

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ФГБОУ ВО УГЛТУ).

Научные руководители :	Глухих Виктор Владимирович доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров
	Бурындин Виктор Гаврилович доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров
Официальные оппоненты	Шамаев Владимир Александрович доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», профессор кафедры древесиноведения
	Галяветдинов Нур Равилевич кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины
Ведущая организация	ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Защита состоится **28 мая 2020 г. в 13.00** часов на заседании диссертационного совета Д 212.281.02 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, ауд. 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (<http://www.usfeu.ru>).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

Шишкина Елена Евгеньевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В Стратегии экологической безопасности Российской Федерации, утверждённой Указом Президента России от 19 апреля 2017 г. № 176 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, 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).

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

Объект исследования – композиционные материалы с шелухой овса и термопластичной полимерной матрицей и растительные пластики без синтетических связующих на основе этих отходов, а также изделия, полученные из них различными методами.

Предмет исследования – закономерности влияния на свойства новых композиционных материалов и полученных из них изделий химического состава и размеров шелухи пшеницы и овса, рецептуры компонентов и технологических факторов получения из них изделий различными методами.

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 из шелухи пшеницы и овса;
- 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 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 влияния химических активаторов на формирование структуры и свойств растительных пластиков 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 измельченной 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.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе научно-технической и патентной информации по теме диссертации, в формулировании основных идей работы, проведении и анализе результатов экспериментов, подготовке публикаций.

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 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и 2 статьи в изданиях входящих в международные базы данных и систем цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. 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.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен аналитический обзор научно-технической и патентной информации по теме диссертации. Описаны результаты научных исследований и практическое применение лигноцеллюлозных аграрных отходов в качестве наполнителей для получения композиционных материалов с термопластичными полимерами. В обзоре приведены данные по получению пластиков без применения синтетических связующих из различного растительного сырья и их свойствам. Обоснован выбор направления диссертационных исследований.

Во **второй главе** приведены паспортные характеристики используемых в работе растительного сырья и химических веществ, описаны методики получения полимерных композитов с наполнителями растительного происхождения и растительных пластиков без синтетических связующих, а также определения их структуры и свойств.

В **третьей главе** описаны результаты проведённых исследований по определению дополнительных характеристик, использованного в работе растительного сырья. В главе представлены результаты определения химического состава неизмельчённой и измельчённой шелухи пшеницы и овса, использованных в диссертационных исследованиях.

Установлено, что промышленные образцы измельчённой шелухи овса различных фракций различаются по своему химическому составу. Наиболее близкие к древесной муке марки 180 значения содержания целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз имеет мука шелухи овса марки 560 (рисунок 1). Мука шелухи овса марок 180 и 250 содержала гемицеллюлоз и других веществ в 2 раза больше, чем древесная мука. Все марки муки шелухи овса имеют значительно большее содержание минеральных веществ (зола) по сравнению с древесной мукой. По литературным данным основным компонентом золы шелухи овса, так же как шелухи риса, является двуокись кремния (70 %) в отличие от шелухи гречихи (4 %), подсолнечника (2 %) и семян других злаковых культур.

