

DOI: 10.15593/2224-9400/2020.3.05

УДК 674.81

**А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, А.Е. Шкуро,
В.Г. Буриндин, А.С. Ершова, А.А. Васильева**

Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург, Россия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТА МЕДИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСТОЙКИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ

Рассмотрены вопросы влияния на физико-механические свойства растительных пластиков без добавления связующих веществ (РП-БС) сульфата меди (медного купороса). Высказано предположение, что сульфат меди может выступать в процессе образования растительных пластиков и как модификатор, увеличивая текучесть пресс-материала и тем самым увеличивая физико-механические свойства получаемого материала, и как антисептик, придавая получаемому материалу биостойкие свойства. Проведены экспериментальные исследования по получению РП-БС на основе отходов шелухи пшеницы с добавлением модификатора в виде сульфата меди. Установлено, что использование сульфата меди за счет введения его непосредственно в пресс-композицию приводит к улучшению физико-механических свойств РП-БС. Рассмотрено влияние сульфата меди при его поверхностной обработке на физико-механические свойства РП-БС. Использование сульфата меди в качестве пропиточной жидкости (антисептика) физико-механические показатели пластиков ухудшаются. Изучена динамика изменения физико-механических свойств РП-БС на основе шелухи пшеницы при использовании сульфата меди по отношению к активному грунту в течение 3 недель. Установлено, что на биостойкость влияет способ введения антисептика в пластик. Выявлены высокие прочностные свойства и водостойкость после испытаний на биодegradацию у материала РП-БС на основе шелухи пшеницы с добавлением сульфата меди и подверженных дополнительной поверхностной обработке сульфатом меди. Это косвенно подтверждает возможную эксплуатацию РП-БС в местах, подверженных биологической деградации только после соответствующей антисептической обработки. Полученные результаты исследований дают основание для проведения специальных экспериментов, направленных на разработку методов модификации пресс-материала и антисептической обработки изделий на основе РП-БС.

Ключевые слова: растительный пластик, шелуха пшеницы, медный купорос, модификатор, антисептик, биостойкость.

**A.V. Savinovskih, A.V. Artyomov, A.E. Shkuro,
V.G. Buryndin, A.S. Ershova, A.A. Vasileva**

Ural State Forest Engineering University,
Yekaterinburg, Russian Federation

THE USE OF COPPER SULFATE TO OBTAIN BIORESISTANT VEGETABLE PLASTICS

The paper deals with the impact on the physical and mechanical properties of vegetable plastics without resins (VP-WR) of copper sulfate (copper sulfate). It is suggested that copper sulfate can act in the process of formation of plant plastics and as a modifier, increasing the fluidity of the press material and thereby increasing the physical and mechanical properties of the resulting material, and as an antiseptic giving the resulting material bio-resistant properties. Experimental studies were carried out to obtain VP-WR based on wheat husk waste with the addition of a modifier in the form of copper sulfate. It is established that the use of copper sulfate by introducing it directly into the press composition leads to the improvement of physical and mechanical properties of VP-WR. Influence of copper sulfate at its surface treatment on physical and mechanical properties of VP-WR is considered. The use of copper sulfate as an impregnation liquid (antiseptic) physical and mechanical properties of plastics are deteriorating. The dynamics of changes in the physical and mechanical properties of VP-WR based on wheat husk when using copper sulfate in relation to the active soil within 3 weeks has been studied. It is established that the bioresistance is influenced by the way the antiseptic is injected into the plastic. High strength properties and water resistance after biodegradation tests have been revealed in VP-WR material based on wheat husk with addition of copper sulfate and subject to additional surface treatment with copper sulfate. This indirectly confirms the possible operation of VP-WR in areas subject to biological degradation only after appropriate antiseptic treatment. The obtained results of studies on the influence of copper sulfate provide the basis for special experiments aimed at developing methods of press material modification and antiseptic treatment of products based on VP-WR.

Keywords: *vegetable plastic, wheat husks, copper sulfate, modifier, antiseptic, biostability.*

На Урале наиболее распространенными 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 [1].

Известны различные способы переработки растительных остатков (однолетних и многолетних растений) с целью получения различных изделий [2–4].

Одним из способов переработки не востребуемых растительных остатков является возможность получения из них методом горячего плоского прессования растительных пластиков без добавления связующих веществ (РП-БС) в закрытых пресс-формах [5].

Изделия из РП-БС по физико-механическим свойствам не отличаются от изделий, полученных на основе традиционных пресс-материалов, при этом имеют преимущество с точки зрения санитарно-гигиенических и экологических требований из-за отсутствия в них вносимых связующих веществ (например, на основе карбамидо-, меламино- или фенолоформальдегидных олигомеров).

Несмотря на экологические и санитарно-гигиенические преимущества, производство данных изделий обусловлено рядом недостатков, из которых в первую очередь можно выделить следующие:

1. Наличие низких показателей текучести пресс-материала на основе растительного сырья. Это приводит к невысоким показателям механической прочности получаемых изделий [6].

2. Изделия из РП-БС содержат естественные полимеры, такие как лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза. Данные полимеры имеют природное происхождение, поэтому получаемые материалы обладают низкой биостойкостью [7] и, как следствие, ограничены в широком использовании.

Первый недостаток устраняется путем введения в исходную пресс-композицию модификаторов. Для модификации различного сырья древесного или растительного происхождения, с целью получения на их основе композиционных материалов без добавления связующих веществ, широко используются различные химические соединения как неорганического, так и органического происхождения [8–10].

Второй недостаток устраняется путем использования химических соединений, обладающих биоцидным действием, – антисептиков. Номенклатура антисептиков довольно обширна. Большое разнообразие антисептиков вызвано различными условиями эксплуатации изделий, различными видами биоразрушителей, требованиями техники безопасности и экономики.

Учитывая вышесказанное, на сегодня практический интерес представляет использование химических веществ, которые бы выступали одновременно и модификатором, и антисептиком для растительного пресс-сырья при получении РП-БС.

