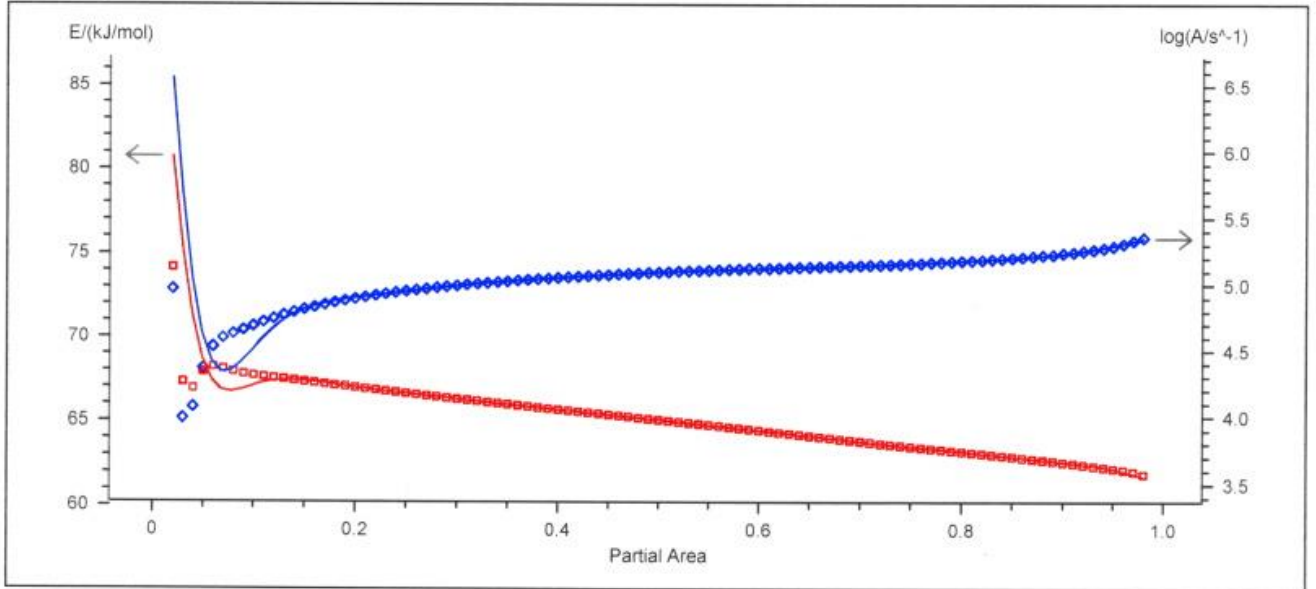


Рис.5.18 – Зависимость эффективной энергии активации от степени протекания процесса по Ozawa-Flynn-Wall стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

Friedman Analysis Кин-1-2

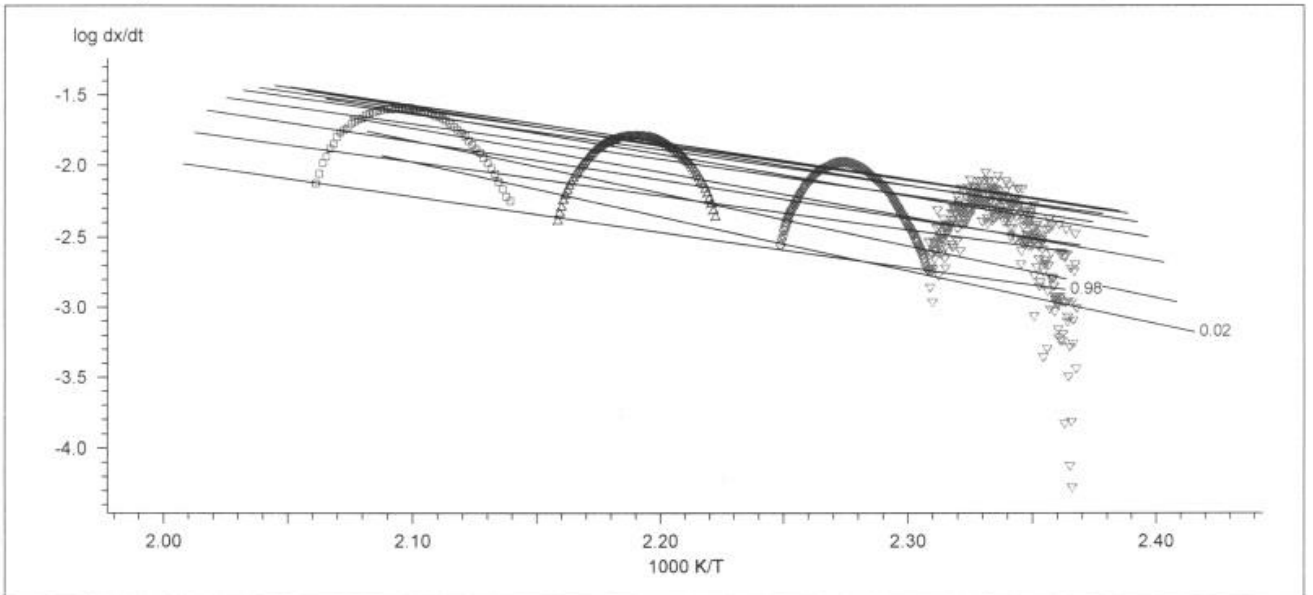


Рис.5.19 – Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры по Friedman стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

Friedman Analysis Кин-1-2

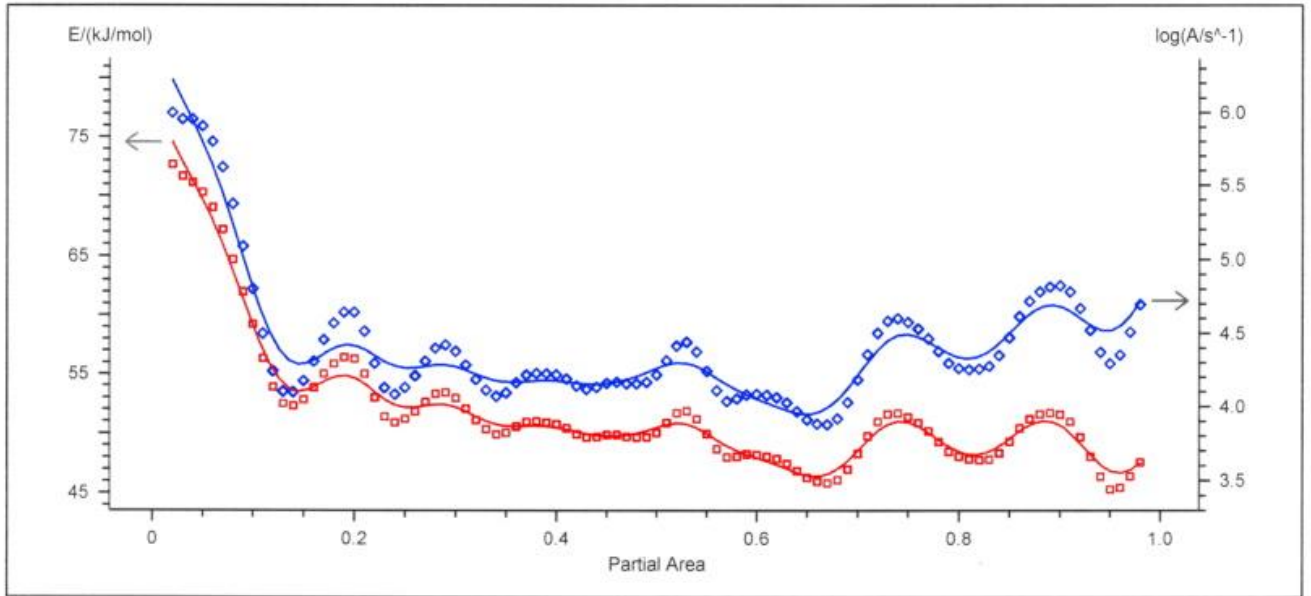


Рис.5.20 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Friedman стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

NETZSCH Thermokinetics Кин-1-3

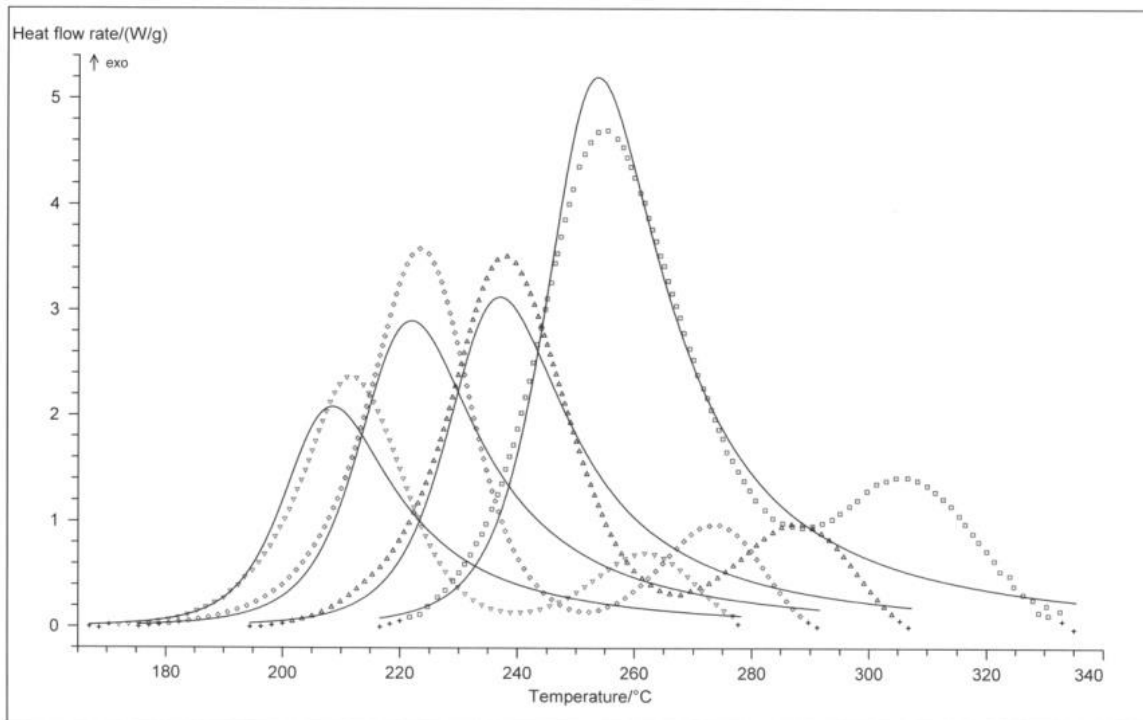


Рис.5.21 – Зависимости теплового потока от температуры для реакции 1-го порядка на стадии формирования РП-БС (исходная влажность пресс-материала – 8 %,

расход пероксида водорода – 5 мас. % , расход МВМФН – 1%) при различной скорости нагрева ($^{\circ}\text{C}/\text{мин}$): 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 20,0 (Кривые ДСК: сплошные линии – расчетные значения, точки – экспериментальные)

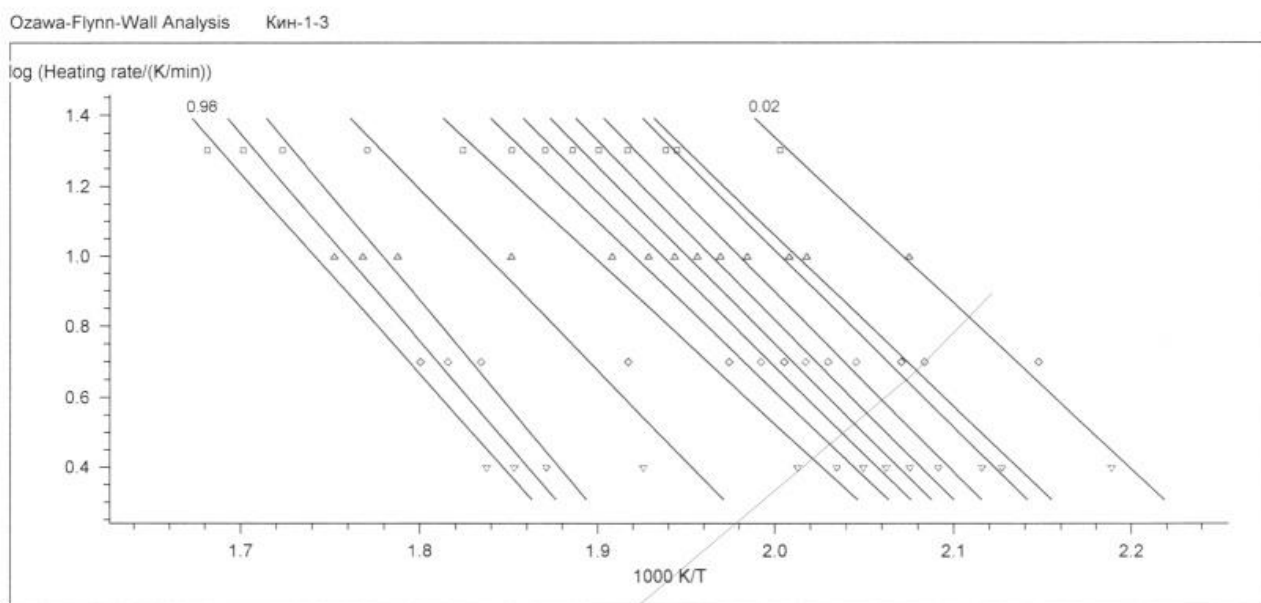


Рис.5.22– Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры по Ozawa-Flynn-Wall стадии формирования РП-БС

