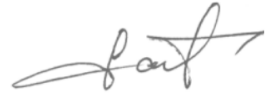


На правах рукописи



Сабилова Гульназ Альбертовна

**ТЕРМОМОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА**

05.21.05 – Дреvesиноведение, технология и оборудование деревопереработки

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Сафин Руслан Рушанович

Официальные оппоненты: **Варанкина Галина Степановна**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», профессор кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины;

Артёмов Артём Вячеславович, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова».

Защита диссертации состоится в 10:00 часов «27» декабря 2021 года на заседании диссертационного совета Д.212.080.14, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ауд. А-330, Ученый совет.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность по защите диссертации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=372307>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дмитрий Богданович
Просвирников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. С целью решения проблемы полимерного мусора в настоящее время широкое внимание уделяется разработке материалов, пригодных для создания различных изделий, при соответствующих условиях подвергающихся биоразложению с образованием безвредных для природы веществ. Одним из основных перспективных и многообещающих биоразлагаемых материалов на основе микробиологически синтезированных полимеров является полилактид (ПЛА) – водостойкий, эффективно компостируемый, биоразлагаемый до углекислого газа, воды и метана.

Однако даже несмотря на современную технологию производства полилактида, позволяющую получать его методом синтеза, его стоимость в среднем в два раза превышает стоимость синтетических аналогов на основе нефти и газа, поэтому актуальной является задача снижения стоимости изделий из ПЛА, одним из методов решения которой является введение в полимерную композицию различных наполнителей, в частности древесной муки (ДМ).

В последние годы в вопросе модификации древесного наполнителя особое внимание уделяется процессу термической обработки, позволяющей повышать устойчивость древесины к гниению, влаго- и водостойкость, придавать древесине размерную стабильность при перепадах влажности и температуры окружающей среды. Однако, исследований в области использования в качестве наполнителя древесной муки, подвергнутой предварительной термической модификации, в древесно-полимерных композитах (ДПК) на основе полилактида в настоящее время до сих пор нет.

Кроме того, процесс термической обработки измельченного древесного сырья в большинстве своем носит эмпирический характер, а теоретические исследования касаются таких аппаратов как реакторы барабанного, тарельчатого, шнекового, ленточного и других типов. В то же время одним из наиболее простых и дешевых аппаратов, реализующих процесс термической обработки, являются реакторы туннельного типа с обработкой сырья в плотном слое, которые в настоящее время не изучены.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования процесса термической обработки измельченного древесного материала в плотном слое, а также изучение влияния предварительной термической модификации наполнителя на композиционный материал на основе полилактида является актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90249 «Композитный состав на основе экологически чистых материалов для 3D-принтеров», а также в рамках соглашения № 13840ГУ/2018 «Разработка биоразлагаемых композитов для производства упаковочных материалов на основе полилактида и термомодифицированных древесных

отходов» по программе «УМНИК» и хозяйственного договора «Разработка биоразлагаемой упаковки для твердых пищевых добавок» № 98-19.

Степень разработанности темы. Вопросам разработки композиционных материалов на основе биоразлагаемых полимеров посвящено немало количество работ российских и зарубежных авторов: Чубинского А.Н., Галаветдинова Н.Р., Говядина И.К., Шкуро А.Е., Вильданова Ф.Ш., Выдриной Т.С., Сафина Р.Р., Закировой А.Ш., Sykacek E., Schlager W., Mundigler N., Szostak M., Andrzejewski J., Mengeloglu F., Gardner D., Kurt R., O’Neill Sh., Sauerbier P., Renner G., Militz H. и др.

Проблемам рационального использования древесного сырья в производстве ДПК посвящены работы Хасаншина Р.Р., Артемова А.В., Файзуллина И.З., Бурындина В.Г., Глухих В.В., Варанкиной Г.С., Ершова А.С., Стородубцевой Т.Н., Ишкова А.В., Касперовича О.М., Кривоногова П.С., Мусина И.Н., Шкуро А.Е., Тамби А.А., Якубовского С.Ф., Naque M., Xue Y., Veazie D., Glinsey C., Wright M., Chan C.-M., Vandi L.-J., Pratt S., Halley P.-J. и др.

Влияние размера частиц древесного наполнителя в полимерных композитах исследовалось в работах Глазкова С.С., Титунина А.А., Файзуллина И.З., Городничниной М.Ю., Артемова А.В., Ермолина В.Н., Титова С.А., Васильева С.Б., Migneault L., Kuo O., Leu T., Peltola P., Bledzki N., Maiti V., Sain O., Rahman Kh.-S и др.