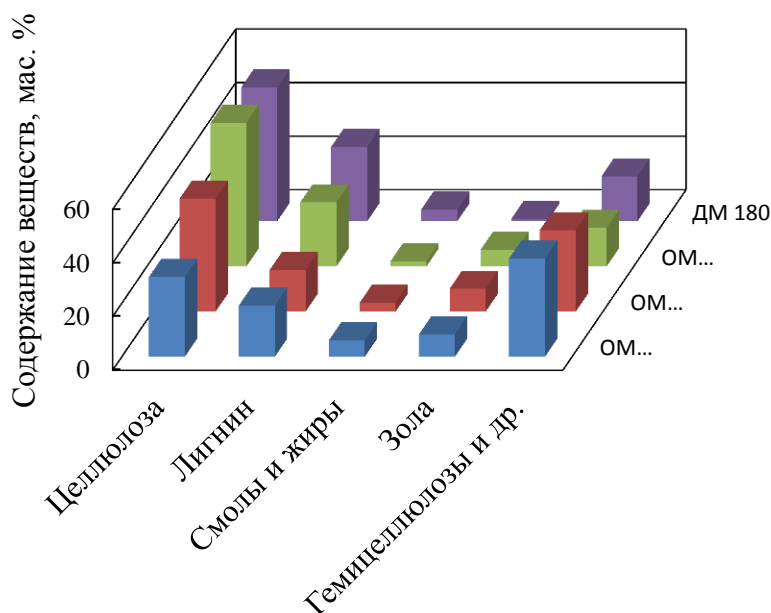


Рисунок 1 - Химический состав муки шелухи овса и древесной муки

Схожесть функционального состава древесной муки с шелухой пшеницы и овса была подтверждена данными их Фурье-ИК спектров.

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 1.

Таблица 1 – 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

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 851e фирмы Mettler Toledo. Нагрев образцов аграрных отходов проводился в условиях атмосферного воздуха в температурном интервале 25 – 600 °С (рисунок 2).

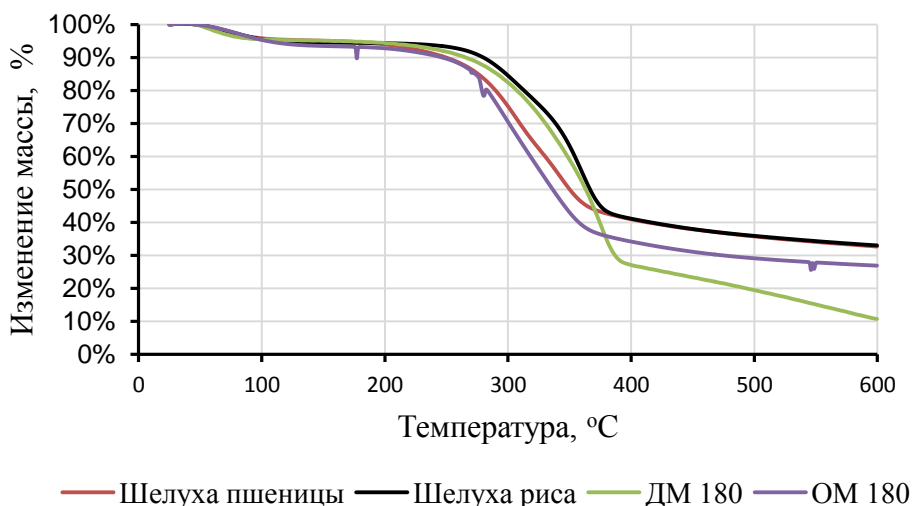


Рисунок 2 - Изменение массы растительного сырья при нагревании

Из данных рисунка 2 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 2). В зоне рабочих температур при получении в работе новых материалов (150-250 °С) потеря массы ДМ 180 составляет 3 %.

Таблица 2 – Термические характеристики растительного сырья по данным ТГ

Растительное сырьё	Температурный интервал, °С (потеря массы, %)		
	ДМ 180	50-120 (5 %)	150-250 (3 %)
Измельчённая шелуха риса	50-110 (5 %)	150-250 (2 %)	250-600 (60 %)
Измельчённая шелуха пшеницы	50-140 (5 %)	150-250 (5 %)	250-600 (57 %)
ОМ 180	50-170 (7 %)	150-250 (3 %)	250-600 (62 %)
ОМ 250	35-140 (7 %)	150-250 (3 %)	250-600 (60 %)
ОМ 560	40-180 (8 %)	150-250 (2 %)	250-600 (61 %)

Из данных таблицы 2 следует, что по термической устойчивости в зоне температур 150-250 °С мука шелухи овса марок 180, 250 и 560 сопоставима с древесной мукой и шелухой риса, а мука шелухи пшеницы является менее устойчивой. При этом общие потери массы при нагревании до 600 °С у аграрных отходов заметно меньше, чем у древесной муки, видимо, из-за более высокого содержания в них минеральных веществ.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований по получению и изучению свойств новых растительно-полимерных композиционных материалов с полиэтиленовой матрицей и наполнителями из измельчённой и измельчённой шелухой пшеницы и овса.