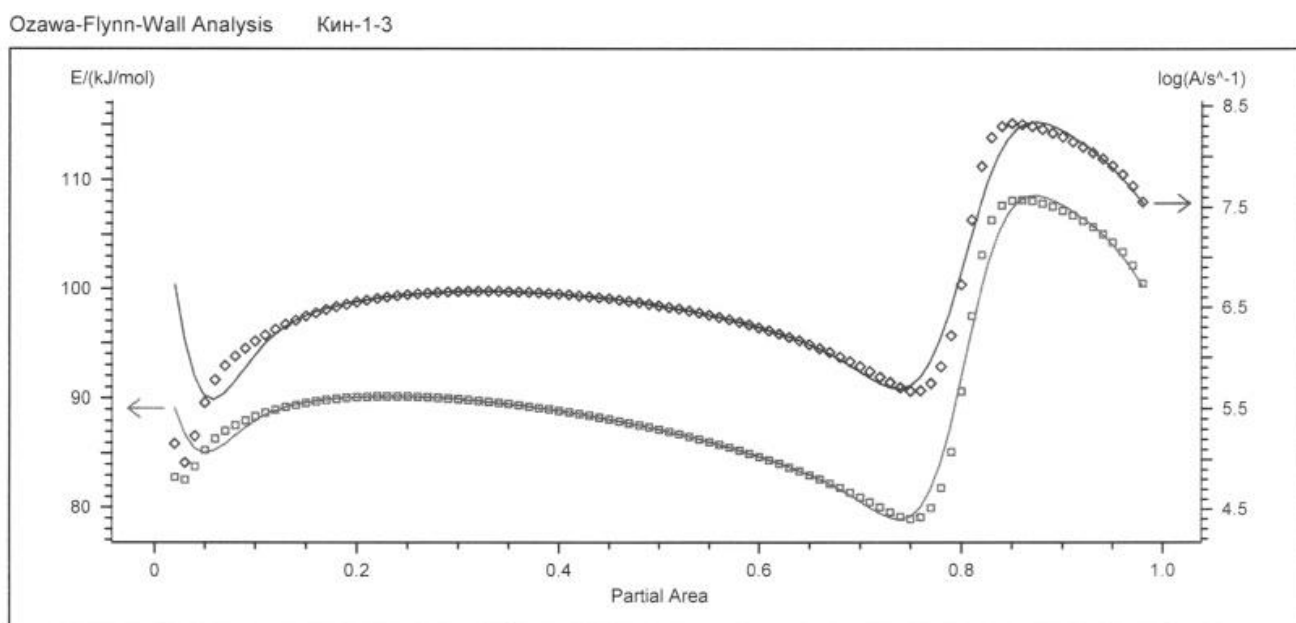


Рис.5.23 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Ozawa-Flynn-Wall стадии формирования РП-БС

Friedman Analysis Кин-1-3

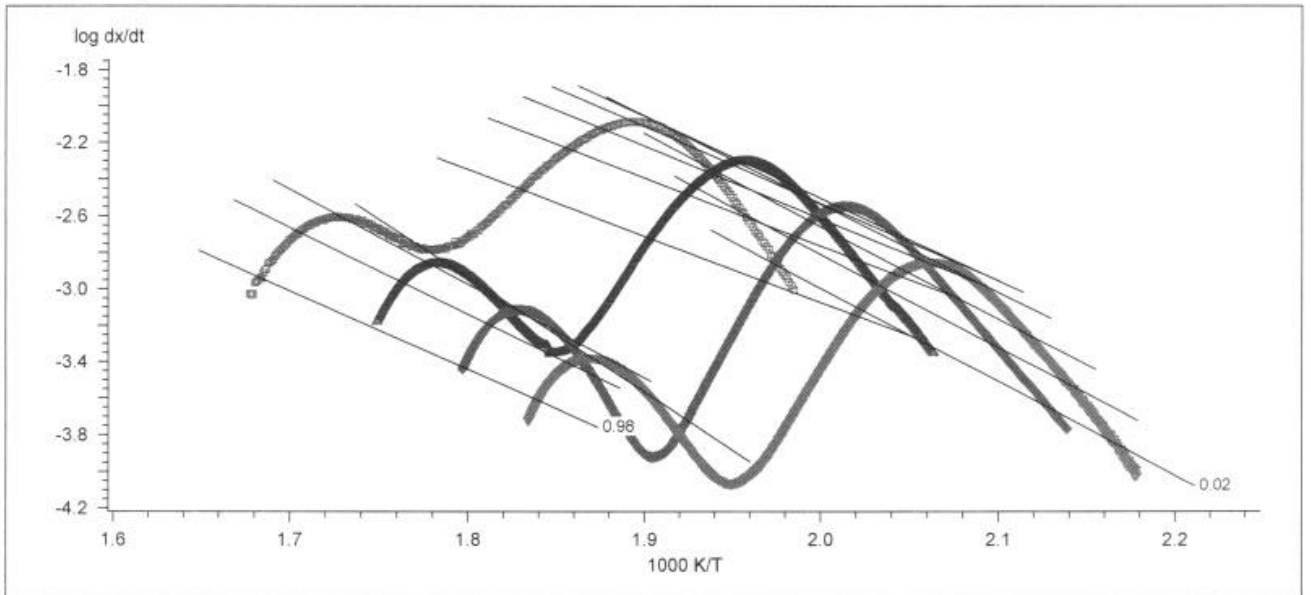


Рис.5.24 – Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры по Friedman стадии формирования РП-БС

Friedman Analysis Кин-1-3

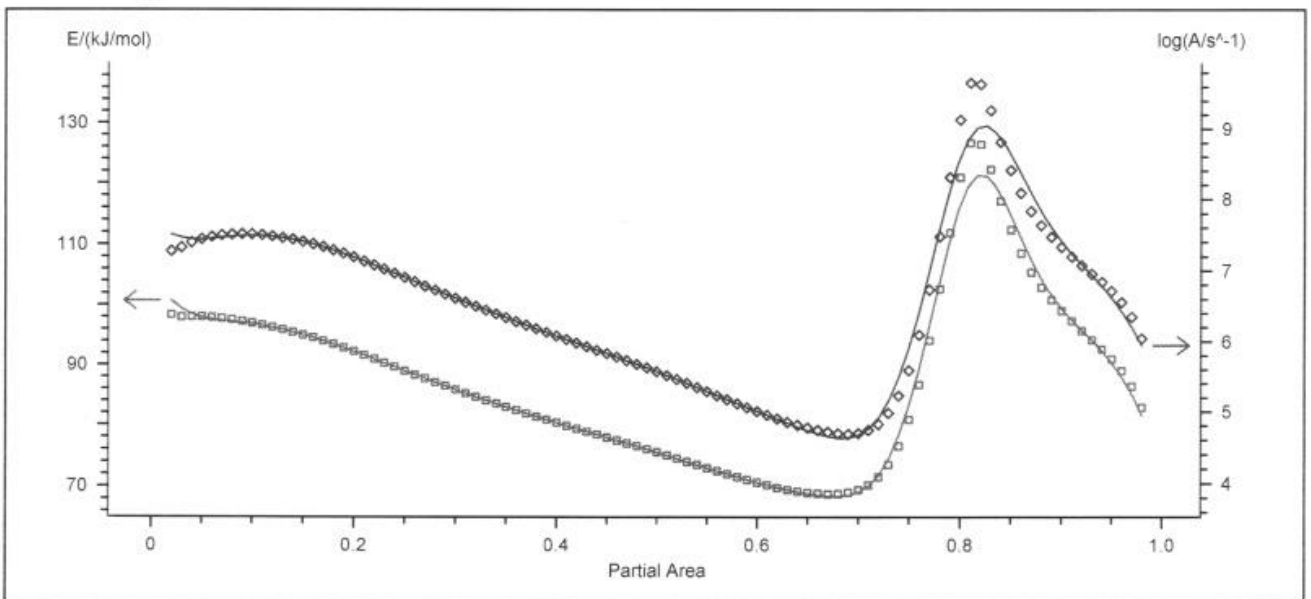


Рис.5.25 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Friedman стадии формирования РП-БС

Для сравнения изучена формальная кинетика получения пластика из соснового опила фракцией до 0,7 мм с использованием в качестве активатора химической деструкции лигнин-углеводного комплекса смесь пероксида водорода и

МВМФН. Исходная влажность пресс-материала составляла – 16 %, расход пероксида водорода – 5 мас. % (от содержания лигнина в пресс-сырье), расход МВМФН – 1% (от массы пероксида водорода).

Анализ процесса гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса по методу Friedman и Ozawa-Flynn-Wall (см.рис.5.26-5.29) и процесса формирования пластика по методу Friedman и Ozawa-Flynn-Wall (см.рис.5.31-5.34) имеет аналогичный характер.

По изученным данным, химическая структура лигнина зависит от породного состава древесного сырья.

В лигнине хвойных пород (сосна) преобладают гваяцилпропановые единицы, но в его состав входят также в небольшом количестве гидроксифенилпропановые единицы и сирингилпропановые единицы, а для растительного сырья – гидроксифенилпропановая структура.

Расчет кинетических параметров формальной кинетики проводился с использованием зависимостей для реакции 1-го порядка, 2-го порядка, n-порядка и n-порядка с автоускорением (см. приложение Д). Наилучшей моделью является реакция 2-го порядка. Графическое решение представлено на рис.5.30, а кинетические параметры в табл.5.1.

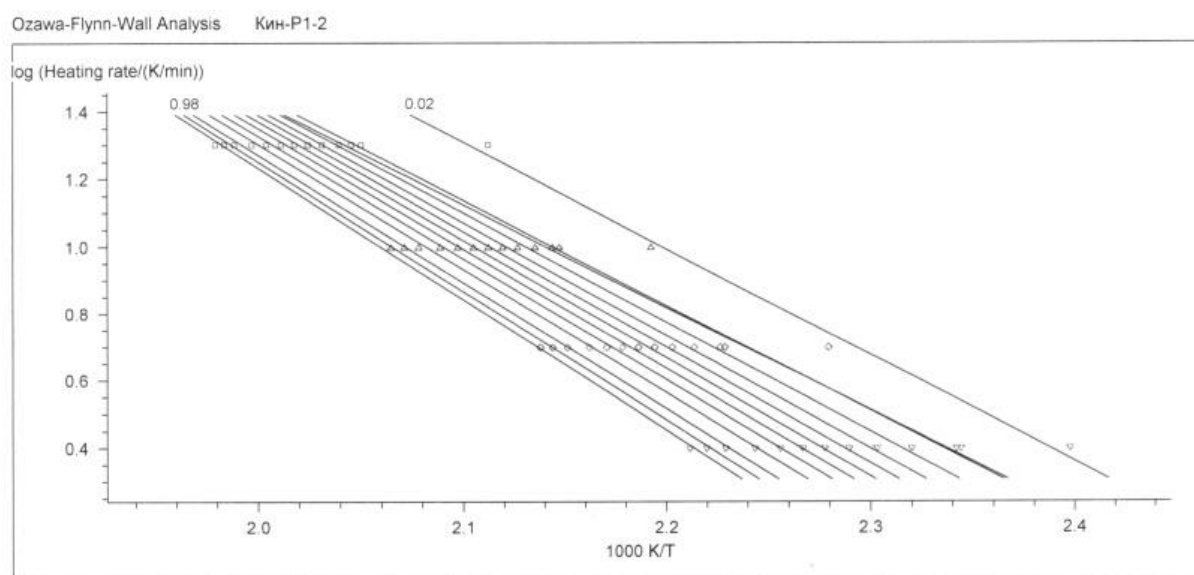


Рис.5.26 – Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры по Ozawa-Flynn-Wall стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

Ozawa-Flynn-Wall Analysis Кин-Р1-2

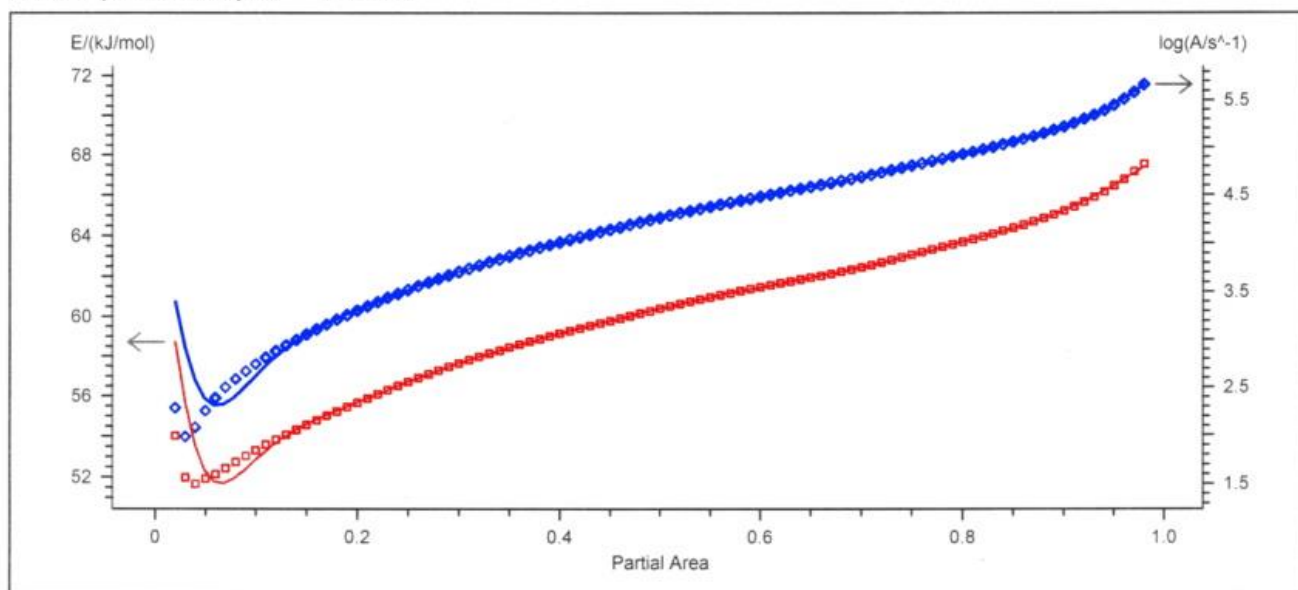


Рис.5.27 – Зависимость эффективной энергии активации от степени протекания процесса по Ozawa-Flynn-Wall стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