Анализ литературных данных показал, что для древесных материалов (древесины, древесно-стружечных плит (ДСтП), древесно-

волоконистых плит (ДВП), древесного пластика без связующего (ДП-БС)) в качестве и модификатора, и антисептика используется сульфат меди (медный купорос). Обработка антисептиками готовых пластиков осуществляется нанесением растворов на их поверхность (распылением, валиком или кистью) или пропиткой при погружении в ванну с раствором. При этом при пропитке ухудшаются физико-механические показатели ДСтП, а введение сульфата меди непосредственно в пресс-материал позволяет получать ДП-БС на основании древесины с наилучшими гидрофобными свойствами [11–13].

При этом нужно учитывать не только содержание и вид модификатора и исходного сырья, но и сами режимы прессования. В частности, одним из таких показателей является влажность пресс-сырья, которая в большей степени сказывается на прочностных показателях получаемого материала [14].

Целью данной работы являлось исследование влияния сульфата меди (медного купороса) для получения растительных пластиков на основе шелухи пшеницы, обладающих приемлемыми физико-механическими свойствами и способностью к биостойкости.

Одним из способов оценки сохранности свойств материала под воздействием влажности и биологических факторов является оценка биостойкости в активном грунте [15].

Для исследования влияния сульфата меди на физико-механические свойства РП-БС и оценка биостойкости пластика на основе шелухи пшеницы было выполнено два независимых последовательных эксперимента:

1. Исследование влияние сульфата меди на физико-механические свойства РП-БС на основе шелухи пшеницы.
2. Исследование влияние сульфата меди на биостойкость РП-БС на основе шелухи пшеницы.

Для исследования влияния сульфата меди на физико-механические свойства РП-БС на основе шелухи пшеницы был использован метод двухфакторного математического планирования эксперимента на основе плана Бокса–Уилсона (табл. 1) [16].

В качестве основных факторов были использованы:

- влажность пресс-материала Z_1 8 – 16 %;
- расход модификатора Z_2 2 – 4 % (по а.с.в).

Выбор материала для конкретного изделия из РП-БС определяется в первую очередь его эксплуатационными возможностями. Основ-

ными критериальными характеристиками полимерных материалов являются механические (прочность, твердость, упругость и проч.) и ряд специальных свойств (химическая стойкость водостойкость, набухание) [17].

Таблица 1

Матрица планирования двухфакторного эксперимента на основе плана Бокса–Уилсона

Номер опыта	Кодированные входные факторы		Натуральные значения факторов	
	X ₁	X ₂	Z ₁ , %	Z ₂ , %
1	1	1	16	4
2	1	-1	16	2
3	-1	1	8	4
4	-1	-1	8	2
5	0	1,47	12	4,5
6	0	-1,47	12	1,5
7	1,47	0	18	3
8	-1,47	0	6	3
9	0	0	12	3

С учетом специфики эксплуатации материалов на основе РП-БС за выходные параметры были приняты следующие физико-механические свойства:

Y(P) – плотность, г/см³;

Y(Π) – прочность при изгибе, МПа;

Y(T) – твердость, МПа;

Y(Y) – число упругости, % (отношение упругой деформации к полной);

Y(B) – водопоглощение за 24 ч, %;

Y(L) – разбухание по толщине, %.

Для исследований были получены образцы РП-БС толщиной 2 мм и диаметром 90 мм в закрытой пресс-форме методом плоского горячего прессования. Режимы изготовления образцов: давление прессования – 40 МПа, температура прессования – 170 ± 5 °С, продолжительность прессования – 10 мин, продолжительность охлаждения под давлением – 10 мин, продолжительность кондиционирования – 24 ч.

В качестве наполнителя для получения РП-БС была использована шелуха пшеницы в виде агропромышленных отходов (предоставлены учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета, г. Екатеринбург). Перед использованием шелуха пшени-

цы не подвергалась дополнительной обработке (измельчению и фракционированию).

В качестве модификатора использовался раствор сульфата меди (медного купороса) концентрацией 15 %.

После кондиционирования проводилось определение физико-механических свойств по утвержденным методикам [17].

Для оценки биостойкости использовался активный грунт, подготовленный в соответствии с ГОСТ 9.060–75 [15] из следующих компонентов:

- земля: почвогрунт для комнатных цветов «КАКТУС». Изготовлено фирмой «Гумимакс» по ТУ0392-001-59264059–03. Состав: торф, дерновая земля, песок речной, известь пушонка, разрыхлитель, комплекс минеральных удобрений, торфогуминовый препарат «Гумимакс». Кислотность (рН) 5,0–6,0. Массовая доля элементов питания: азот 50–90, фосфор 50–90, калий 70–130;

- песок: класс I – средней крупности по ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия (с поправкой)»;

- навоз конский: удобрение органическое «Конский помет «Оргавит». Действующие вещества: 0,32 % азот общий; 0,041 % аммонийный азот; 0,3 % общий фосфат; 1,39 % оксид калия общий; 0,36 % оксид кальция; 75 % органическая субстанция.

Оценка активности грунта проводилась по коэффициенту биологической активности в соответствии с ГОСТ 9.060–75 [15]. Коэффициент биологической активности грунта, используемого в работе, составлял 1,4.

В качестве образцов для оценки биостойкости использовались:

- образец № 1: контрольный образец РП-БС на основе шелухи пшеницы (влажность пресс-материала – 6 %);

- образец № 2: РП-БС на основе шелухи пшеницы по оптимальной рецептуре (влажность пресс-материала – 6 %, расход модификатора – 4,5 % (по а.с.в));

- образец № 3: образец сравнения № 1 – РП-БС на основе шелухи пшеницы, подверженный поверхностной обработке сульфатом меди (расход $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ – 0,6 кг/100 м², влажность исходного пресс-материала – 6 %);

- образец № 4: образец сравнения № 2 – РП-БС, полученный на основе шелухи пшеницы по оптимальной рецептуре (влажность пресс-материала – 6 %, расход модификатора – 4,5 % (по а.с.в)) и дополнительно подверженный поверхностной обработке сульфатом меди (расход $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 0,6 кг/100 м²).