Вопросам влияния предварительной термической модификации древесного наполнителя на свойства древесно-полимерных композиционных материалов посвящены работы Салимгараевой Р.В., Тимербаевой А.Л., Файзуллина И.З., Аминова Л.И., Беляковой Е.А., Вольфсона С.И., Зиятдиновой Ю.Н., Кайнова П.А., Birinci E., Yang T.-C., Adebayo G.O., Ayrlimis N., Tavasoli F., Hassan A., Yahya R., Sarih N.M. и др.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является исследование процесса термической обработки измельченной древесины в плотном слое в реакторах туннельного типа и обоснование использования исследуемого метода модификации свойств древесного сырья в производстве древесно-наполненных композиционных материалов на основе полилактида.

В соответствии с поставленной целью исследования проводились в следующих направлениях:

- 1) анализ состояния проблемы термической обработки измельченной древесины и использования биополимеров в производстве древесно-полимерных композиционных материалов;
- 2) разработка математической модели, проведение экспериментальных исследований и математического моделирования процесса термомодифицирования измельченного древесного сырья в плотном слое в условиях реакторов туннельного типа;

3) исследование физико-механических, эксплуатационных, технологических, адгезионных свойств древесно-наполненных образцов ДПК на основе полилактида и древесного наполнителя с различной степенью термической обработки;

4) опытно-промышленная проверка результатов исследований производства композиционных материалов на основе термомодифицированного древесного наполнителя и обоснование экономической целесообразности.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология термической обработки измельченной древесины в реакторах туннельного типа в производстве ДПК на основе полилактида. Объектами исследования являются измельченная древесина, в частности древесная мука, и композиционный материал на основе древесного сырья, прошедшего термическую обработку.

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования. Методологической базой исследования являются теоретические и экспериментальные данные по механизму процесса теплопереноса в конвективном теплоносителе в рабочей зоне туннельного реактора, теплообмена с материалом и теплопереноса внутри плотного слоя измельченного материала в ходе высокотемпературной обработки. В работе использованы методы математического и физического моделирования. Теоретической базой исследований являлись работы ученых по модификации свойств измельченной древесины как сырья в производстве композиционных материалов. Эмпирическую основу составляли изыскания физико-механических свойств объектов исследования.

Научные результаты, выносимые на защиту. В процессе выполнения работы лично соискателем получены следующие научные результаты:

1. Математическая модель процессов термической обработки измельченной древесины в реакторах туннельного типа, позволяющая определить параметры технологического оборудования и рациональные режимы в зависимости от требуемой степени обработки.

2. Результаты исследования процесса термической обработки измельченной древесины в реакторах туннельного типа с указанием основных факторов, влияющих на качество обработки древесного сырья.

3. Результаты исследования физико-механических, эксплуатационных, технологических свойств композиционного материала, полученного на основе древесного наполнителя, прошедшего термическое модифицирование.

4. Результаты опытно-промышленной апробации производства композиционных материалов на основе термомодифицированного древесного наполнителя и ПЛА и обоснование экономической целесообразности.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно-обоснованные технические и технологические решения, направленные на

термическую обработку измельченного древесного сырья в производстве ДПК на основе ПЛА:

1. Разработано математическое описание процесса термической обработки измельченной древесины в плотном слое в условиях туннельных реакторов, позволяющее определить параметры технологического оборудования и рациональные режимы в зависимости от степени термической обработки.

2. Впервые определены физико-механические (плотность; твердость; прочность при растяжении, изгибе и сжатии; ударная вязкость), эксплуатационные (гигроскопичность; теплостойкость; химическая и биологическая стойкость; стойкость к УФ-воздействию), технологические (показатель текучести расплава) и адгезионные свойства образцов ДПК на основе полилактида и древесного наполнителя в зависимости от его концентрации и степени термической обработки.

3. Установлено, что повышение степени термической обработки наполнителя до 240 °С позволяет увеличить наполнение полимера до 50 мас.% без ущерба технологическим параметрам процесса 3D-печати и литья под давлением в производстве изделий из древесно-наполненных композитов; повысить предел прочности при сжатии в 1,8 раза, при статическом изгибе – в 1,3 раза.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость представленной работы заключается в разработке математической модели термической модификации древесного наполнителя в плотном слое в условиях туннельных реакторов, позволяющей определить влияние основных параметров оборудования на производительность и равномерность обработки материала, а также в установлении целесообразности использования предварительной термической обработки древесного сырья в производстве древесно-полимерных композиционных материалов.

Практическая значимость работы заключается в разработке состава композитного материала, применяемого для литья под давлением и в аддитивных технологиях, в частности повышение степени термической обработки наполнителя до 240 °С позволяет увеличить наполнение полимера до 50 мас.% без ущерба технологическим параметрам процесса 3D-печати и литья под давлением в производстве изделий из древесно-наполненных композитов. Разработана инженерная методика расчета цветовых характеристик композитного состава, включающего полилактид и органический пигмент, в зависимости от степени термической обработки наполнителя.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 2 «Разработка теории и методов технологического воздействия на объекты обработки с целью получения высококачественной и экологически чистой продукции» и п. 4 «Разработка операционных технологий и процессов в производствах:

лесопильном, мебельном, фанерном, древесных плит, строительных деталей и при защитной обработке, сушке и тепловой обработке древесины» паспорта специальности 05.21.05 «Древесиноведение, технология и оборудование деревопереработки».