Friedman Analysis Кин-Р1-2

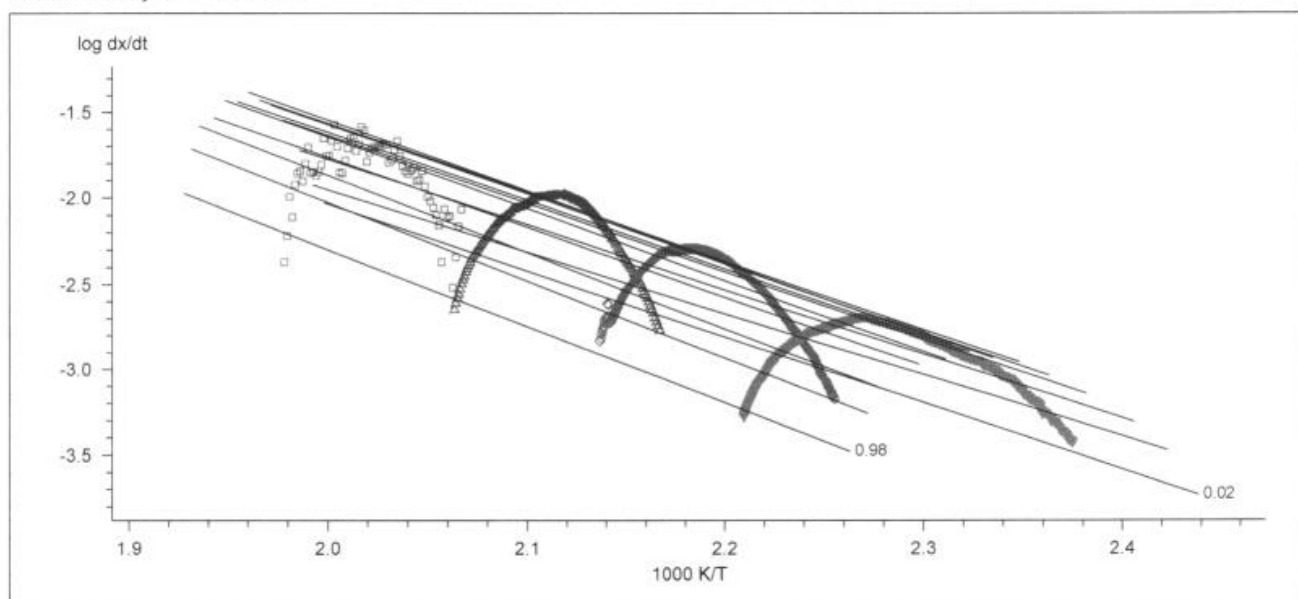


Рис.5.28 – Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры по Friedman стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

Friedman Analysis Кин-Р1-2

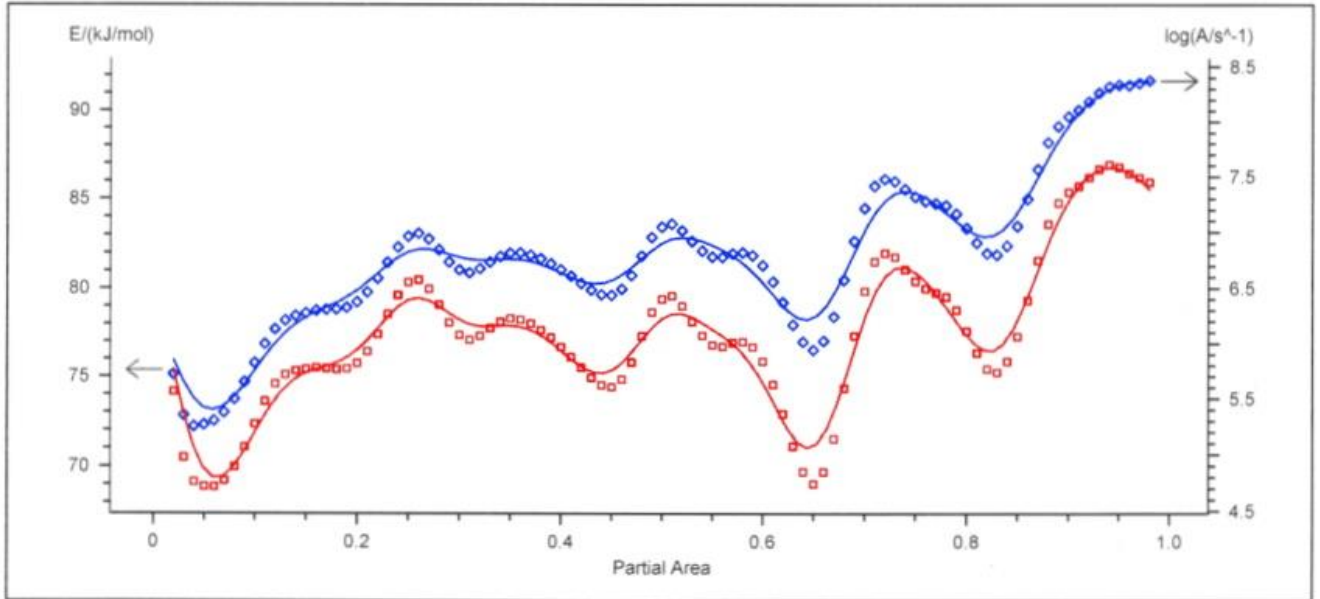


Рис.5.29 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Friedman стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса

NETZSCH Thermokinetics Кин-Р1-4

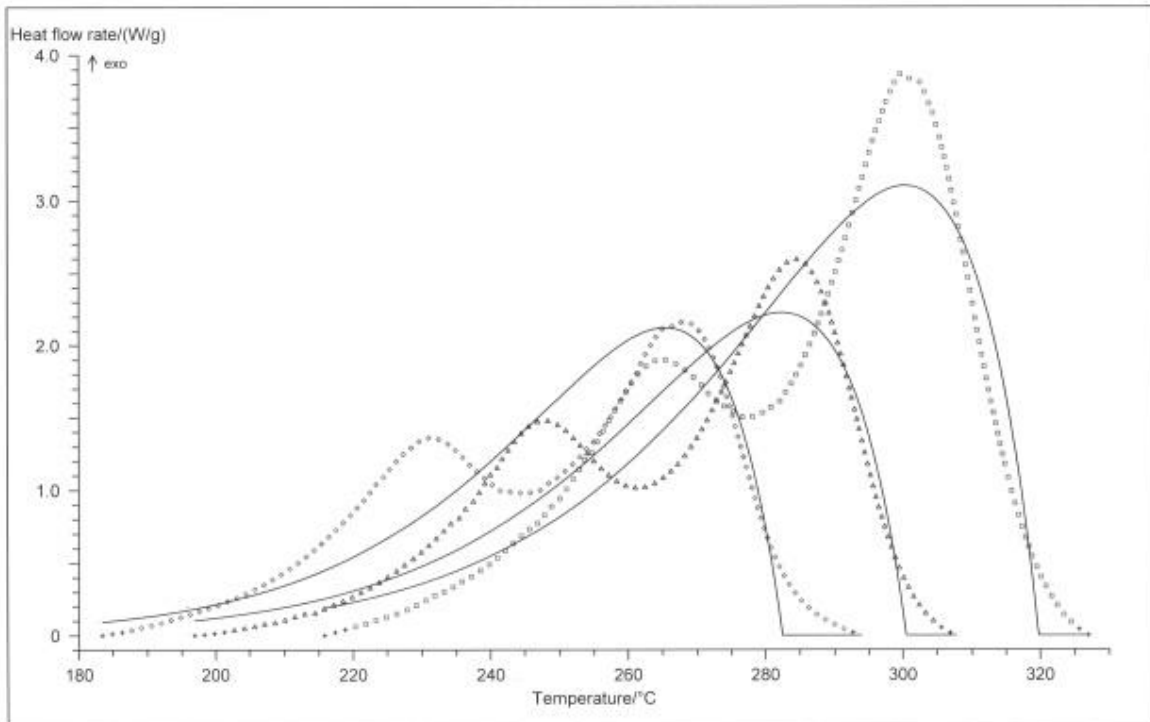


Рис.5.30 – Зависимости теплового потока от температуры для реакции 2-го порядка на стадии формирования ДП-БС (исходная влажность пресс-материала – 16 %, расход пероксида водорода – 5 мас. % , расход МВМФН – 1%) при различной

скорости нагрева ($^{\circ}\text{C}/\text{мин}$): 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 20,0 (Кривые ДСК: сплошные линии – расчетные значения, точки – экспериментальные)

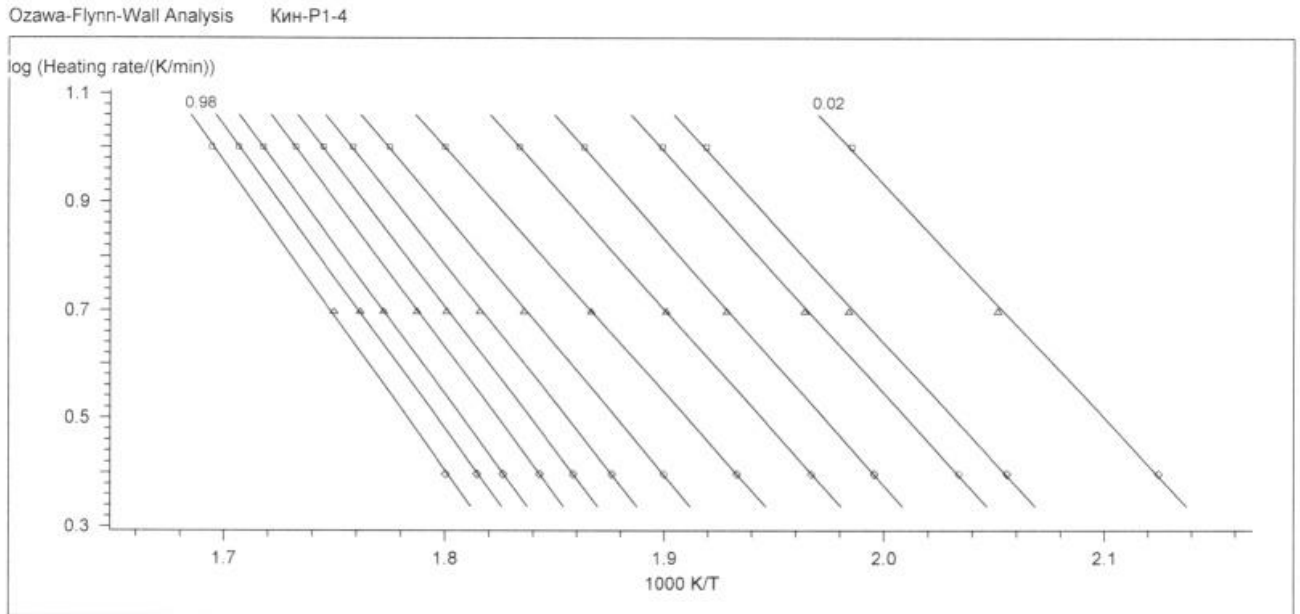


Рис.5.31– Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры по Ozawa-Flynn-Wall стадии формирования ДП-БС

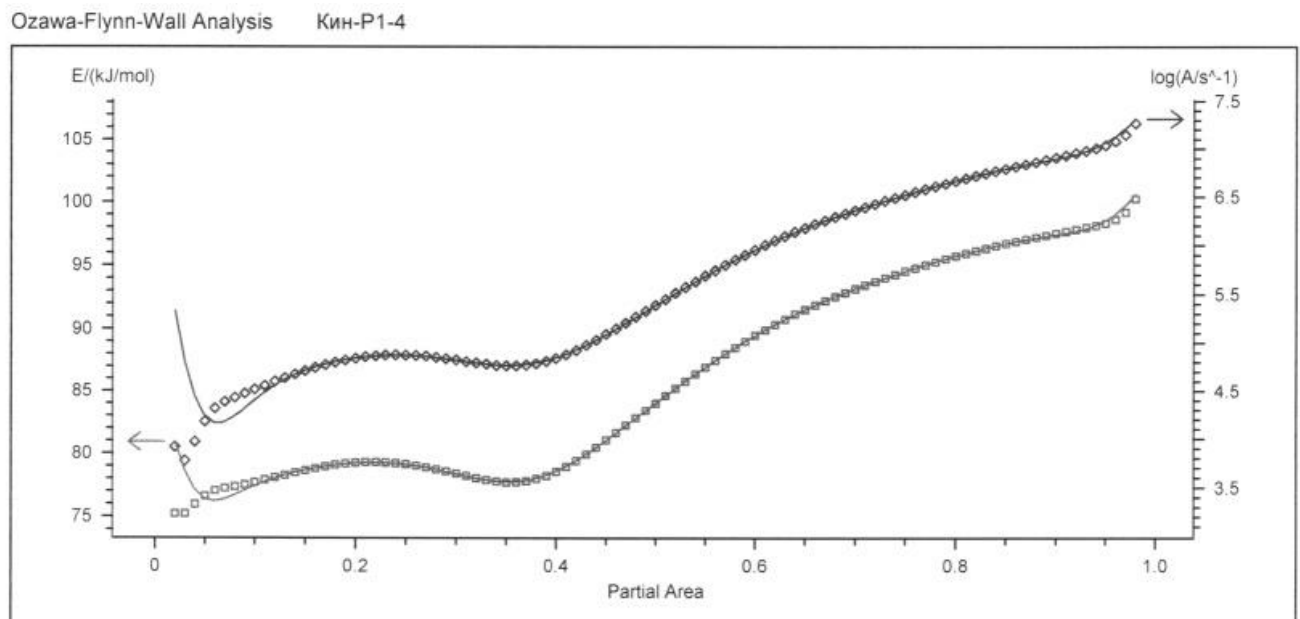


Рис.5.32 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Ozawa-Flynn-Wall стадии формирования ДП-БС