Технологические режимы прессования и кондиционирования образцов для испытаний на биостойкость принимались аналогичными (см. выше).

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов, полученные для исследования влияние сульфата меди на свойства РП-БС на основе шелухи пшеницы, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели РП-БС
на основе шелухи пшеницы

Номер образца	Y(P), г/см ³	Y(П), МПа	Y(T), МПа	Y (У), %	Y(B),%	Y(L), %
1	1125	9,2	23,0	65	86	9,2
2	1086	6,1	18,3	59	102	12,5
3	1082	9,8	22,9	61	82	10,8
4	1032	5,6	14,1	51	109	14,5
5	1132	10,1	23,3	65	79	9,3
6	1056	5,3	16,4	48	121	16,3
7	1115	9,0	21,5	56	86	10,3
8	1110	8,1	20,8	55	93	12,1
9	1150	8,9	24,8	64	104	13,0

Для получения математических моделей изменения свойств изделий в зависимости от величин варьируемых факторов с использованием пакета анализа программы Microsoft Excel был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей экспериментальным данным по коэффициенту аппроксимации R^2 [16].

Экспериментально-статистические модели зависимости свойств представлялись в виде полинома второй степени с линейными и смешанными эффектами факторов:

$$y = b_0 + b_1 \cdot Z_1 + b_2 \cdot Z_2 + b_3 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + b_4 \cdot Z_2 \cdot Z_2,$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения для входных факторов; Z_1, Z_2 – кодированные значения входных факторов.

В результате регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии и коэффициенты их корреляции с экспериментальными данными:

$$Y(P) = 583,6 + 34,52 \cdot Z_1 + 199 \cdot Z_2 - 1,22 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 27,81 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,69 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2=0,77);$$

$$Y(\Pi) = -6,5 + 0,56 \cdot Z_1 + 6,1 \cdot Z_2 - 0,01 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,59 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,07 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (R^2=0,97);$$

$$Y(T) = -32,2 + 3,6 \cdot Z_1 + 20,0 \cdot Z_2 - 0,11 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 2,35 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,26 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (R^2=0,92);$$

$$Y(Y) = -23,8 + 6,5 \cdot Z_1 + 26,5 \cdot Z_2 - 0,22 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,3,11 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,25 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (R^2=0,89);$$

$$Y(B) = 94,7 + 7,4 \cdot Z_1 - 9,4 \cdot Z_2 - 0,41 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 1,89 \cdot Z_2 \cdot Z_2 + 0,69 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (R^2=0,98);$$

$$Y(L) = 13,5 + Z_1 - 1,6 \cdot Z_2 - 0,05 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,13 \cdot Z_2 \cdot Z_2 + 0,03 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (R^2=0,97).$$

Адекватность полученных уравнений статистических моделей осуществлялось по коэффициенту аппроксимации R^2 , который принимался $\geq 0,92$ [16].

Неадекватные уравнения получились по параметрам оптимизации: $Y(P)$ и $Y(Y)$ ($R^2 < 0,92$).

На основании адекватных уравнений регрессии ($Y(\Pi)$, $Y(T)$, $Y(B)$, $Y(L)$) были построены графические поверхности зависимости. Результаты графического анализа полученных уравнений регрессии для физико-механических свойств образцов РП-БС представлены на рис. 1, 2.

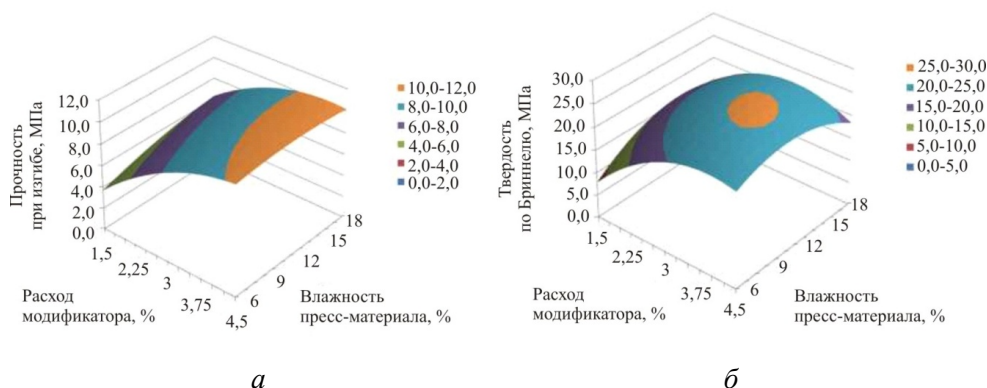


Рис. 1. Поверхность зависимости прочностных показателей образцов РП-БС от влажности исходного пресс-сырья и расхода сульфата меди:

а – прочность при изгибе; б – твердость по Бринеллю

Анализируя графические поверхности, можно сделать следующие выводы:

1. Прочность при изгибе закономерно и сильно (на 6,5 МПа) возрастает с увеличением расхода модификатора и влажности исходной

пресс-композиции. Это можно объяснить тем, что в данном случае избыточная вода исходного пресс-сырья выступает как химический реагент и как среда, в которой происходят процессы по структурообразованию пластика. При этом стоит отметить, что принятого изучаемого интервала недостаточно для полноценной оценки влияния исследуемых факторов на данный показатель.