Для первичной оценки достоинств и недостатков использования шелухи пшеницы и овса для производства РПКт были получены в одинаковых лабора-

торных условиях компрессионным прессованием с предварительной 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.

Практически неизученными, но 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. Кроме того, по имеющимся данным, в России имеется большое количество неиспользуемых отходов этого типа.

С научной точки зрения неизученным фактором при получении композитов с термопластичной полимерной матрицей является влияние на свойства РПКт степени измельчения шелухи пшеницы и овса.

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).

Из полученных экспериментальных данных 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.

Из сравнения ударной вязкости РПКт, полученных с неизмельчённой шелухой пшеницы и фракцией частиц 5 мм, по показателям стойкости к удару он уступает композиту с шелухой риса. Вероятно, это связано с наличием в шелухе риса большого содержания двуокиси кремния.

В дальнейших исследованиях для изучения влияния содержания двуокиси кремния в составе РПКт с полиэтиленовой матрицей и шелухой пшеницы на физико-механические свойства и реологию смесей компонентов 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.

Получение и анализ регрессионных математических зависимостей свойств РПКт (Y_j) от их состава проводили по данным классического регрессионного анализа 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; Z_1 – общее содержание смазывающих веществ в смеси компонентов РПКт, мас. %; Z_2 – общее содержание стеариновой кислоты в смеси компонентов РПКт, мас. %; Z_3 – общее содержание кварцевой муки (оксида кремния) в смеси компонентов РПКт, мас. %; Z_4 – общее содержание компатибилизатора МЕТАЛЕН в смеси компонентов РПКт, мас. %; Z_5 – общее содержание полиэтилена ПЭНД-273-83 в смеси компонентов РПКт, мас. %.

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 их смеси на свойства РПКт исключали из статистического анализа коллинеарные факторы, оказывающие наименьшее влияние на исследуемое свойство, исходя из величины коэффициентов частной линейной корреляции.

В результате проведённого регрессионного анализа были получены адекватные (с вероятностью не менее 0,95) регрессионные уравнения для свойств свойств РПКт с неизмельчённой шелухой пшеницы (таблица 3).

Таблица 3 - Статистические характеристики полученных уравнений регрессии, адекватных для доверительной вероятности 0,95

Показатель	Уравнение регрессии	Нормированный коэффициент детерминации	Коэффициент частной линейной корреляции
Показатель текучести расплава смеси компонентов при 190 °С, г/10 мин (ПТР)	$ПТР = 0,033Z_5$	0,883	$r_{ПТРZ_5} = 0,939$
Прочность при изгибе РПКт, σ , МПа	$\sigma = 0,5438Z_5$	0,941	$r_{\sigma Z_5} = 0,984$
Число упругости РПКт, Y , %	$Y = 1,242Z_5 + 0,05Z_4 \cdot Z_5$	0,942	$r_{YZ_5} = 0,950$ $r_{YZ_4,5} = 0,281$
Ударная вязкость РПКт, a , кДж/м ²	$a = 0,143Z_5 - 0,0095Z_1 \cdot Z_5$	0,934	$r_{YZ_5} = 0,953$ $r_{YZ_4,5} = - 0,630$

Из полученных уравнений регрессии следует, что в исследованном диапазоне концентраций смеси компонентов вязкость её расплава при температуре 190 °С уменьшается с увеличением в смеси концентраций шелухи пшеницы. Величина рассчитанного коэффициента частной линейной корреляции ($r_{ПТРЗ5}$) свидетельствует о сильном влиянии содержания шелухи пшеницы в смеси компонентов на показатель текучести её расплава.

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.

С увеличением в композите содержания шелухи пшеницы и МЕТАЛЕН упругость композита возрастает. Рост 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. Для остальных свойств композитов их регрессионные зависимости от исследованного рецептурного состава с доверительной вероятностью 0,95 не являются значимыми.

Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что при введении в состав композита 10 мас. % кварцевой муки в присутствии усилителя адгезии МЕТАЛЕН (5 %), равного соотношения смазывающих веществ (по 1,25 %) и 45 % шелухи пшеницы однородность структуры композита не нарушается. На его сломе (рисунок 3) 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).

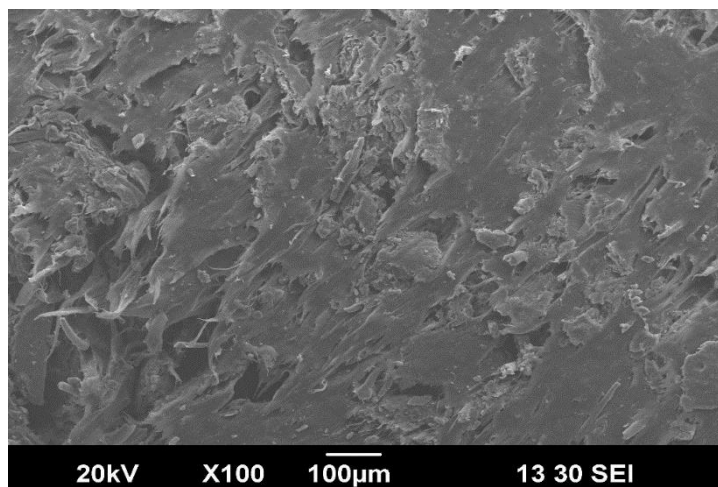


Рисунок 3 – Данные сканирующей электронной микроскопии смесь № 23

Результаты выполненных исследований показали, что для получения полимерных композитов с полиэтиленовой матрицей возможна замена древесной

муки на шелуху пшеницы без потери качества изделий по показателям прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения. 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.

Учитывая влияние на показатели ударной вязкости измельчения и фракционирования шелухи пшеницы, были получены лабораторные образцы РПКт с промышленными фракциями измельчённой муки шелухи овса (ОМ 180, ОМ 250 и ОМ 560). Для получения лабораторных образцов РПКт методом компрессионного прессования 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 %. В качестве эталона по аналогичной методике и рецептуре был получен ДПКт с древесной мукой марки ДМ-300.

Результаты экспериментов показали, что при увеличении линейных размеров муки шелухи овса наблюдается тенденция повышения прочности РПКт при статическом изгибе и их ударной вязкости. При этом композиты с мукой ОМ 250 и ОМ 560 по показателю ударной вязкости превосходят эталонный образец ДПКт с древесной мукой ДМ 300.

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 %. В качестве эталона по аналогичной методике был получен ДПКт с древесной мукой марки ДМ-180. Полученные результаты экспериментов показали, что при увеличении линейных размеров муки шелухи овса наблюдается тенденция повышения прочности РПКт при растяжении. При этом композиты с мукой ОМ 560 по показателю ударной вязкости с надрезом превосходят эталонный образец ДПКт с древесной мукой ДМ 180.

По заказу ООО «Композит-основа» были проведены опытно-технологические работы в ООО «СкринЕК» по получению экструзией террасной доски (декинга) с полиэтиленовой полимерной матрицей и мукой шелухи овса марки ОМ 250. В 2018 году на технологической линии ООО «СкринЕК» по разработанной технологии было получено 2,4 тонны декинга. Проведена социально-экономическая оценка внедрения разработанной технологии. Результаты опытно-промышленной проверки лабораторных исследований показали, что возможна замена древесной муки на муку шелухи овса при получении экструзией изделий сложной формы в промышленных условиях на существующих технологических линиях.

В пятой главе представлены результаты исследований по получению и изучению свойств растительных пластиков без применения синтетических связующих из неизмельчённой шелухи пшеницы и овса при их химической активации.

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.

Для изучения формальной кинетики химических реакций лигнина шелухи пшеницы и овса в присутствии пероксида водорода и МВМФН, в сравнении с древесным 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. Определены эффективные энергии активации, предэкспоненциальные множители и порядок реакции двухстадийного формирования из шелухи пшеницы растительного пластика без синтетического связующего.