Friedman Analysis Кин-Р1-4

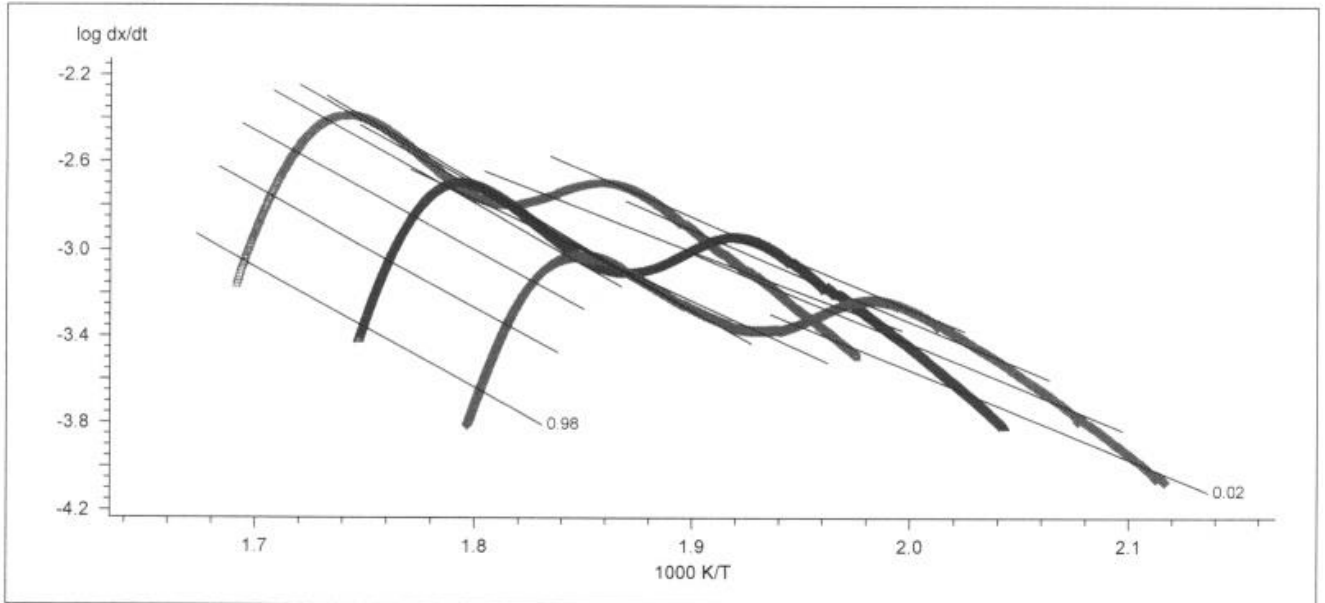


Рис.5.33 – Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры по Friedman стадии формирования ДП-БС

Friedman Analysis Кин-Р1-4

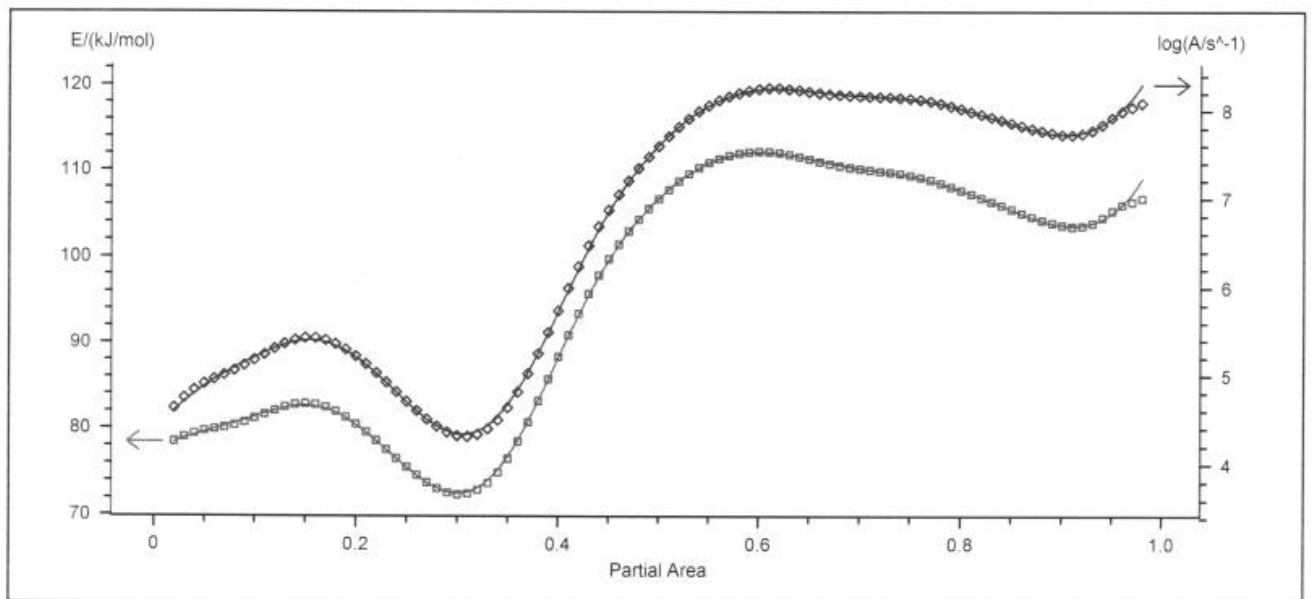


Рис.5.34 – Зависимость эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени протекания процесса по Friedman стадии формирования ДП-БС

Таблица 5.1 - Кинетические параметры процесса образования РП-БС и ДП-БС

№ п/п	Показатель	Шелуха пшеницы		Опил сосны
		1% МВМФН W =8%	6% МВМФН W =16%	1% МВМФН W =16%
Первая стадия процесса (гидротермическая деструкция лигнин-углеводного комплекса)				
1	Предэкспоненциальный множитель IgA_1, c^{-1}	3,54	7,19	5,47
2	Эффективная энергия активации $E_1, кДж/моль$	52,3	82,1	73,1
3	Порядок реакции, n	0,9	1,1	1,1
4	Коэффициент корреляции процессов, r	0,87	0,97	0,96
Вторая стадия процесса (формирование пластика)				
5	Предэкспоненциальный множитель IgA_2, c^{-1}	6,02	8,61	6,24
6	Эффективная энергия активации $E_2, кДж/моль$	92,5	115,2	93,0
7	Порядок реакции, n	3,1	2,9	1,5
8	Коэффициент корреляции процессов, r	0,94	0,95	0,92

Скорость процессов получения РП-БС зависит от расхода пероксида водорода и МВМФН, влажности, температуры, времени и химического строения лигнина.

5.2 Получение и свойства древесных и растительных пластиков без связующего

С учетом результатов кинетических исследований была разработана лабораторная методика получения РП-БС из шелухи пшеницы и овса методом компрессионного прессования.

Методом компрессионного прессования в стальных закрытых пресс-формах в одинаковых условиях (таблица 5.2) были получены лабораторные образцы РП (диски диаметром 90 мм и толщиной 2 мм) из фракций соснового опила 0,7 и 1,3 мм и измельченной (фракция 0,7 мм) шелухи пшеницы и овса без использования, и с использованием в качестве активатора химической деструкции лигнина смесь пероксида водорода и МВМФН. Исходная влажность пресс-материала составляла – 12 %, расход пероксида водорода – 5 мас. % (от содержания лигнина в пресс-сырье), расход МВМФН – 1% (от массы пероксида водорода). Средние арифметические значения свойств полученных пластиков приведены в таблицах 5.3-5.4

Таблица 5.2 – Условия получения компрессионным прессованием лабораторных образцов РП

№	Параметр	Показатель
1	Температура пресс-форм	150-180 °С
2	Максимальное давление прессования, МПа	40
3	Время прессования, мин	10
4	Время охлаждения под давлением, мин	10
5	Время кондиционирования, час	24

В результате проведенных исследований установлено, что получение РП из шелухи пшеницы и овса возможно при использовании активатора с марганецсодержащим ванадомолибденофосфатом натрия (таблица 5.4).

При температуре пресс-форм 170 °С введение данного активатора в пресс-массу на основе аграрных отходов, по сравнению с активацией её только пероксидом водорода и без активации, приводит к более высоким показателям ударной вяз-

кости РП. При этом величина этого показателя возрастает при снижении температуры пресс-форм как и у РП, полученных с активатором из соснового опила. Ударная вязкость РП, полученных из шелухи пшеницы и овса с активатором при более низкой температуре пресс-форм 150 °С сопоставима (2,1 МПа) с лучшим образцом по этому показателю РП, полученных из соснового опила фракции 0,7 мм с активатором при температуре пресс-форм 170 °С (2,2 МПа).

Таблица 5.3 – Физико-механические свойства РП с сосновым опилом

Показатели свойств	Фракция соснового опила											
	0,7 мм						1,3 мм					
	Без активатора (контроль)при температуре пресс-форм (°С)			С активатором при температуре пресс-форм (°С)			Без активатора (контроль) при температуре пресс-форм (°С)			С активатором при температуре пресс- форм (°С)		
	180	170	160	180	170	160	180	170	160	180	170	160
Плотность, кг/м ³	1088	1115	1088	1063	1139	1149	1014	1163	1094	1136	1132	1070
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,3	1,3	1,5	1,6	2,2	1,8	1,4	1,2	1,1	0,9	0,9	1,7
Модуль упругости при изгибе, МПа	1477	1654	1551	1387	1678	1618	1044	-	972	2417	1991	-
Прочность при изгибе, МПа	11,9	12,7	9,4	11,5	10,2	13,4	5,6	7,2	6,1	9,7	10,2	7,9
Твердость по Бринеллю, МПа	38,3	15,9	18,7	31,9	32,8	27,1	31,7	16,7	14,7	22,6	27,9	31,2
Число упругости, %	52,7	41,1	49,0	59,1	74,6	69,2	52,3	45,2	44,2	63,5	65,2	66,7
Водопоглощение за 24 ч, %	45	53	78	119	132	150	35	61	84	77	159	244
Разбухание за 24 ч, %	4,0	4,9	7,4	11,3	14,6	15,9	2,7	6,2	9,3	8,9	17,7	26,9

Таблица 5.4 – Физико-механические свойства РП с неизмельчёнными аграрными отходами

Показатели свойств	Аграрные отходы									
	Шелуха пшеницы					Шелуха овса				
	Без активатора (контроль)*	С пероксидом водородным*	С активатором при температуре пресс-форм (°С)			Без активатора (контроль)*	С пероксидом водородным*	С активатором при температуре пресс-форм (°С)		
			170	160	150			170	160	150
Плотность, кг/м ³	1107	1094	1165	1175	1255	1077	1042	1189	1102	1112
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,7	1,6	1,9	1,9	2,1	1,7	1,6	1,9	1,9	2,1
Модуль упругости при изгибе, МПа	1502	1880	2921	1539	2610	1401	965	1525	2076	1072,
Прочность при изгибе, МПа	5,1	4,6	6,0	3,1	12,5	2,9	3,11	20,6	21,1	20,6
Твердость по Бринеллю, МПа	15,6	19,9	20,2	25,9	31,9	20	13,6	32,3	18,3	14,0
Число упругости, %	55,3	66,8	70,4	73,0	80,1	67	55,8	65,1	66,8	59,9
Водопоглощение за 24 ч, %	83	95	100	115	113	129	134	173	128	152
Разбухание за 24 ч, %	8,3	7,3	6,3	8,5	13,5	10,6	7,8	11,9	8,4	7,8

* - при температуре пресс-форм 170 °С

По прочности при изгибе РП, полученных из шелухи овса (ШО) с активатором при температуре пресс-форм 170 °С в 1,6 раза лучше РП, полученных из соснового опила фракции 0,7 мм с активатором и в 3,4 раз РП, полученных из шелухи пшеницы (ШП) с активатором (рисунок 5.35).

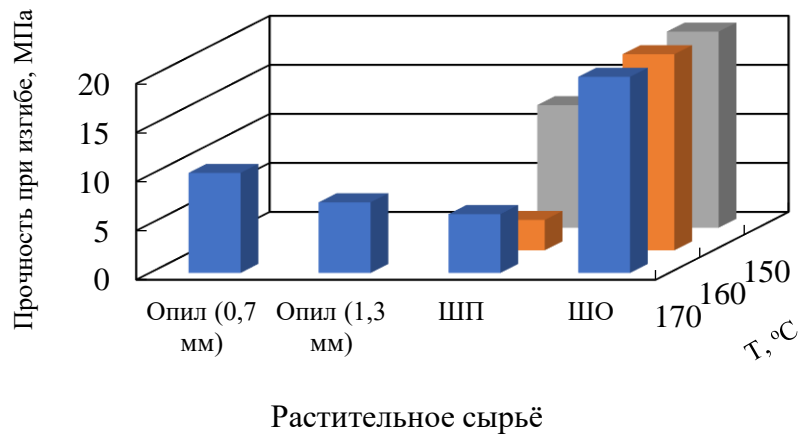


Рисунок 5.35 - Прочность при изгибе РП

Применение активатора оказывает положительное влияние на показатели твёрдости и упругости РП, полученных из соснового опила (таблица 5.3) и шелухи пшеницы (таблица 5.4), но практически не влияет на эти показатели РП, полученных из шелухи овса.

Однако, у РП, полученных без активатора, показатели водопоглощения за 24 ч ниже на 15-30 % сравнительно с образцами, изготовленными при его участии. При этом наибольшие значения этого показателя (рисунок 5.36) наблюдаются у РП, полученных из аграрных отходов, особенно у РП на основе шелухи овса. По нашему мнению, данный эффект может быть связан с образованием значительного количества гидрофильных функциональных групп в лигнине и холоцеллюлозе шелухи овса в результате введения активатора. Высокие значения показателей водопоглощения в воде у РП, полученных из аграрных отходов, могут положительно сказаться на их способности к биоразложению в почве.