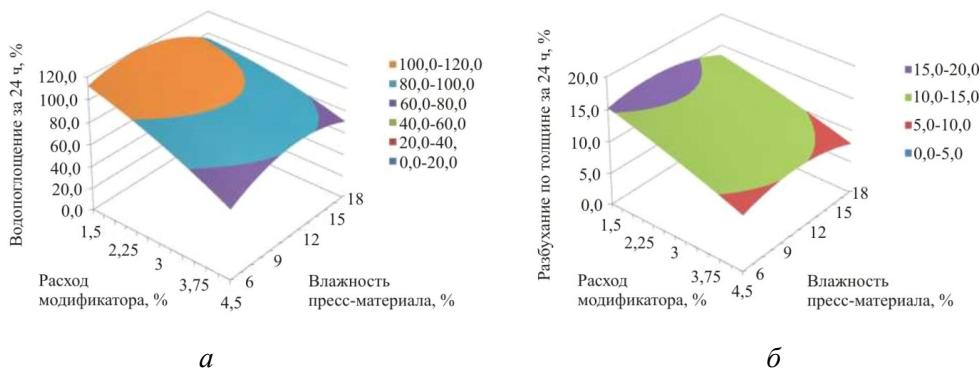


Рис. 2. Поверхность зависимости показателей водостойкости образцов РП-БС от влажности исходного пресс-сырья и расхода сульфата меди:
 а – водопоглощение за 24 ч; б – разбухание по толщине

В отличие от прочности при изгибе максимальный показатель твердости проявляется в одной точке. И максимальные значения достигаются примерно в середине изучаемого интервала. Дальнейшие увеличения расхода модификатора и влажности пресс-материала приводят к разрыхлению материала и снижению прочности на 7,2 МПа.

2. Показатель водостойкости имеет четко выраженную закономерность, частично напоминающую изменение прочности при изгибе. С увеличением расхода модификатора и влажности исходной пресс-композиции водопоглощение стабильно снижается, особенно сильно влияет содержание сульфата меди в композициях. Например, при максимальном расходе модификатора и минимальной влажности пресс-сырья водопоглощение составляет 62,4 %. При таком же содержании модификатора и максимальной влажности пресс-сырья водопоглощение увеличивается до 70,4 %, т.е. на 13 %. Скорее всего, это связано с тем, что необходимо меньше влаги, чем ее требуется для пластификации исходного пресс-сырья на протекание химических процессов по образованию пластика, а неспрессованного брикета (показатель водостойкости применяется для оценки по образованию именно пластика без связующего [18]).

Похожая картина наблюдается и для показателя разбухания. Наименьшие величины по разбуханию образцов в 7,9–8,7 % характерны для тех композиций, где имеется максимальный расход модификатора и максимальная влажность пресс-сырья.

По полученным уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации для РП-БС на основе шелухи пшеницы с модификацией сульфатом меди была подобрана наиболее рациональная рецептура. Исходные данные, ограничения и результаты проведенной оптимизации приведены в табл. 3. Ограничения по оптимизации приняты исходя из условий максимальных прочностных показателей (прочности при изгибе и твердости) и минимальных показателей водопоглощения и разбухания.

Таблица 3

Исходные данные, ограничения и результаты проведенной оптимизации получения РП-БС на основе шелухи пшеницы с рациональными физико-механическими свойствами

Целевая функция	Условие	Ограничения	Рациональные условия	
			Влажность пресс-сырья, %	Расход модификатора, % (по а.с.в)
Y(Π) – прочность при изгибе, МПа	Максимальное значение	$3,7 \leq Y(\Pi) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	13	4,4
Y(T) – твердость, МПа	Максимальное значение	$3,7 \leq Y(\Pi) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	12	3,6
Y(B) – водопоглощение за 24 ч, %	Минимальное значение	$3,7 \leq Y(\Pi) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	6	4,5
Y(L) – разбухание по толщине, %	Минимальное значение	$3,7 \leq Y(\Pi) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	6	4,5

По полученным уравнениям регрессии были определены расчетные значения физико-механических свойств образцов РП-БС при оптимальных условиях (табл. 4).

Таблица 4

Расчетные физико-механические свойства РП-БС на основе шелухи пшеницы при оптимальной рецептуре при заданной целевой функции

Физико-механическое свойство	Расчетные значения при заданной целевой функции			
	Y(П)	Y(T)	Y(B)	Y(L)
Прочность при изгибе, МПа	10,5	10,1	10,1	10,1
Твердость, МПа	23,4	25,5	20,8	20,8
Водопоглощение за 24 ч, %	82	96	62	62
Разбухание по толщине, %	10,1	12,2	8,7	8,7

С учетом поставленного эксперимента были приняты расчетные условия исходя из наименьшего (минимального) водопоглощения и разбухания. Для подтверждения найденных условий получения РП-БС с оптимальными физико-механическими свойствами был проведен эксперимент при этих условиях (табл. 5).

Таблица 5

Физико-механические свойства ДП-БС
при оптимальной рецептуре

Физико-механическое свойство	Значения		Расхождение фактического результата и расчетного, %
	расчетные	экспериментальные	
Прочность при изгибе, МПа	10,1	10,1	0
Твердость, МПа	20,8	23,3	+12
Водопоглощение за 24 ч, %	62	79	-27
Разбухание по толщине, %	8,7	9,3	-6,9

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов РП-БС, полученных по оптимальной рецептуре, в целом совпадают с прогнозируемыми. Таким образом, подтверждается высокая точность описания экспериментально-статистическими моделями, полученными в результате исследования данных.

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов, полученные для исследования влияния сульфата меди на биостойкость РП-БС на основе шелухи пшеницы, представлены в табл. 6.

Модификатор сульфат меди, введенный непосредственно в пресс-композицию (образец № 2), увеличивает прочностные показатели (при сравнении с образцом № 1 прочность при изгибе увеличилась на 13 %) и показатели водостойкости (водопоглощение при сравнении с образцом № 1 снизилось на 24 %, разбухание – на 29 %) (рис. 3).