Методом компрессионного прессования в стальных закрытых пресс-формах при их температурах 150-180 °С при одинаковых значениях давления и продолжительности прессования были получены лабораторные образцы РП из неизмельчённой шелухи пшеницы и овса и, для сравнения, из фракций соснового опила 0,7 и 1,3 мм.

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

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 вязкости 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).

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 4).

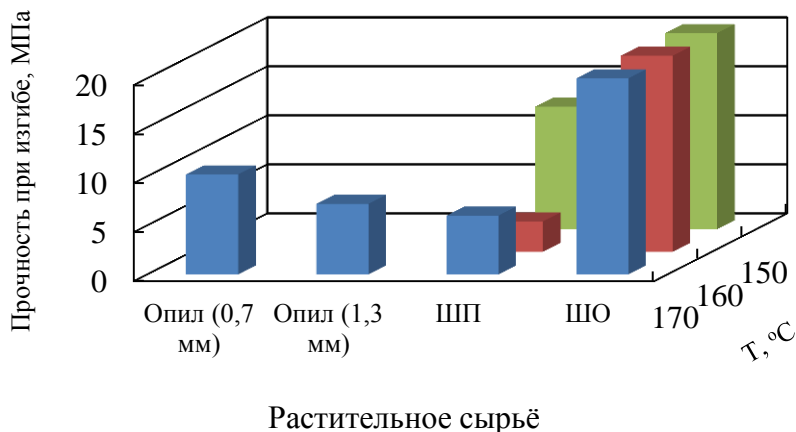


Рисунок 4 - Прочность при изгибе РП

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

Пластики, полученных без активатора, имеют показатели водопоглощения за 24 ч ниже на 15-30 % сравнительно с образцами, изготовленными при его участии. При этом наибольшие значения этого показателя (рисунок 5) 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.

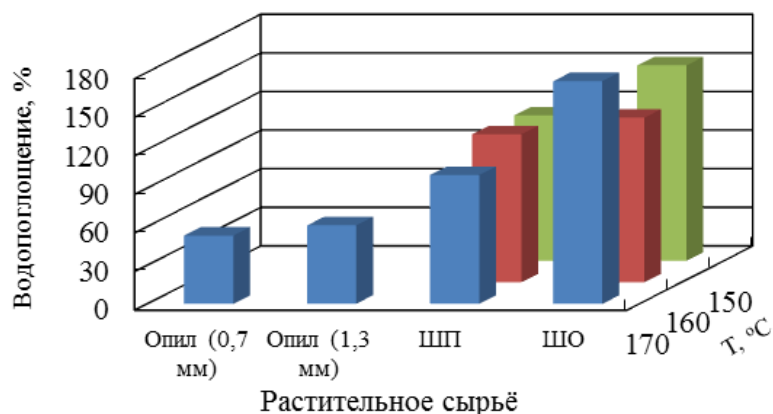


Рисунок 5 – Водопоглощение РП за 24 ч

Результаты проведённых исследований показали высокую способность пластиков без синтетических связующих на основе шелухи пшеницы к биоразложению в грунте.

В шестой главе выполнена эколого-экономическая оценка производства и применения новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов из муки шелухи пшеницы и овса.

Основные выводы и рекомендации

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 пластики 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.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. 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.

2. **Krivanogov, P.S.** Composite materials based on thermoplastic matrix / P.S. Krivanogov, A.E. Shkuro, V.V. Glukhikh, O.V. Stoyanov // Polymer Science. Series D. – 2019. – V. 12. - No 1. – P. 41-46. [**Кривоногов, П.С.** Композиционные материалы на основе термопластичной матрицы / П.С. Кривоногов, А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. - № 7. – С. 28-33].

3. Бурындин, В.Г. Изучение получения древесных и растительных пластиков без связующих в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов / В.Г. Бурындин, Л.И. Бельчинская, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, **П.С. Кривоногов** // Лесотехнический журнал. – 2018. – Т. 8. - № 1. – С. 128-134.

В изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus:

4. Glukhikh, V.V. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / V.V. Glukhikh, V.G. Buryndin, A.V. Artyemov, A.V. Savinovskih, **P.S. Krivanogov**, A.S. Krivanogova // Foods and Raw Materials. – 2020. – V. 8. - № 1. – P. 149-154.

5. Glukhikh V.V. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / V.V. Glukhikh, V.G. Buryndin, A.V. Artyemov, A.V. Savinovskih, **P.S. Krivanogov**, A.S. Krivanogova // Foods and Raw Materials. – 2020. – V. 8. - № 1. – P. 149-154.

Научные труды в прочих изданиях:

6. Бурындин, В.Г. Получение пластиков из растительных отходов / В.Г. Бурындин, А.В. Савиновских, В.В. Глухих, **П.С. Кривоногов** // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах / Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург, 2016. – Т. 2б. – С. 243.

7. **Кривоногов, П.С.** Применение кофейного жмыха в качестве наполнителя древесно-полимерных композитов / П.С. Кривоногов, В.В. Глухих, А.Е. Шкуро, Т.С. Выдрина, А.О. Пирог, А.А. Агафонов // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах / Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург, 2016. – Т. 2б. – С. 313.

8. Бурындин, В.Г. Получение древесных пластиков без синтетических связующих на основе биоактивированного растительного пресс-сырья / В.Г. Бурындин, А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, **П.С. Кривоногов** // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья материалы VII Всероссийской конференции с международным участием: сб. статей. - Барнаул: Алтайский государственный университет, 2017. – С. 334-337.

9. Бусыгина, А.С. Отходы целлюлозно-бумажного комплекса - как сырьё для древесного пластика без связующего / А.С. Бусыгина, **П.С. Кривоногов**, А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, В.Г. Бурындин // Матер. V Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности». – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2017. – С. 186-192.

10. Давидюк, И.И. Исследование влияния антисептиков на свойства растительного пластика без связующего / И.И. Давидюк, В.О. Береснева, А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, В.Г. Бурындин, **П.С. Кривоногов** // Матер. XIV Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2018. – С. 649-651.

11. **Кривоногов, П.С.** Исследование возможности получения растительного пластика без связующего в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов / П.С. Кривоногов, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин, В.В. Юрченко // Матер. XIV Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2018. – С. 669-671.

12. **Кривоногов, П.С.** Полимерные композиционные материалы с наполнителем из шелухи овса / П.С. Кривоногов, А.А. Шкуро, В.В. Глухих // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах - 2018». – Казань: КНИТУ, 2018. – С. 80.

13. **Кривоногов, П.С.** Получение полимерных композитов с лузгой овса методом литья под давлением / П.С. Кривоногов, А.А. Шкуро, В.В. Глухих // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах - 2018». – Казань: КНИТУ, 2018. – С. 81.

14. Шкуро, А.Е. Древесно-полимерные композиты с шелухой проса / А.Е. Шкуро, **П.С. Кривоногов** // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах - 2018» - Казань: КНИТУ, 2018. – С. 83.

15. Шкуро, А.Е. Исследование возможности получения древесно-полимерных композитов с гидролизным лигнином / А.Е. Шкуро, **П.С. Кривоногов** // Сборник материалов VI Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности». - Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2018. – С. 73-78.

16. Глухих, В.В. Изучение влияния на свойства биопластиков их облучения электронами / В.В. Глухих, **П.С. Кривоногов**, Д.С. Колегов, Ю.Г. Пайкиев // Матер. XII Международной научно-практической конференции «Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики». - Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2019. – С. 476-479.

17. Выдрина, Т.С. Древесно-полимерные композиты на основе вторичного полиэтилена, шелухи пшеницы и оксо-, фотодеграданта / Т.С. Выдрина, А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, А. Е. Шкуро, **П.С. Кривоногов** // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. - № 1. – С. 28-32.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.281.02, e-mail: d21228102@yandex.ru

Подписано в печать _____. Тираж 100 экз. Заказ № _____.
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет».
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37. Отдел оперативной полиграфии.