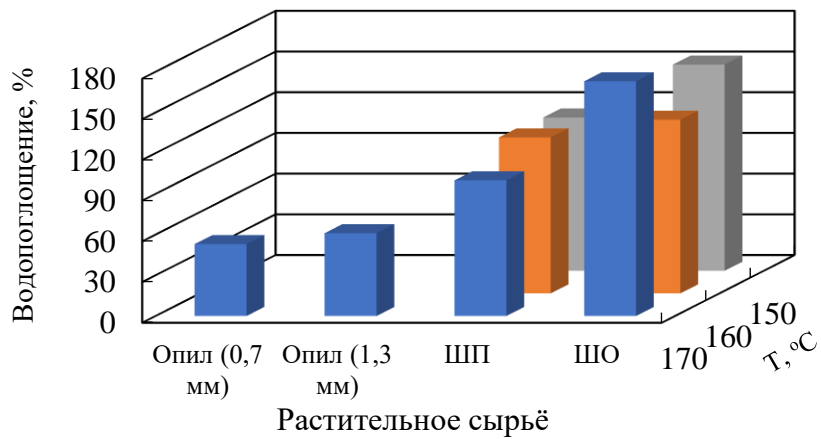


Рисунок 5.36 - Водопоглощение РП за 24 ч

Проведенные нами исследования потенциала биоразложения растительных пластиков без связующего на основе шелухи пшеницы и овса показали, что выдержка в активном грунте в течение 3 недель вызывает сильные морфологические изменения образцов с обширными участками разрыхления, расслоения, разбухания, изменения цвета (рисунок 5.37). Микроскопически были выявлены признаки фрагментации и фибрилляции растительных частиц, множественные полости в толще материала. На всех образцах отмечали активный рост колоний плесневых грибов, ослизнение поверхностей, свидетельствующее о бактериальном поражении материала.

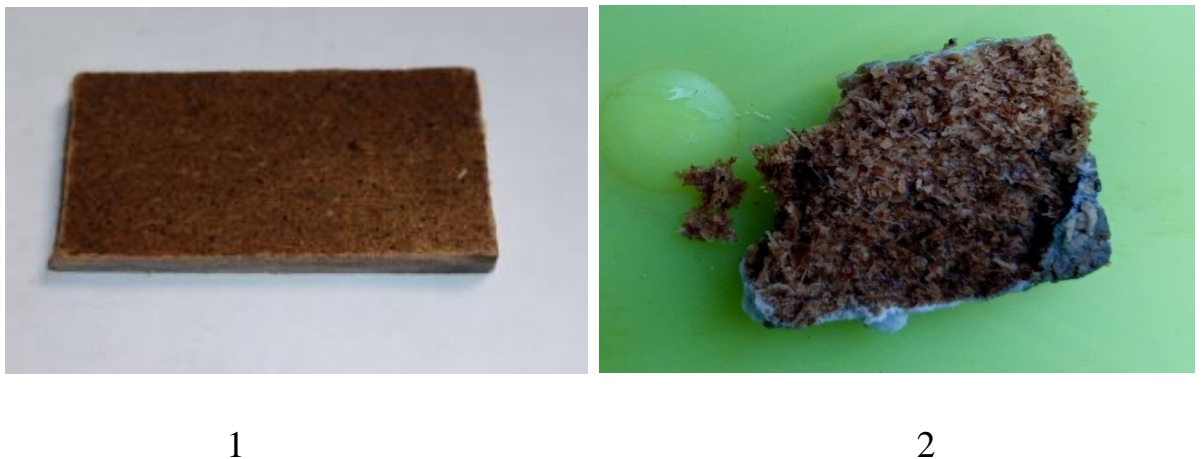
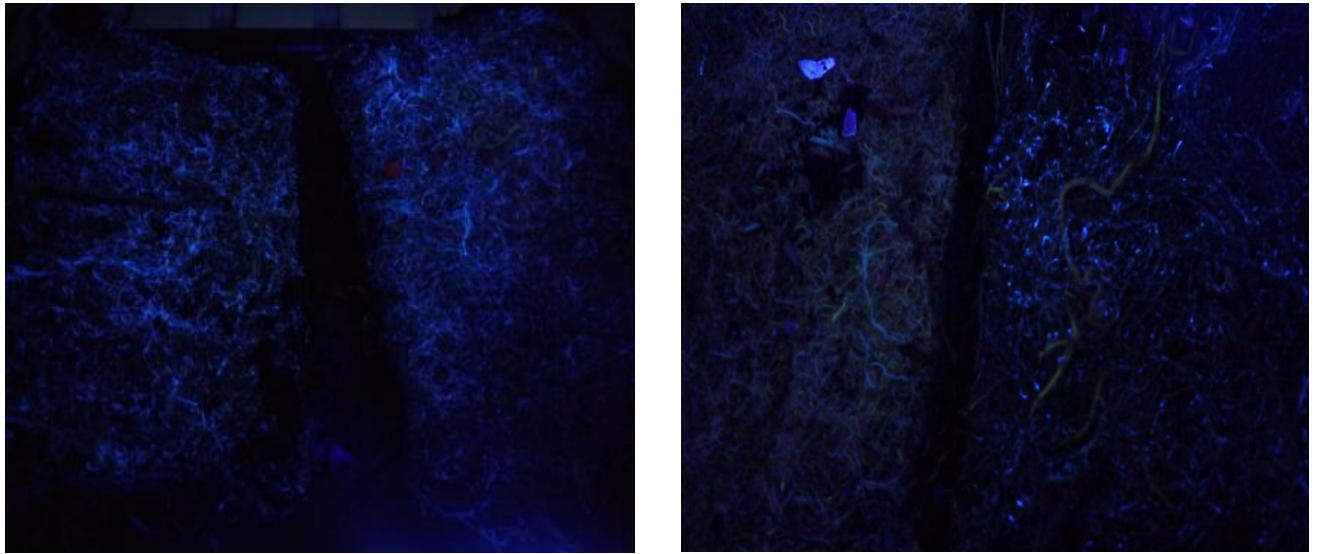


Рисунок 5.37 – Фотографии РП-БС с шелухой пшеницы до (1) и после (2) выдержки в активном грунте

Тест с проращиванием овса и клевера на субстрате, содержащем грунт и образцы РП-БС в соотношении 1:1 (по объему) не выявили разницы в темпе роста и формировании органов растений между опытными и контрольными группами; корни растений свободно проникали в образцы РП, разрушая их (рисунок 5.38).



1

2

Рисунок 5.38 Фотографии в ультрафиолетовом свете контрольных (1) и опытных после проращивания (2) образцов РП-БС с шелухой пшеницы

Выдержка в активном грунте в течение 8 недель привела к полной деструкции образцов РП на основе шелухи овса и шелухи пшеницы.

Исследование потенциала биоразложения РПКт с шелухой пшеницы показало, что через 3 недели экспозиции в активном грунте на 60% поверхности образцов появились краевые дефекты в виде зон разбухания, микрорастрескиваний, фрагментации и изменения цвета зёрен наполнителя (рисунок 5.39). Через 8 недель данные признаки биодеструкции обнаруживали у большинства образцов в краевой зоне и у 45% - в толще материала. Так, наиболее характерны были микрофрагментация волокон и частиц наполнителя и образование расслоений и дефектов в полимерной матрице на границах раздела фаз.

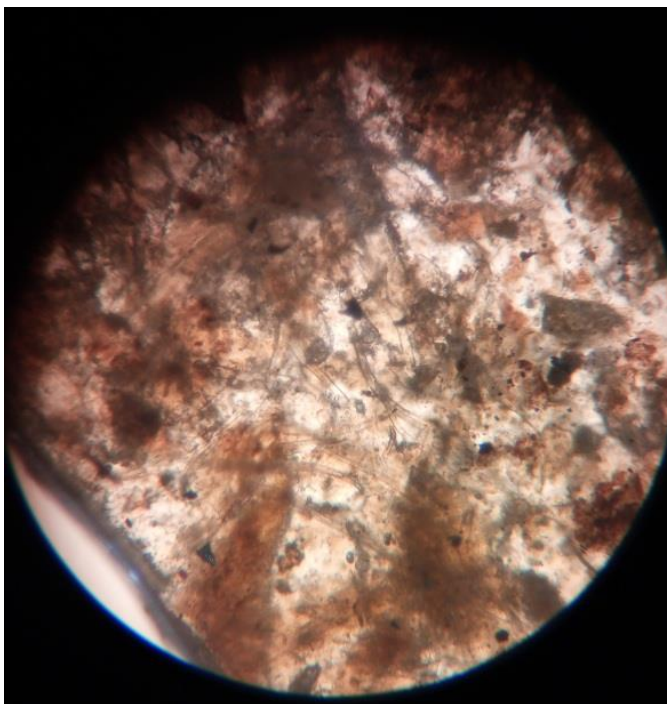


Рисунок 5.39

Тест с растениями не выявил статистически значимых различий в темпах роста и формирования органов овса и клевера, однако проникновение корней в толщу образцов было менее выражено, чем в тесте с РП-БС с шелухой пшеницы и овса. В основном прорастание корней отмечалось в тех местах, где изначально имелись неровности и дефекты структуры образцов. В целом можно сделать вывод, что ДПКт с древесной мукой не обладал фитотоксичными свойствами и не приобретал их под действием почвенной микрофлоры.

Контрольные образцы ДПКт с древесной мукой в тестах с выдержкой в активном грунте и с проращиванием клевера и овса не обнаружили какой-либо динамики. После завершения исследований опытные и контрольные пробы различий не имели.

В целом можно отметить, что полученные в работе новые полимерные композиционные материалы с лигноцеллюлозными наполнителями имеют более высокий потенциал биоразложения, чем чистые полиолефины, а максимальную способность к биоразложению продемонстрировали РП на основе шелухи овса и пшеницы. Применение полученных новых полимерных композиционных материалов с лигноцеллюлозными наполнителями может быть перспективным для производства

строительных, упаковочных материалов, тары и других изделий с коротким жизненным циклом, может стать перспективным направлением рециклинга неликвидных мягких аграрных отходов, что соответствует концепции органического сельского хозяйства [56, 84, 85, 86, 87]. Еще одним достоинством этих материалов является их экологичность. Биопластики на основе растительного сырья древесного и недревесного происхождения, особенно пластики без связующего вещества, получаемые из древесной муки, опилок, плодовых оболочек злаков, не содержат компонентов, представляющих опасность для окружающей среды [88].

Из полученных результатов экспериментов, представленных в данной главе, и их анализа можно сделать следующие выводы:

- неизмельчённая шелуха пшеницы и овса с добавлением активатора из смеси пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия могут быть использованы для получения пластиков без применения синтетических связующих методом компрессионного прессования в закрытых пресс-формах;
- определены кинетические закономерности двухстадийного формирования растительного пластика из шелухи пшеницы без синтетического связующего;
- применение активатора из смеси пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия при получении РП из неизмельчённой шелухи пшеницы и овса может обеспечить получение более высоких значений прочности при изгибе и ударной вязкости этих материалов, по сравнению с РП, полученными из соснового опила;
- применение активатора из смеси пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия при получении РП из неизмельчённой шелухи пшеницы и овса, соснового опила может обеспечить получение этих пластиков методом компрессионного прессования с более высокими значениями некоторых физико-механических свойств при понижении температуры пресс-форм со 170 до 150 °С.

Глава 6. Эколого-экономическая оценка производства и применения новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов из муки шелухи пшеницы и овса

Согласно федеральному закону Российской Федерации ФЗ-89 «Об отходах производства и потребления» [89] приоритетным направлением государственной политики в области обращения с отходами является максимальное использование исходных сырья и материалов.

Образуемые отходы в сельском хозяйстве в виде шелухи пшеницы и овса можно классифицировать как отходы V класса опасности для ОПС согласно федерального классификационному каталогу отходов (ФККО), утвержденного приказом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзор) от 22.05.2017 № 242 (с учетом приказов Росприроднадзора от 20.07.2017 № 359, от 28.11.2017 № 566, от 02.11.2018 № 451) [90, 91, 92, 93]:

- зерноотходы овса (1 11 120 07 49 5);
- зерноотходы мягкой пшеницы (1 11 120 02 49 5).

В настоящее время данные отходы подлежат обезвреживанию, путем сжигания. Стоит отметить, что на данный вид деятельность с данными отходами лицензия по обращению с отходами не требуется. Отсутствие необходимости получения лицензии, убирает барьер по ограничению к сжиганию данных видов отходов.

На сегодня реализация деятельности по термическому обезвреживанию отходов регулируется ИТС 9-2015 "Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)" (информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям). [94]

В результате обезвреживания отходов в виде шелухи пшеницы и риса, образуется зольный остаток. На сегодня «вторичные отходы», образующиеся от сжигания выше указанных отходов не включены ФККО.

Отсутствие отходов (зольного остатка) в перечне ФККО, обязывает проведение процедуры включения отходов в ФККО согласно Приказа Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 5 декабря 2014 г. N 541 "Об утверждении Порядка отнесения отходов I-IV классов опасности к конкретному классу опасности" и Постановлением № 712 от 16.08.2013г. «О порядке проведения паспортизации отходов I-IV классов опасности» [95, 96].

Невыполнение выше указанной процедуры, попадает под действие административного правонарушения (Кодекс РФ об административных правонарушениях от 30.12.2001 N 195-ФЗ): статья 8.2 п.1 Несоблюдение требований в области охраны окружающей среды при сборе, накоплении, транспортировании, обработке, утилизации или обезвреживании отходов производства и потребления, за исключением случаев, предусмотренных статьей 8.2.3 настоящего Кодекса, влечет наложение административного штрафа на граждан в размере от одной тысячи до двух тысяч рублей; на должностных лиц - от десяти тысяч до тридцати тысяч рублей; на лиц, осуществляющих предпринимательскую деятельность без образования юридического лица, - от тридцати тысяч до пятидесяти тысяч рублей или административное приостановление деятельности на срок до девяноста суток; на юридических лиц - от ста тысяч до двухсот пятидесяти тысяч рублей или административное приостановление деятельности на срок до девяноста суток [97].

Одним из видов экономического механизма природопользования согласно ФЗ-7 «Об охране окружающей среды» является осуществлении платы в области охраны окружающей среды [98].

Плата за НВОС – индивидуально-возмездный платеж, взимаемый с юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, а также иностранных юридических и физических лиц, во исполнение их обязательства (обязанности) по компенсации НВОС, производимого в результате хозяйственной или иной деятельности на территории Российской Федерации.