Таблица 6

Свойства образцов РП-БС до испытаний на биостойкость

Физико-механическое свойство	Показатель образцов			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Плотность, кг/м ³	1152	1132	1109	1128
Прочность при изгибе, МПа	8,9	10,1	8,0	10,5
Твердость, МПа	24,8	23,3	29,6	26,7
Число упругости, %	64	65	54	60
Водопоглощение за 24 ч, %	104	79	96	80
Разбухание по толщине за 24 ч, %	13,0	9,3	13,1	9,0

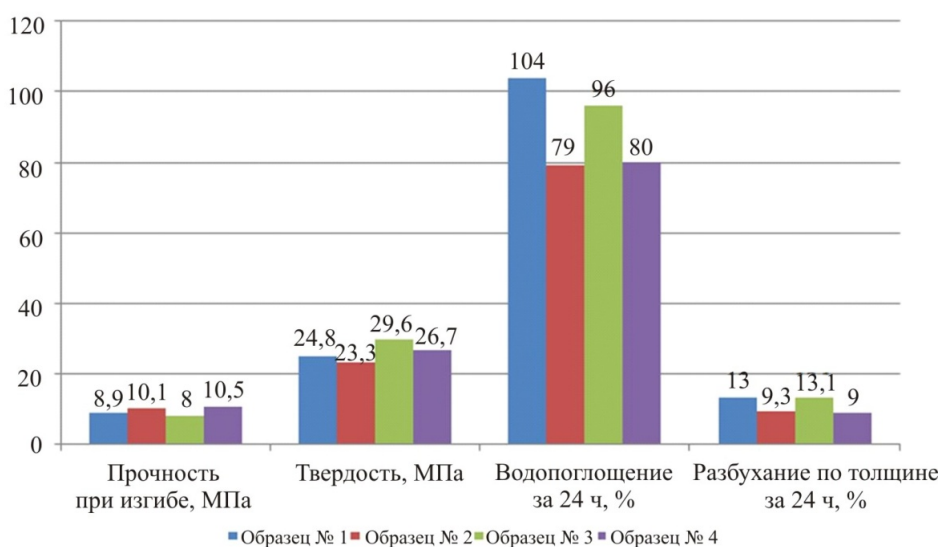


Рис. 3. Влияние модифицирующей и антисептической добавки на физико-механические свойства РП-БС

При поверхностной обработке образцов РП-БС сульфатом меди (образец № 3) свойства образцов ухудшаются по сравнению с образцами № 1 и 2: происходит снижение прочности при изгибе (на 11 и 21 % соответственно). Показатели водостойкости снижаются по сравнению с образцом № 1 (на 8 %), более низкие показатели по сравнению с образцом № 2 (водопоглощение выше на 18 %, разбухание – 29 %).

Поверхностная обработка антисептиком образцов РП-БС из модифицированного пресс-сырья (образец №4) приводит к улучшению физико-механических свойств: прочность при изгибе составила в среднем 1 % (по отношению к образцу № 2 и 3 соответственно), твердость – 5 %, водопоглощение – 2 %, разбухание – 10 %.

При анализе рис. 3 можно сделать следующие выводы:

1. Использование сульфата меди за счет введения его непосредственно в пресс-композицию приводит к улучшению физико-механических свойств РП-БС, получаемого из необработанного пресс-сырья. В этом случае сульфат меди выступал в первую очередь как модификатор, обеспечивающий интенсификацию процессов полимеризации и поликонденсации компонентов растительного сырья, в частности лигнина, которые могут приводить к образованию очень прочной трехмерной сетки (по аналогии с действием как на древесное сырье).

2. При использовании сульфата меди в качестве пропиточной жидкости (антисептика) физико-механические показатели пластиков ухудшаются. Это объясняется тем, что, скорее всего, в процессе поверхностной обработки происходит химическое взаимодействие с веществами клеточной оболочки древесины, которое приводит к ослаблению ее прочностных показателей.

3. Использование сульфата меди одновременно в качестве модификатора для исходного пресс-сырья с последующей антисептической обработкой готового материала приводит к улучшению прочности. При этом показатели водостойкости имеют практически одинаковые значения со значениями образцов, полученными только за счет модификации пресс-сырья. Возможно, при поверхностной обработке происходит его распределение на поверхности материала без проникновения в толщину и, как следствие, разные образцы приобретают одинаковые гидрофобные свойства.

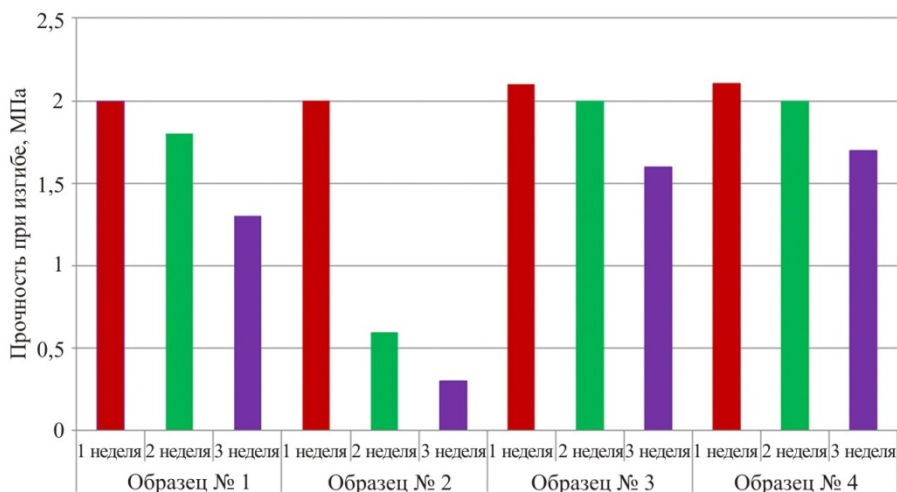
Результаты испытаний влияния сульфата меди на биостойкость РП-БС приведены в табл. 7 и отображены на рис. 4, 5.