Согласно Постановлению Правительства РФ от 03.03.2017 N 255 "Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду" (вместе с "Правилами исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду") исходными данными для расчёта размера платы за загрязнение окружающей среды являются количественные показатели негативного воздействия на окружающую среду [99].

При осуществлении расчёта использованы ставки платы за негативное воздействие на окружающую среду, установленные постановлением правительства Российской Федерации № 913 от 13.09.2016 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» применяющиеся в 2018 году с использованием дополнительного коэффициента 1,04 согласно Письму Росприроднадзора от 21.12.2018 N BC-06-02-31/28928 "О применении коэффициента 1,04"[100, 101]. А также Постановлением Правительства Российской Федерации от 29.06.2018 № 758 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду при размещении твердых коммунальных отходов IV класса опасности (малоопасные) и внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» [102].

Плата за размещение отходов в пределах лимитов на размещение отходов ($\Pi_{лр}$) рассчитывается по формуле:

$$\Pi_{лр} = \sum_{j=1}^n M_{лj} \cdot H_{нлj} \cdot K_{ом} \cdot K_{л} \cdot K_{ст}$$

где: $M_{лj}$ - платежная база за размещение отходов j -го класса опасности, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как масса размещенных отходов в количестве, равном или менее установленных лимитов на размещение отходов, тонна;

$H_{нлj}$ - ставка платы за размещение отходов j -го класса опасности в соответствии с Постановлением Правительства № 913, рублей/тонна;

$K_{л}$ - коэффициент к ставке платы за размещение отходов j -го класса опасности за массу отходов производства и потребления, размещенных в пределах лимитов

на их размещение, а также в соответствии с отчетностью об образовании, использовании, обезвреживании и о размещении отходов производства и потребления, представляемой в соответствии с законодательством Российской Федерации в области обращения с отходами, равный 1;

$K_{ст}$ - стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов j -го класса опасности, принимаемый в соответствии с пунктом 6 статьи 16(3) Федерального закона "Об охране окружающей среды";

m - количество классов опасности отходов.

Согласно действующему законодательству из расчета платы за размещение отходов производства и потребления исключаются отходы, направляемые на утилизацию.

Согласно ИТС 9-2015 золы, шлаки и пыль от топочных установок и от термической обработки отходов относятся к веществам IV–V классов опасности с химическим недожогом, составляющим, как правило, не более 3 %.

Т.е. при сжигании 1 т отходов шелухи в год может быть образованы 0,03 т «вторичных отходов» IV–V классов в виде золы.

$$P_{лр} = 0,03 \cdot 663,2 \cdot 1 \cdot 1 = 19,90 \text{ руб/т при размещении IV класса}$$

$$P_{лр} = 0,03 \cdot 17,3 \cdot 1 \cdot 1 = 0,52 \text{ руб/т при размещении V класса}$$

Кроме того, необходимо учитывать, что зольный остаток, образующийся в результате эксплуатации установок по термическому обезвреживанию отходов, необходимо выгружать в золооборник, где периодически орошать водой. Ручная выгрузка зольного остатка требует дополнительных организационных и технических решений.

Отработанную суспензию из скруббера следует отправлять на обезвреживание, а очищаемую воду рекомендуется использовать циклически.

Плата в пределах (равных или менее) нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ (Пнд) рассчитывается по формуле:

$$P_{нд} = \sum_{i=1}^n M_{ндi} \cdot H_{нли} \cdot K_{от} \cdot K_{нд},$$

где: $M_{ндi}$ - платежная база за выбросы i -го загрязняющего вещества, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как масса или объем

выбросов загрязняющих веществ в количестве равном либо менее установленных нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ или сбросов загрязняющих веществ, тонна;

$N_{\text{пл}i}$ - ставка платы за выброс i -го загрязняющего вещества в соответствии с Постановлением Правительства № 913, руб./тонна;

$K_{\text{от}}$ - дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной в соответствии с федеральными законами, равный 2;

$K_{\text{нд}}$ - коэффициент к ставкам платы за выброс или сброс i -го загрязняющего вещества за объем или массу выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ в пределах нормативов допустимых выбросов, нормативов допустимых сбросов, равный 1;

n - количество загрязняющих веществ.

При расчете платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух учтены положения письма Роспотребнадзора №АС-30-01-31/502 от 16.01.2017 г.: плату за выбросы углерода (сажи), железа оксида следует рассчитывать, исходя из ставки платы по взвешенным веществам [103].

Пример маркерных загрязняющих веществ в выбросах в атмосферный воздух при обезвреживании основных групп видов отходов (относительно состава веществ) представлен в ИТС 9-2015 "Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)" (утвержден приказом Росстандарта от 15 декабря 2015 г. № 1579).

Согласно ИТС 9-2015 текущие уровни воздействия на окружающую среду в соответствии с данными анкет предприятий (таблица 6.1)

Таблица 6.1 Загрязняющие вещества в выбросах в воздух при сжигании отходов

Наименование загрязняющего вещества	Уровни выбросов, мг/нм ³
Диоксид азота	30–100
Диоксид серы	1–40
Оксид углерода	5–30
Сумма предельных углеводородов	1–10
Углерод (сажа)	<10
Взвешенные вещества	1–5
Бензапирен, нг/м ³	0,001
Хлористый водород	1–8
Фтористый водород	< 1
Диоксины (полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны) в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин, нг/нм ³	0,01–0,05
Ртуть и ее соединения	0,001–0,02
Кадмий и его соединения	0,001–0,03
Тяжелые металлы (сумма остальных)	0,005–0,05

При сжигании 1 т шелухи в год (при насыпной плотности 80–100 кг/м³), объемы загрязнения и платы за загрязнения атмосферы представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 Объемы загрязнения и платы за загрязнения атмосферы

Загрязняющее вещество	Удельное выделение мг/м ³	Объемы выбросов, т	Ставка платы, руб./т	Плата, руб./т
Диоксид азота	30	3,00E-07	138,8	4,16E-05
Диоксид серы	1	1,00E-08	45,4	4,54E-07
Оксид углерода	5	5,00E-08	1,6	8,00E-08
Сумма предельных углеводородов	1	1,00E-08	108,0	1,08E-06
Углерод (сажа)	10	1,00E-07	36,6	3,66E-06
Взвешенные вещества	1	1,00E-08	36,6	3,66E-07
Бензапирен, нг/м ³	0,001	1,00E-11	5472968,7	5,47E-05
Хлористый водород	1	1,00E-08	29,9	2,99E-07
Фтористый водород	1	1,00E-08	547,4	5,47E-06
Диоксины (полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны) в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин, нг/м ³	1,00E-08	1,00E-16	1,34E+08	1,34E-06
Ртуть и ее соединения	0,001	1,00E-11	18244,1	1,82E-07
Кадмий и его соединения	0,001	1,00E-11	14759,3	1,48E-07

В рамках исполнения Указа Президента РФ «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» предусматривается 25-е увеличение коэффициентов платы.

Полученные РПКт имеют длительно разлагающуюся полиэтиленовую матрицу, однако доля её в общей массе изделия минимизирована. Следовательно, использование изделий из РПКт вместо аналогичных изделий из чистых полиолефи-

нов позволит снизить долю загрязнения окружающей среды неразлагаемым пластиком. Возможность уменьшить количество полиолефинов введением в состав материала растительных наполнителей соответствует современной концепции повышения экологичности производств и материалов. Кроме того, производство РПКт в целом является ресурсосберегающим, не имеет технологических процессов, в ходе которых образуются шламы, пульпы, газы, жидкие и твердые отходы, негативно влияющие на окружающую среду.

Таким образом, оценка экологичности полимерных композитов и изделий на основе РПКт и шелухи овса и пшеницы, а также растительных пластиков без связующего на основе шелухи овса и пшеницы позволяет дать следующие характеристики разработанным нами технологиям:

- вовлечение в рециклинг аграрных отходов, не имеющих применения в настоящее время.
- снижение экологической нагрузки на сельскохозяйственные земли, места складирования отходов крупяного производства и окружающие их биоценозы.
- альтернатива древесной муке в производстве строительных, упаковочных и бытовых изделий – высвобождение ресурса древесной муки для других производств (бумага, абразивы, биотопливо и др.).
- снижение потребности в древесной муке и древесины в производстве ряда стройматериалов, потенциальное снижение вырубки и сохранение лесов.
- альтернатива древесине в регионах, не имеющих собственного лесного ресурса.
- снижение нагрузки на окружающую среду за счет более высокого потенциала биоразложения изделий из РПКт и РП по сравнению с изделиями из чистых полимеров нефтехимической природы.

Данные характеристики свидетельствуют о высокой экологичности разработанных нами технологий, и о перспективности их применения.

Заключение

1. Экспериментальными исследованиями доказана возможность практического использования неизмельчённой и измельчённой шелухи пшеницы и овса в качестве наполнителей полиэтилена при получении изделий из композиционных материалов методами компрессионного прессования, экструзии и литья под давлением.

2. Наполнение полиэтилена марки ПЭНД 273-83 шелухой пшеницы и овса вместо древесной муки приводит к увеличению ударной стойкости изделий, полученных компрессионным прессованием. Композиты с шелухой овса обладают более высокой ударной стойкостью по сравнению с композитами с шелухой пшеницы. Зависимость многих свойств РПКт от состава их компонентов и технологических параметров их получения в большинстве случаев имеет индивидуальный характер. Изделия, полученные методами компрессионного прессования, литья под давлением и экструзией из РПКт с полиэтиленовой матрицей, шелухой пшеницы и овса, уступают изделиям с древесной мукой по водостойкости.

3. Применение в качестве наполнителей РПКт с полиэтиленовой матрицей фракций измельчённой шелухи пшеницы и овса обеспечивает получение более высоких значений некоторых физико-механических показателей их свойств. Апробация в опытно-промышленных условиях технологии получения экструзией террасной доски из РПКт с полиэтиленовой матрицей и мукой шелухи овса подтвердила результаты лабораторных исследований.

4. Измельчённая шелуха пшеницы и овса с добавлением активатора из смеси пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия могут быть использованы для получения пластиков без синтетических связующих

методом компрессионного прессования в закрытых пресс-формах. Применение данного активатора при получении РП из неизмельчённой шелухи пшеницы и овса обеспечивает получение более высоких значений прочности при изгибе и ударной вязкости этих материалов, по сравнению с РП, полученными из соснового опила.

5. Определены кинетические закономерности двухстадийного формирования растительного пластика из шелухи пшеницы без синтетического связующего.

6. Применение активатора из смеси пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия при получении РП из неизмельчённой шелухи пшеницы и овса, соснового опила позволяет получить эти пластиком методом компрессионного прессования с более высокими значениями некоторых физико-механических свойств при понижении температуры пресс-форм со 170 до 150 °С.

7. Пластики без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы являются перспективными материалами для получения биоразлагаемой продукции

Список литературы

1. Указ Президента России от 19 апреля 2017 г. № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/41879>.
2. Клёсов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клёсов. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
3. Schwarzkopf, M.J. Wood-Plastic Composites-Performance and Environmental Impacts / M.J. Schwarzkopf, M.D. Burnard // Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts. – Springer. – 2016. – VII. – P. 19-43.
4. Ashori, A. Wood plastic composites as promising green-composites for automotive industries! / A. Ashori // Bioresource Technology. – 2008. – V.99. – P. 4661-4667.
5. Stael, G.C. Carbon-13 high resolution solid state NMR study of natural fibres obtained from sugar cane without treatment and their composites with EVA/ G.C Stael, J.R.M D'Almeida, S.M.C de Menezes, M.I.V Tavares // J. Polymer Testing. – 1998. – Vol. 17. – N. 3. – P. 147-152.
6. Галяветдинов, Н. Р. Биоразлагаемые полимеры как перспективное направление в производстве древесно-наполненных композитов / Н.Р. Галяветдинов // Деревообр. пром-сть. – 2015. - № 4. – С. 49-52.
7. Галяветдинов, Н.Р. Анализ физико-механических свойств композитов на основе полилактида и термомодифицированных древесных волокон / Н.Р. Галяветдинов, Л.В. Ахунова // Деревообр. пром-сть. – 2016. – № 1. – С. 55-59.
8. Галяветдинов, Н.Р. Анализ физико-механических свойств композитов на основе полилактида и термомодифицированных древесных волокон / Н.Р. Галяветдинов // Деревообр. пром-сть. – 2016. – № 3. – С. 31-35.
9. Галяветдинов, Н.Р. Полилактид как перспективный биоразлагаемый полимер для древесно-полимерных композитов / Н.Р. Галяветдинов, Г.Ф. Илалова, А.Р. Мухтарова // Деревообр. пром-сть. – 2017. – № 3. – С. 51-53.

10. Галяветдинов, Н.Р. Исследование физико-механических свойств древесно-наполненных композитов на основе полилактида с целью создания биоразлагаемых упаковок / Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин, Г.А. Талипова, В.И. Петров // Деревообр. пром-сть. – 2018. – № 4. – С. 12-18.

11. Куликов, Д.А. Разработка ресурсосберегающей технологии использования вторичного сырья крупяного производства: дисс ... канд.тех.наук. / Д.А. Куликов – М., 2010. – 185 с.

12. Никифорова, Т.А. Возможные пути рационального использования отходов зерноперерабатывающих предприятий/ Т.А. Никифорова // Управление свойствами зерна в технологии муки, крупы и комбикормов: тез. Докл. 2-ой междунар. науч. конф. – М., – 2000. – С. 73.

13. Кочева Л.С. Структурно-химическая характеристика недревесных видов целлюзы / Л.С. Кочева, О.В. Броварова, Н.А. Секушин, А.П. Карманов, Д.В. Кузьмин // Лесной журнал. – 1997. — № 5. – С. 86-93.

14. Легонькова, О. А. Биотехнология утилизации органических отходов путем создания гибридных композитов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 03.00.23 / О. А. Легонькова. – М., – 2009. – 48 с.

15. Масталыгина, Е.Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители: дисс ... канд. хим. наук/ Е.Е. Масталыгина. – М. – 2015. – 159 с.

16. Макарова, М. Технологический процесс обработки овса / М. Макарова // Пищевая промышленность. – 2006. – №4. – С. 64.

17. Вураско, А.В. Целлюлоза из однолетних растений. окислительно-органосольвентные варки: монография / А.В. Вураско, Б.Н. Дриккер // Саарбрюккен: Lap Lambert, 2014. – С. 129.

18. Вураско, А.В. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Е.И. Симонова, А.Р. Минакова, В.П. Сиваков // Химия растительного сырья. – 2019. – №3. – С. 269-276.

19. Вураско, А.В. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения / А.В. Вураско, Е.И. Симонова, И.Г. Первова, А.Р. Минакова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2018. – № 2 (30). – С. 21-32.

20. Минакова, А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработки растительного сырья: дис. ...канд.техн.наук: 05.21.03 / Минакова Анастасия Рашитовна. - Архангельск, 2008. - 151с.

21. Мертин, Э.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом с применением озона: дисс.канд.техн.наук: 05.21.03 / Мертин Элеонора Викторовна. - Екатеринбург, 2013. - 153 с.
22. Симонова, Е.И. Получение и свойства сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья: дисс. канд.техн.наук: 05.21.03 / Симонова Елена Игоревна. - Екатеринбург, 2018. - 153 с.
23. Kim, J. K. Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites (Engineering Materials) / Kim J. K., Pal K. – New York: Springer-Verlag, 2010. – 173 p.
24. Green Composites from Natural Resources / Editor Vijay Kumar Thakur. – CRC Press, 2013. – 419 p.
25. Шкуро, А.Е. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, П.С. Кривоногов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. - Т. 17. - № 21. – С. 160-163.
26. Hammajam, A.A. Review of Agro Waste Plastic Composites Production / A. A. Hammajam, Z. N. Ismarrubie, M. S. Sapuan // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2013. – № 1. – P. 271-279.
27. Kalia, S. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review / S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur. // Polymer engineering and science. – 2009. - V. 49. № 7. – P. 1253-1272.
28. Nourbakhsh, A. Wood plastic composites from agro-waste materials: Analysis of mechanical properties / A. Nourbakhsh, A. Ashori // Bioresource Technology. – 2010. - V. – 101. № 7. P. 2525-2528.
29. Mukesh, K. M. Wear and Friction Behaviour of Kans Grass Fiber / Polyester Composites / Mukesh K. M., Vishal A., Sunil N., Malkit G., Aman B. // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE). – 2019. – V.8, – P. 918-921.
30. Sapalidis, A.A. Preparation and characterization of novel poly (vinylalcohol) Zostera flakes composites for packaging applications / A. A. Sapalidis, F. K. Katsaros, G.E. Romanos, N. K. Kakizis, N. K. Kanellopoulos // Composites: Part B. – 2007. – V. 38. – P. 398-404.
31. Ishaya, M. D. Property Evaluation of Hybrid OPEBF/Banana/Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Composites / M.D. Ishaya, O.O. Josiah // American Journal of Materials Science and Engineering. – 2014. – V. 2(4). – P. 45-53.
32. Vatsala, S. Preparation and morphological, thermal, and physicomechanical properties of polypropylene-potato peel biocomposites / S. Vatsala, K. V. Kakkarakkal, S. K. Gurpreet, K. N. Anudeep // Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. – 2015. –V. 120. – P. 3078-3086.

33. Chen, R. S. Characterization of Rice Husk-Incorporated Recycled Thermoplastic Blend Composites / R. S. Chen, S. Ahmad, S. Gan // *BioResources*. – 2016. – V. 11. – № 4. – P. 8470-8482.

34. Bilal, A. Optimal formulation of rice husk reinforced polyethylene composites for mechanical performance: a mixture design approach / A. Bilal, R.J.T. Lin, K. Jayaraman // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – V. 131. – P. 395-398.

35. Jamshid, M-R. Effect of lignin removal on mechanical, thermal, and morphological properties of polylactide/starch/rice husk blend used in food packaging / M-R. Jamshid, P-S. Peyman, D. S. Mohammad, K. Babak, H. Atieh, B. Alireza // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – V. 131.

36. Petchwattana, N. C. Effects of Rice Hull Particle Size and Content on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(vinyl chloride) / N.C. Petchwattana, S.C. Sirijutaratana // *Journal of Bionic Engineering*. – 2013. – V. 10. – P. 110–117.

37. Пат. 2363711 Российская Федерация, МПК C08L 23/06, C08L 97/02, C08L 3/00, C08J 11/04. Биологически разрушаемая термопластичная композиция / Ананьев В.В., Кирш И.А., Губанова М.И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет прикладной биотехнологии", Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет пищевых производств" Министерства образования Российской Федерации. - № 2008107138/04; заявл. 28.02.2008; опубл. 10.08.2009, Бюл. № 22.

38. Prithivirajan, R. Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties / R. Prithivirajan, S. Jayabal, G. Bharathiraja // *Cellulose Chem. Technol.* – 2015. – V.49. – № 1. – P. 65-68.

39. Половцев, С.В. Перспективы применения отходов промышленности и сельского хозяйства, содержащих наноструктуры, в композитах и в качестве модификаторов материалов / С.В. Половцев, Ю.Г. Осипов, И.М. Белозеров [и др.] [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://skachate.ru/geografiya/54292/index.html>

40. Shapovalova, I. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk / I. Shapovalova, A. Vurasko, L. Petrov, [и др.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – Vol. 135. – Iss. 5. – № 45796.

41. Пантюхов, П.В. Особенности структуры и биодegradация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / П.В. Пантюхов. – М., 2013. – 127 с.

42. Пат. 2473578 Российская Федерация, МПК C08L 97/02. Биоразлагаемая термопластичная композиция / П.В. Пантюхов, Н.Н. Колесникова, А.А

Попов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. - 2011126234/05; заявл. 27.06.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл. № 3.

43. Пантюхов, П.В. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства / П. В. Пантюхов, Т. В. Монахова, А. А. Попов, С. Н. Русанова. – Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. - № 13. – С. 177-182.

44. Сагитов, Р.Ф. Экструдирование различных видов пластиковых и целлюлозосодержащих отходов с целью получения древеснонаполненных пластмасс / Р.Ф. Сагитов, С.В. Антимонов, Е.А. Фёдоров, К.О. Рекун // Вестник ИжГТУ. – 2010. – № 3. – С. 4-7.

45. Пат. 1020150012804 Республика Корея, МПК C08J 5/18, C08L 23/04, C08L 97/02, C08L 3/02. Thin film composition comprising plant biomass and method for manufacturing same / J.K. Lee, J.M. Kim, J.G. Han, Y.S. You; заявитель и патентообладатель NEW LAB INC CO., LTD; YOU, YOUNG SUN AU CO., LTD. - № 1020130088826; заявл. 26.07.2013; опубл. 04.02.2015.

46. Amjad, A. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by corn and wheat hulls / A. Amjad, Y. Long, L. Hongsheng [и др.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2017. – V. 134. – 45159.

47. Прищенко, Н. А. Разработка технологии получения лигноцеллюлозного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилена и шелухи гречихи / Н.А. Прищенко, Л.А. Лим, В.А. Реутов, А.М. Заболотная // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: 7 Международная конференция российского химического общества имени Д.И. Менделеева, посвященная 100-летию со дня рождения Л.А. Костандова, Москва, 28 окт., 2015: Тезисы докладов. - М., 2015. - С. 171-172.

48. Прищенко, Н. А. Перспективы применения отходов сельскохозяйственных культур в производстве полимерных композитов [Электронный ресурс] / Н.А. Прищенко, А.М. Заболотная, А.А. Руденко [и др.] // Молодой ученый. – 2017. – № 2.1. – С. 27-30. Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/136/39060>.

49. Seong, C. K. Effect of green coupling agent from waste oil fatty acid on the properties of polypropylene/cocoa pod husk composites / C.K. Seong, H. Salmah, Y. C. Ming // Polym. Bull. – 2016. – V. 73, № 12. – P. 3465-3484.

50. Шкуро, А.Е. Получение и изучение свойств древесно-полимерных композитов с наполнителями из отходов растительного происхождения / А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, Н.М. Мухин // Лесной вестник. – 2016. – № 3. – С. 101-105.

51. Vargas, A. Extruded/Injection-Molded Composites Containing Unripe Plantain Flour, Ethylene-Vinyl Alcohol, and Glycerol: Evaluation of Mechanical Property, Storage Conditions, Biodegradability, and Color / A. Vargas, J.-J. Berrios, B.-S. Chiou, D. Wood, L.A. Bello, G.M. Glenn, S.H. Imam // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – V. 124. – P. 2632-2639.

52. Кутпанова, Т.С. Проблемы развития производства биоразлагаемых полимеров / Т.С. Кутпанова, Ю.Л. Юрьев // Леса России и хозяйство в них. – 2015. – № 1 (51). – С. 69-70.

53. Минин, А.Н. Производство пьезотермопластиков из древесных отходов без добавления связующих / А.Н. Минин. – Минск: Высшая школа, 1961. – 180 с.

54. Солечник, Н.Я. О получение древесного пластика без связующего / Н.Я. Солечник, Л.Н. Наткина, Т.С. Коромыслова, Л.И. Лихачева // Деревообр. пром-сть. – 1963. – № 3. – С. 15-17.

55. Петри, В.Н. Плитные материалы и изделия из древесины и одревесневших растительных остатков без добавления связующих / В.Н. Петри. М.: Лесная пром-сть, 1976. – 143 с.

56. Казицын, С.Н. Получение древесных плит без связующих веществ из механоактивированных древесных частиц: дис. ...канд.техн.наук: 5.21.05 / Казицын Сергей Николаевич. – Екатеринбург, 2018. – 128 с.

57. Катраков, И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих: монография / И.Б. Катраков. – Барнаул : Изд-во Алт. унта, 2012. – 164 с.

58. Катраков, И.Б. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья / И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова // Известия Алтайского государственного университета. – 2014. – № 3-1. – С. 204-208.

59. ГОСТ 10632-2014. Межгосударственный стандарт. Плиты древесностружечные. Технические условия [Электронный ресурс]. – М.: Стандартинформ. - 2014. Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

60. ГОСТ 32399-2013. Межгосударственный стандарт. Плиты древесностружечные влагостойкие. Технические условия [Электронный ресурс]. – М.: Стандартинформ, 2013. Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

61. Артёмов, А.В. Разработка технологии получения изделий экструзией из древесных отходов без добавления синтетических связующих: дис. ...канд.техн.наук: 05.21.03 / Артёмов Артём Вячеславович. – Екатеринбург, 2010. – 140 с.

62. Савиновских, А. В. Получение пластиков из древесных и растительных отходов в закрытых пресс-формах: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03/ Савиновских Андрей Викторович. – Екатеринбург, 2015. – 107 с.

63. Бурындин, В.Г. Влияние температуры и времени на эксплуатационные свойства древесных пластиков без добавления связующих / В.Г. Бурындин, А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, А.Е. Шкуро, П.С. Кривоногов // Системы. Методы. Технологии. – 2018. – № 1. – С. 121-125.
64. Abba, H.A. Review of Agro Waste Plastic Composites Production / H.A. Abba, I.Z. Nur, S.M. Salit // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2013. – № 1. – P. 271-279.
65. ГОСТ 16361-87 Мука древесная. Технические условия [Электронный ресурс]. – Введ. 1989 – 01 – 01. Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/GOST1636187Mukadrevesnaya.html>.
66. ГОСТ 6484-96 Кислота стеариновая техническая (стеарин). Технические условия [Электронный ресурс]. – Введ. 1997 – 01 – 01. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200021580>
67. Поварницына, Т.В. Каталитическое окисление лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллов: дисс.канд.хим.наук / Поварницына Татьяна Васильевна: Архангельск, 2011. – 108 с.
68. Вураско, А. В. Химия растительного сырья: учебное пособие / Вураско А.В., Минакова А.Р., Жвирблите А.К., Блинова И.А. // Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2013. – 59-72.
69. Мухин, Н.М. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов: методические указания для лабораторных занятий и научно-исследовательской работы / Н.М. Мухин, В.Г. Бурындин. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2011. – 32 с.
70. Bilal, A. Effects of Fibre Loading and Interfacial Modification on Physical Properties of Rice Husk/PE Composites / A. Bilal, R. Lin, K. Jayaraman. // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 575. – P. 223-226.
71. Земнухова Л.А., Неорганические компоненты соломы и шелухи овса / Л.А. Земнухова, В.В. Будаева, Г.А. Федорищева, Т.А. Кайдалова, Л.Н. Куриленко, Е.Д. Шкорина, С.Г. Ильясов // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С. 147–152.
72. Вадзинский, Р. Статистические вычисления в среде Excel / Р. Вадзинский. – СПб.: Питер, 2008. – 608 с.
73. Ахназарова, С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высш. шк., 1985 – 327 с.
74. Халафян, А.А. Статистический анализ данных / А.А. Халафян. – М.: ООО «Бином-Пресс», 2008. – 512 с.
75. Абушенко, А. В. Производство изделий из ДПК /А. В. Абушенко, И.В. Воскобойников, В.А. Кондратюк // Дерево.ru. – 2008. – N 4. – С. 1-7.
76. Абушенко, А. В. Полимер и дерево: выигрышная комбинация /А. В. Абушенко // Пластикс – 2010. – N 1-2. – С. 46-52.

77. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
78. Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Учебное пособие для студентов специальностей 2602.00. 2603.00 / Г.Н.Кононов - М.: МГУЛ, 1999. – С. 247.
79. Эриньш П.П. Структура и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины. – 1977, – № 1. – С. 8-25.
80. Vyazovkin, S. IСТАС Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Perez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochim. Acta.* – 2011. – № 520. – P. 1–19.
81. Poskrobko, S. Biofuels. Part II. Thermogravimetric research of dry decomposition / S. Poskrobko, D. Krol // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – V. 109. № 2. – P. 629-638.
82. Li, L. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using distributed activation energy model / L. Li, G. Wang, S. Wang, S. Qin // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – V. 114. – № 3. – P. 1183-1189.
83. Macedo, C.P. Kinetic study of template removal of Al-MCM-41 synthesized at room temperature / C.P. Macedo, C.A.B. Negrao, L.G.M. Macedo, J.R. Zamian, G.N. Rocha Filho, C.E.F. Costa // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2014. – V. 115. – № 1 – P. 31-36.
84. Divya, G. Polyhydroxy Alkonates - A Sustainable Alternative to Petro-Based Plastics / G. Divya // *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology.* – 2013. –V.4. – 1000143.
85. Valero, M. Biopolymers: Progress and prospects / M. Valero, Y. Ortegon, Y. Uscátegui // *DYNA (Colombia).* – 2013. – V.80. – P. 171-180.
86. Rudnik, E. Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources / E. Rudnik, D. Briassoulis // *Journal of Polymers and the Environment.* – 2011. № 3. – P. 18-39.
87. Вильданов, Ф. Биоразлагаемые полимеры – состояние и перспективы использования / Ф.Ш. Вильданов, Ф.Н. Латыпова, П.А. Красуцкий, Р.Р. Чанышев // *Башкирский химический журнал.* – 2012. – Т. 19. – № 1. – С. 135-139.
88. Satyanarayana, KG Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview / K.G. Satyanarayana, G.G.G. Arizaga, F. Wypych // *Progress in Polymer Science.* – 2009. – V. 34. – P. 982-1021.
89. Федеральный закон "Об отходах производства и потребления" от 24.06.1998 N 89-ФЗ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109
90. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242 (ред. от 02.11.2018) "Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов"

[Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_218071

91. Приказ Росприроднадзора от 20.07.2017 N 359 "О внесении изменений в Федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_256235

92. Приказ Росприроднадзора от 28.11.2017 N 566 "О внесении изменений в федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://minjust.consultant.ru/documents/38185>

93. Приказ Росприроднадзора от 02.11.2018 N 451 "О внесении изменений в федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://minjust.consultant.ru/documents/41061>

94. Приказ Росстандарта от 15.12.2015 N 1579 "Об утверждении информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям "Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=645616#023263173834539996>

95. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 5 декабря 2014 г. N 541 "Об утверждении Порядка отнесения отходов I-IV классов опасности к конкретному классу опасности" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://base.garant.ru/71296488>

96. Постановление Правительства РФ от 16 августа 2013 г. N 712 "О порядке проведения паспортизации отходов I - IV классов опасности" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://base.garant.ru/70436464>

97. "Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях" от 30.12.2001 N 195-ФЗ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34661/5d94a3e5987f4b54531d0d8bad631b120c42b594

98. Федеральный закон "Об охране окружающей среды" от 10.01.2002 N 7-ФЗ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823

99. Постановление Правительства РФ от 03.03.2017 N 255 "Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_213744

100. Постановление правительства Российской Федерации № 913 от 13.09.2016 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую

среду и дополнительных коэффициентах» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671

101. Письмо Росприроднадзора от 21.12.2018 N ВС-06-02-31/28928 "О применении коэффициента 1,04". [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_314252

102. Постановление Правительства Российской Федерации от 29.06.2018 № 758 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду при размещении твердых коммунальных отходов IV класса опасности (малоопасные) и внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_301466

103. Письмо Росприроднадзора от 16.01.2017 N АС-03-01-31/502 "О рассмотрении обращения" [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_212302

Приложение А

(справочное)

Акт ООО «СкринЕк»

В Диссертационный совет Д. 212.281.02
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

АКТ

опытно-промышленного выпуска образцов декинга из растительно-полимерного композита с термопластичной матрицей с использованием измельченной шелухи овса в качестве наполнителя

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Кривоногова П.С. на тему: «Получение и свойства новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов» обладают актуальностью и представляют практический интерес. Предложенная в работе рецептура растительно-полимерного композита была использована при производстве декинга на нашей производственной линии. Объем декинга, выпущенного по предложенной П.С. Кривоноговым рецептуре составил 2,4 тонны. Полученная террасная доска соответствует предъявляемым стандартам качества.

Директор ООО «Скринек»



Фаронов С.Н.

Приложение Б

(справочное)

Исходные данные кинетических исследований стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса РП-БС

NETZSCH Thermokinetics

Project:	Кин-6-2	A—1→B	
Model	1: n-th order with autocatalysis by B		
Start evaluation:	0.00050	Measurement type:	DSC
Fine evaluation:	0.99950		
SCAN 1	Identity:		SHELYXA6-DSC-350-20.jdx
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	173.3330	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	197.6660	Max. Time/min:	1.2166
Heating rate/(K/min):	20.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 2	Identity:		SHELYXA6-DSC-350-10.jdx
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	169.1672	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	191.1678	Max. Time/min:	2.2001
Heating rate/(K/min):	10.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 3	Identity:		SHELYXA6-DSC-350-5.jdx
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	150.8335	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	171.4989	Max. Time/min:	4.1331
Heating rate/(K/min):	5.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 4	Identity:		SHELYXA6-DSC-350-2,5.jdx
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	140.0818	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	159.3758	Max. Time/min:	7.7176
Heating rate/(K/min):	2.500	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1

PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s ⁻¹	6.3064	7.1902				5.1491E-2
1	E1 kJ/mol	71.8563	82.1393			+	0.5535
2	React.ord. 1	0.8551	1.1404			+	9.3868E-2
3	log Kcat 1	0.4500	1.1065				4.6782E-2
4	Area 1/(J/g)	-12.6014	-12.6014				constant
5	Area 2/(J/g)	-5.5361	-5.5361				constant
6	Area 3/(J/g)	-18.7398	-18.7398				constant
7	Area 4/(J/g)	-13.9787	-13.9787				constant

STATISTICS

Least squares:	5.75224	Number of cycles:	23
Mean of residues:	7.90724E-2	Max.No of cycles:	50
Correlation coefficient:	0.970408	Rel. precision:	0.001000
Durbin-Watson Value:	0.022	t-critical(0.95;872):	1.954
Durbin-Watson Factor:	6.784		

Project: Кин-6-2

F-TEST ON FIT-QUALITY

#	Code	Fexp	Fcrit(0.95)	f-act	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
0	s:	1.00	1.12	872	Cn B					
1	s:	4.43	1.12	873	Fn					
2	s:	6.07	1.12	874	F1					
3	s:	7.27	1.12	874	F2					

Приложение В

(справочное)

Исходные данные кинетических исследований стадии формирования РП-БС

NETZSCH Thermokinetics

Project: Кин-6-42
 Model 1: 1st order with autocatalysis by B A—1→B

Start evaluation: 0.00050 Measurement type: DSC
 Fine evaluation: 0.99950

SCAN 1 Identity: SHELYXA6-DSC-350-20.jdx
 Transfer Corr: 204air3.kcr
 Min. Temp/°C: 201.6659 Min. Time/min: 0.0
 Max. Temp/°C: 319.3337 Max. Time/min: 5.8834
 Heating rate/(K/min): 20.000 Sampling time/s: 1.000
 Sample mass/mg: 1.000
 Base line type: linear LeftPts: 1 RightPts: 1

SCAN 2 Identity: SHELYXA6-DSC-350-10.jdx
 Transfer Corr: 204air3.kcr
 Min. Temp/°C: 194.5013 Min. Time/min: 0.0
 Max. Temp/°C: 310.6665 Max. Time/min: 11.6165
 Heating rate/(K/min): 10.000 Sampling time/s: 1.000
 Sample mass/mg: 1.000
 Base line type: linear LeftPts: 1 RightPts: 1

SCAN 3 Identity: SHELYXA6-DSC-350-5.jdx
 Transfer Corr: 204air3.kcr
 Min. Temp/°C: 175.3320 Min. Time/min: 0.0
 Max. Temp/°C: 293.7483 Max. Time/min: 23.6833
 Heating rate/(K/min): 5.000 Sampling time/s: 1.000
 Sample mass/mg: 1.000
 Base line type: linear LeftPts: 1 RightPts: 1

SCAN 4 Identity: SHELYXA6-DSC-350-2,5.jdx
 Transfer Corr: 204air3.kcr
 Min. Temp/°C: 170.1271 Min. Time/min: 0.0
 Max. Temp/°C: 280.7565 Max. Time/min: 44.2518
 Heating rate/(K/min): 2.500 Sampling time/s: 1.000
 Sample mass/mg: 1.000
 Base line type: linear LeftPts: 1 RightPts: 1

PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s ⁻¹	7.2486	9.1350				1.9704E-2
1	E1 kJ/mol	94.8231	112.0676			+	0.3559
2	log Kcat 1	0.4500	0.5374				4.1838E-2
3	Area 1/(J/g)	870.8978	870.8978				constant
4	Area 2/(J/g)	827.7319	827.7319				constant
5	Area 3/(J/g)	2274.0537	2274.0537				constant
6	Area 4/(J/g)	1156.7239	1156.7239				constant

STATISTICS

Least squares: 13168.12148 Number of cycles: 23
 Mean of residues: 1.60215 Max.No of cycles: 50
 Correlation coefficient: 0.880267 Rel. precision: 0.001000
 Durbin-Watson Value: 0.001 t-critical(0.95;4714): 1.952
 Durbin-Watson Factor: 42.855

Project: Кин-6-42

F-TEST ON FIT-QUALITY

#	Code	Fexp	Fcrit(0.95)	f-act	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
0	s:	1.00	1.05	4714	C1 B					
1	s:	1.29	1.05	4714	Fn					
2	s:	1.30	1.05	4715	F1					
3	s:	1.38	1.05	4715	F2					

Приложение Г

(справочное)

Исходные данные кинетических исследований стадии гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса РП-БС

NETZSCH Thermokinetics

Project:	Кин-1-3		
Model 1:	n-th order with autocatalysis by B	A → B	
Start evaluation:	0.00050	Measurement type:	DSC
Fine evaluation:	0.99950		
SCAN 1	Identity:	SHELYXA1-DSC-350-20.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp°C:	216.6657	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp°C:	335.3342	Max. Time/min:	5.9334
Heating rate/(K/min):	20.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 2	Identity:	SHELYXA1-DSC-350-10.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp°C:	194.5013	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp°C:	307.3333	Max. Time/min:	11.2832
Heating rate/(K/min):	10.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 3	Identity:	SHELYXA1-DSC-350-5.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp°C:	175.4153	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp°C:	291.4980	Max. Time/min:	23.2165
Heating rate/(K/min):	5.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 4	Identity:	SHELYXA1-DSC-350-2.5.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp°C:	167.0017	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp°C:	278.1322	Max. Time/min:	44.4522
Heating rate/(K/min):	2.500	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1

PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s ⁻¹	5.1822	6.0266				2.2120E-2
1	E1 kJ/mol	72.5374	92.5547			+	0.3635
2	React.ord. 1	2.1756	3.0875			+	5.5159E-2
3	log Kcat 1	0.4500	2.1070				6.2106E-2
4	Area 1/(J/g)	576.5724	576.5724				constant
5	Area 2/(J/g)	697.2566	697.2566				constant
6	Area 3/(J/g)	1267.9014	1267.9014				constant
7	Area 4/(J/g)	1699.1322	1699.1322				constant

STATISTICS

Least squares:	2142.21730	Number of cycles:	23
Mean of residues:	0.64830	Max.No of cycles:	50
Correlation coefficient:	0.937863	Rel. precision:	0.001000
Durbin-Watson Value:	0.001	t-critical(0.95;4836):	1.952
Durbin-Watson Factor:	28.693		

Project: Кин-1-3

Page: 2

F-TEST ON FIT-QUALITY

#	Code	Fexp	Fcrit(0.95)	f-act	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
0	s:	1.00	1.05	4836	Cn B					
1	s:	3.12	1.05	4837	C1 B					
2	s:	4.34	1.05	4837	Fn					
3	s:	4.52	1.05	4838	F1					

Приложение Д

(справочное)

Исходные данные кинетических исследований стадии формирования ДП-БС

NETZSCH Thermokinetics

Project: Кин-Р1-4

Model 1: n-th order with autocatalysis by B

A → B

Start evaluation:	0.00050	Measurement type:	DSC
Fine evaluation:	0.99950		
SCAN 1	Identity:	SOSNA P1-DSC-350-10.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	215.8353	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	327.3321	Max. Time/min:	11.1497
Heating rate/(K/min):	10.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 2	Identity:	SOSNA P1-DSC-350-5.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	196.9140	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	307.6667	Max. Time/min:	22.1505
Heating rate/(K/min):	5.000	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1
SCAN 3	Identity:	SOSNA P1-DSC-350-2,5.jdx	
Transfer Corr:	204air3.kcr		
Min. Temp/°C:	183.4621	Min. Time/min:	0.0
Max. Temp/°C:	293.8783	Max. Time/min:	44.1665
Heating rate/(K/min):	2.500	Sampling time/s:	1.000
Sample mass/mg:	1.000		
Base line type:	linear	LeftPts: 1	RightPts: 1

PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s ⁻¹	5.4453	6.2437				6.4101E-3
1	E1 kJ/mol	87.4998	93.0353			+	4.9910E-2
2	React.ord. 1	0.8152	0.4897			+	1.9044E-2
3	log Kcat 1	0.4500	-1.2270				0.3861
4	Area 1/(J/g)	948.0195	948.0195				constant
5	Area 2/(J/g)	1288.7542	1288.7542				constant
6	Area 3/(J/g)	2316.6643	2316.6643				constant

STATISTICS

Least squares:	1458.72242	Number of cycles:	22
Mean of residues:	0.56003	Max.No of cycles:	50
Correlation coefficient:	0.916140	Rel. precision:	0.001000
Durbin-Watson Value:	0.001	t-critical(0.95;4381):	1.952
Durbin-Watson Factor:	43.526		

F-TEST ON FIT-QUALITY

#	Code	Fexp	Fcrit(0.95)	f-act	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
0	s:	1.00	1.05	4381	Cn B					
1	s:	1.00	1.05	4382	Fn					
2	s:	1.75	1.05	4383	F1					
3	s:	2.86	1.05	4383	F2					