Таблица 7

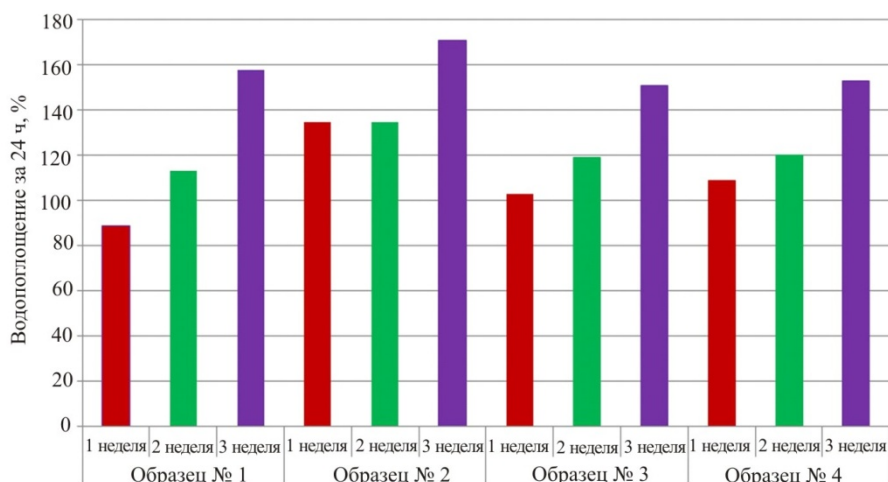
Физико-механические свойства РП-БС при испытании на биостойкость

Физико-механическое свойство	Образец № 1			Образец № 2			Образец № 3			Образец № 4		
	неделя			неделя			неделя			неделя		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Прочность при изгибе, МПа	2,0	1,8	1,3	2,0	0,6	0,3	2,1	2,0	1,6	2,1	2,0	1,7
Твердость, МПа	8,7	8,7	8,3	8,9	8,8	8,7	8,8	8,6	8,5	8,9	8,7	8,6
Число упругости, %	36	36	41	34	38	38	39	40	40	37	42	43
Водопоглощение за 24 ч, %	89	113	158	135	135	171	103	119	151	109	120	153
Разбухание по толщине за 24 ч, %	7,5	7,9	9,6	5,3	5,4	5,6	5,2	6,0	7,5	6,0	6,2	7,0

За три недели выдержки происходит снижение прочностных показателей и водостойкости у всех образцов (рис. 4).



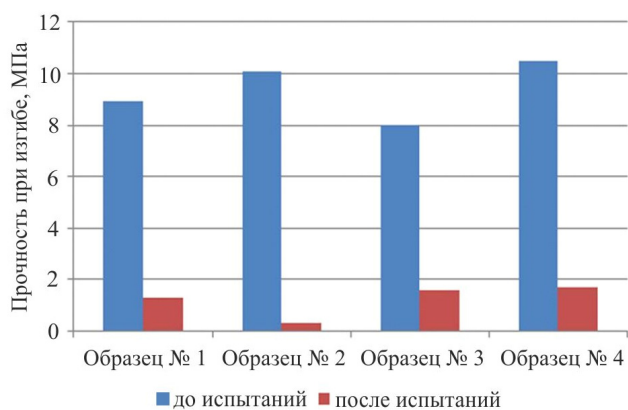
а



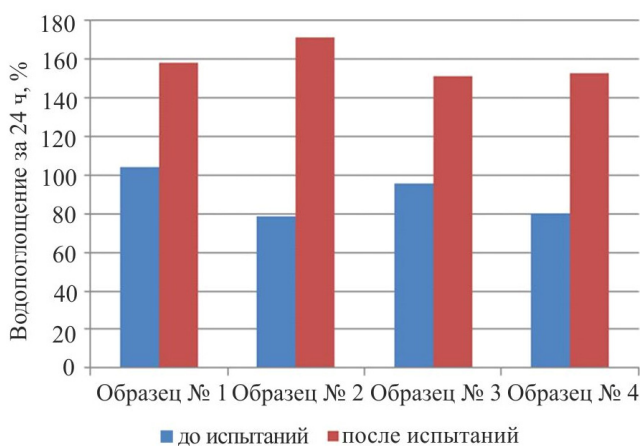
б

Рис. 4. Изменение физико-механических свойств образцов РП-БС при испытании на биостойкость: а – прочность при изгибе; б – водопоглощение

Наибольшее снижение прочности в 33,7 раза и уменьшение водопоглощения в 2,2 раза наблюдаются у образцов № 2. Наименьшее снижение прочности при изгибе в 5 раз у образцов № 3, а уменьшение водопоглощения в среднем в 1,5 раза у образцов № 1 и 3. Для образцов № 4 снижение прочности при изгибе в 6,2 раза, а уменьшение водопоглощения в 1,9 раза (рис. 5).



а



б

Рис. 5. Физико-механические свойства образцов РП-БС до и после испытания на биостойкость: а – прочность при изгибе; б – водопоглощение

По данным, представленным на рис. 5, можно сделать следующие выводы:

1. Наилучшая сохранность показателей прочности при изгибе и водопоглощения у пластиков, подвергнутых поверхностной обработке сульфатом меди. Возможно, под действием антисептика протекают реакции взаимодействия химических компонентов шелухи пшеницы между собой с образованием трехмерных соединений. В результате в полисахаридах уменьшается доля свободных гидрофильных групп (ОН-групп) и биостойкость снижается.

2. Наименьшая сохранность свойств у образцов РП-БС, которые были получены только путем модификации исходного пресс-сырья. Предположительно, особенное влияние оказывает сам наполнитель –

шелуха пшеницы. Наличие полярных и гидрофильных соединений (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) в ее составе в первую очередь сказывается на показателях водопоглощения и разбухания и, как следствие, на показатель биостойкости.

3. Образцы, полученные из модифицированного пресс-сырья и подвергнутые поверхностной обработке, имеют промежуточные значения изменения свойств после экспозиции в активном грунте. В этом случае подобная обработка материала препятствует процессу образования связей между частицами в самом пластике за счет процессов поликонденсации и полимеризации после его изготовления. Ранее для РП-БС было установлено, что в процессе выдержки образцов в первые часы получения наблюдается резкое увеличение физико-механических свойств [12].

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Использование сульфата меди в качестве модификатора пресс-сырья позволяет получать РП-БС на основе шелухи пшеницы с относительно высокими физико-механическими свойствами. При использовании данного модификатора невозможно получить материал, в котором удачно сочетаются максимальная прочность с минимальным водопоглощением и разбуханием, т.е. свойств, определяющих основную роль в условиях биодеградации изделий из пластиков.

2. Использование сульфата меди в качестве антисептика позволяет повысить биостойкость РП-БС на основе шелухи пшеницы. При этом на биостойкость влияет способ введения антисептика в пластик. Это косвенно подтверждает возможную эксплуатацию РП-БС в местах, подверженных биологической деградации только после соответствующей антисептической обработки.

3. Полученные результаты исследований влияния сульфата меди на показатели РП-БС дают основание для проведения специальных экспериментов, направленных на разработку методов модификации пресс-материала и антисептической обработки изделий на основе РП-БС.

Список литературы

1. Кривоногов, П.С. Получение и свойства новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук (24.06.2020) / УГЛТУ. – Екатеринбург, 2020. – 19 с.
2. Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р. Сорбционные материалы на основе технической целлюлозы из соломы и шелухи риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2019. – № 226. – С. 139–154.

3. Сусоева И.В., Вахнина Т.Н. Неиспользуемые растительные отходы и теплоизоляционные композиционные плиты на их основе // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2019. – № 7 (727). – С. 49–59.

4. Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М. Получение и изучение свойств древесно-полимерных композитов с наполнителями из отходов растительного происхождения // Лесной вестник. – 2016. – Т. 20, № 3. – С. 101–105.

5. Закономерности образования растительных пластиков на основе шелухи пшеницы без добавления связующих / А.В. Савиновских, В.Г. Бурындин, О.В. Стоянов, С.С. Ахтямова, Е.В. Масленникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 13. – С. 231–233.

6. Исследование физико-механических свойств древесных пластиков, полученных методом экструзии / А.В. Артемов, В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, В.Г. Дедюхин // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2009. – № 6. – С. 101–106.

7. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / V.V. Glukhikh, V.G. Buryndin, A.V. Artyemov, A.V. Savinovskih, P.S. Krivonogov, A.S. Krivonogova // Foods and Raw Materials. – 2000. – Vol. 8, № 1. – P. 149–154.

8. Савиновских А.В., Артемов А.В., Бурындин В.Г. Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих // Лесной вестник. – 2016. – Т. 20, № 3. – С. 55–59.

9. Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М. Физико-механические характеристики композиционных материалов, получаемых из древесины березы, гидролизованной в присутствии органических кислот // Системы. Методы. Технологии. – 2020. – № 1 (45). – С. 113–120.

10. Изучение получения древесных и растительных пластиков без связующих в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов / В.Г. Бурындин, Л.И. Бельчинская, А.В. Савиновских, А.В. Артемов, П.С. Кривоногов // Лесотехнический журнал. – 2018. – Т. 8, № 1 (29). – С. 128–134.

11. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. – М.: Лесная промышленность, 1965. – 296 с.

12. Петри В.Н. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревесневших остатков без добавления связующих. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 360 с.

13. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих: моногр. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – 164 с.

14. Разработка режимов горячего прессования плит без связующих веществ из механоактивированных древесных частиц / С.Н. Казицин, В.Н. Ермолин, М.А. Баяндин, А.В. Намятов // Хвойные бореальные зоны. – 2016. – Т. 48, № 5–6. – С. 315–318.

15. ГОСТ 9.060–75. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. – Введ.: 01.01.1977. – М., 1976.

16. Глухих В.В. Прикладные научные исследования: учеб. / Урал. гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2016. – 240 с.

17. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие / В.К. Крыжановский [и др.] – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.

18. Зависимость прочности при изгибе и водопоглощения от плотности древесного пластика без связующего / А.В. Артемов, В.Г. Буриндин, В.Г. Дедиухин, В.В. Глухих // Технология древесных плит и пластиков: межвуз. сб. / УГЛТУ. – Екатеринбург, 2004. – С. 24–31.

References

1. Krivonogov P.S. Poluchenie i svojstva novyh materialov na osnove lignocellyuloznyh agrarnykh othodov: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk (24.06.2020) / Krivonogov Pavel Sergeevich; *UGLTU. Ekaterinburg*, 2020. 19 p.

2. Vurasko A.V., Simonova E.I., Minakova A.R. Sorbtsionnye materialy na osnove tekhnicheskoi tselliulozy iz solomy i shelukhi risa [Sorptions materials based on technical cellulose from straw and rice husks]. *Izvestiia Sankt-Peterburgskoi lesotekhnicheskoi akademii*, 2019, no. 226, pp. 139-154.

3. Susoeva I.V., Vakhnina T.N. Neispol'zuemye rastitel'nye otkhody i teploizoliatsionnye kompozitsionnye plity na ikh osnove [Unused plant waste and thermal insulating composite boards based on it]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*, 2019, no. 7 (727), pp. 49-59.

4. Shkuro A.E., Glukhikh V.V., Mukhin N.M. Poluchenie i izuchenie svoisty drevesno-polimernykh kompozitov s napolniteliami iz otkhodov rastitel'nogo proiskhozhdeniia [Receiving and studying the properties of wood-polymer composites with fillers from plant wastes]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa – Lesnoi vestnik*, 2016, vol. 20, no. 3, pp. 101-105.

5. Savinovskikh A.V., Buryndin V.G., Stoianov O.V., Akhtiamova S.S., Maslennikova E.V. Zakonomernosti obrazovaniia rastitel'nykh plastikov na osnove shelukhi pshenitsy bez dobavleniia sviazuiushchikh [Vegetable plastic formation patterns based on the wheat husk without the addition of binders]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 13, pp. 231-233.

6. Artemov A.V., Buryndin V.G., Glukhikh V.V., Dediukhin V.G. Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoisty drevesnykh plastikov, poluchennykh metodom ekstruzii [Study of physical and mechanical properties of wood plastics obtained by extrusion method]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2009, no. 6, pp. 101-106.

7. Glukhikh V.V., Buryndin V.G., Artyemov A.V., Savinovskikh A.V., Krivonogov P.S., Krivonogova A.S. Plastics: physical-and-mechanical properties

and biodegradable potential. *Foods and Raw Materials*, 2000, vol. 8, no. 1, pp. 149-154.

8. Savinovskikh A.V., Artemov A.V., Buryndin V.G. Vliianie modifikatorov na fiziko-mekhanicheskie svoistva drevesnykh plastikov bez dobavleniia sviazuiushchikh [Influence of modifiers on physical and mechanical properties of wood plastics without adding binders]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa – Lesnoi vestnik*, 2016, vol. 20, no. 3, pp. 55-59.

9. Skurydin Iu.G., Skurydina E.M. Fiziko-mekhanicheskie kharakteristiki kompozitsionnykh materialov, poluchaemykh iz drevesiny berezy, gidrolizovannoi v prisutstvii organicheskikh kislot [Physical and mechanical characteristics of composite materials obtained from birch wood hydrolyzed in the presence of organic acids]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2020, no. 1 (45), pp. 113-120.

10. Buryndin V.G., Bel'chinskaia L.I., Savinovskikh A.V., Artemov A.V., Krivonogov P.S. Izuchenie polucheniia drevesnykh i rastitel'nykh plastikov bez sviazuiushchikh v prisutstvii katalizatorov tipa polioksometallov [Study of the production of binder-free wood and plant plastics in the presence of polyoxometallate type catalysts]. *Lesotekhnicheskii zhurnal*, 2018, vol. 8, no. 1 (29), pp. 128–134.

11. Minin A.N. Tekhnologiya p'ezotermoplastikov [Technology of piezothermoplastics]. Moscow, Lesnaia promyshlennost', 1965, 296 p.

12. Petri V.N. Plitnye materialy i izdeliia iz drevesiny i drugikh odresnevevshikh ostatkov bez dobavleniia sviazuiushchikh [Plastic materials and products made of wood and other dead-weight residues without the addition of binders]. Moscow, Lesnaia promyshlennost', 1976, 360 p.

13. Katrakov I.B. Drevesnye kompozitsionnye materialy bez sinteticheskikh sviazuiushchikh: monografiia [Wooden composite materials without synthetic binders: monograph]. Barnaul, Altaiskii universitet, 2012, 164 p.

14. Kazitsin S.N., Ermolin V.N., Baiandin M.A., Namiatov A.V. Razrabotka rezhimov goriachego pressovaniia plit bez sviazuiushchikh veshchestv iz mekhanoaktivirovannykh drevesnykh chastits [Development of modes of hot pressing of boards without binding agents from mechanically activated wood particles]. *Khvoynye boreal'nye zony*, 2016, vol.48, no. 5-6, pp. 315-318.

15. GOST 9.060-75. Edinaia sistema zashchity ot korrozii i starenii (ESZKS). Tkani. Metod laboratornykh ispytaniy na ustoichivost' k mikrobiologicheskomu razrusheniiu. Data vvedeniia: 01.01.1977.

16. Glukhikh V.V. Prikladnye nauchnye issledovaniia: uchebnik [Applied research: textbook]. Ekaterinburg, Ural'skii gosudarstvennyi lesotekhnicheskii universitet, 2016, 240 p.

17. Tekhnicheskie svoystva polimernykh materialov: Uchebno-spravochnoe posobie / V.K. Kryzhanovskij [i dr.] – SPb.: Izdatel'stvo «Professiya», 2003, 240 p.

18. Artemov A.V., Buryndin V.G., Dediukhin V.G., Glukhikh V.V. Zavisimost' prochnosti pri izgibe i vodopogloshcheniia ot plotnosti drevesnogo

plastika bez sviazuiushchego [Dependence of bending strength and water absorption on the density of binder-free wood plastic]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov: Mezhvuz.sb, Ekaterinburg, Ural'skii gosudarstvennyi lesotekhnicheskii universitet*, 2004, pp. 24-31.

Получено 07.07.2020

Об авторах

Савиновских Андрей Викторович (Екатеринбург, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37/5; e-mail: savinovskihav@m.usfeu.ru).

Артёмов Артем Вячеславович (Екатеринбург, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37/5; e-mail: artemovav@m.usfeu.ru).

Шкуро Алексей Евгеньевич (Екатеринбург, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37/5; e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru).

Буриндин Виктор Гаврилович (Екатеринбург, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37/5; e-mail: buryndinvg@m.usfeu.ru).

Ершова Анна Сергеевна (Екатеринбург, Россия) – магистрант кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37/5; e-mail: ershovaas@m.usfeu.ru).

Васильева Алина Аркадьевна (Екатеринбург, Россия) – магистрант кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37/5; e-mail: voys_alina@mail.ru).

About the authors

Andrey V. Savinovskih (Yekaterinburg, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of Department Technology pulp and paper industries and polymer processing, Ural State Forest Engineering University (37/5, Siberian tract str., Yekaterinburg, 620100; e-mail: savinovskihav@m.usfeu.ru).

Artyom V. Artyomov (Yekaterinburg, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of Department Technology pulp and paper industries and polymer processing of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «The Ural State Forest Engineering University» (37/5, Siberian tract str., Yekaterinburg, 620100; e-mail: artemovav@m.usfeu.ru).

Alexey E. Shkuro (Yekaterinburg, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of Department Technology pulp and paper industries and polymer processing of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «The Ural State Forest Engineering University» (37/5, Siberian tract str., Yekaterinburg, 620100; e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru).

Victor G. Buryndin (Yekaterinburg, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor of Department Technology pulp and paper industries and polymer processing, Ural State Forest Engineering University (37/5, Siberian tract str., Yekaterinburg, 620100; e-mail: buryndinvg@m.usfeu.ru).

Anna S. Ershova (Yekaterinburg, Russian Federation) – Undergraduate Student of Department of Technology pulp and paper industries and polymer processing, Ural State Forest Engineering University (37/5, Siberian tract str., Yekaterinburg, 620100; e-mail: ershovaas@m.usfeu.ru).

Alina A. Vasileva (Yekaterinburg, Russian Federation) – Undergraduate Student of Department of chemical technology of wood, biotechnology and nanomaterials, Ural State Forest Engineering University (37/5, Siberian tract str., Yekaterinburg, 620100; e-mail: voyc_alina@mail.ru).