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались:

- на международных конференциях: «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2021); «Современные материалы, техника и технологии» (Курск, 2018 г.); «World scientific discoveries-2019» (Кемерово, 2019 г.); «Актуальные проблемы биологии и экологии» (Грозный, 2019 г.); «Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности» (Казань, 2020 г.); «Инженерные и информационные технологии, экономика и менеджмент в промышленности» (Волгоград, 2020 г.); «Новые импульсы развития: вопросы научных исследований» (Саратов, 2020 г.); «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2020 г.); «Results of scientific solutions-2020» (Ростов-на-Дону, 2020 г.); «Energy Systems Environmental Impacts» (Saint-Petersburg, 2020 г.); «Applied Physics, Information Technologies and Engineering» (Красноярск, 2019 г.); «International Scientific Conference on FarEastCon» (Владивосток, 2019 г.); «International Multidisciplinary Scientific Geoconference» (Албена, Болгария, 2019 г.); «International Conference on Industrial Engineering» (Сочи, 2021 г.);

- на всероссийской конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2021 г.);

- на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2019-2021 г.).

Результаты исследований отмечены: специальной государственной стипендией Республики Татарстан (Указ Президента Республики Татарстан от 19 декабря 2019 года № УП-772), стипендией Правительства Российской Федерации по приоритетным направлениям подготовки (2020 г.), дипломом победителя конкурса научно-исследовательских проектов аспирантов КНИТУ «ТехноСтарт» (2019), программы «УМНИК» (2018).

Личный вклад автора в работу заключается в выборе темы, формировании цели и задач исследования, в организационно-техническом планировании и проведении исследований, в обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении их в виде статей и докладов, формулировке научных выводов.

Достоверность полученных результатов подтверждается их сопоставимостью с основными положениями теории тепломассопереноса, мировым опытом в области рационального использования древесного сырья и производства древесно-полимерных композиционных материалов, а также

комплексным подходом в проведении физико-химических методов исследования и использованием поверенного оборудования. Расхождения теоретических и экспериментальных данных находятся в пределах 17 %.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 26 печатных работ, в том числе 4 статьи, индексируемые в системе Scopus, 2 статьи, индексируемые в системе Web of Science, 7 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК, 1 патент на изобретение. В работах, опубликованных в соавторстве и приведенных в конце автореферата, лично соискателю принадлежит [1, 12] – разработка инженерной методики расчета цветовых характеристик ДПК; [2, 3, 5, 7, 9, 15, 17,] – результаты исследования физико-механических, технологических, эксплуатационных свойств ДПК; [6, 10, 11, 14] – результаты исследования биодеструкции ДПК; [4, 8, 13, 16, 18, 19, 20, 21, 22] – разработка состава биоразлагаемой полимерной композиции для упаковочных материалов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Научная работа содержит 135 с. машинописного текста, 56 рис., 8 табл.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе проведен анализ современного состояния технологии термической предобработки древесного сырья в производстве композитных материалов. Рассмотрено влияние размера и формы частиц, концентрации древесного наполнителя на ДПК как одного из компонентов, играющих важную роль в формировании основных характеристик композиционного материала. Изучено влияние предварительной термической обработки измельченного древесного наполнителя на свойства ДПК, проанализированы существующие аппараты для осуществления данного процесса. Также проведен анализ исследований использования биополимеров в производстве ДПК.

Вторая глава посвящена разработке метода расчета процесса термического модифицирования измельченной древесины в плотном слое. Разработана физическая картина процесса, представлена формализация происходящих процессов и явлений, на основании чего было разработано математическое описание процесса. Для проведения термического модифицирования измельченной древесины в плотном слое целесообразно использовать реакторы туннельного типа, в которых обрабатываемый материал перемещается в контейнерах, обдуваемых газообразным теплоносителем, с последующей выгрузкой контейнеров и охлаждением материала в герметичных условиях (рис. 1). Отсюда процесс термической обработки измельченной древесины можно представить как совокупность процессов теплопереноса внутри

газообразного теплоносителя, передачи тепла материалу через стенку контейнера, перенос тепла в толще материала, в результате чего осуществляется прогрев, досушка и непосредственное термическое модифицирование сырья.

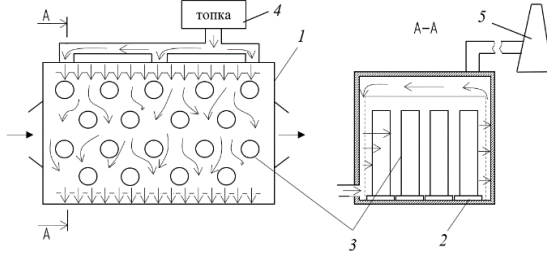


Рис. 1. Схема туннельного реактора для термической обработки измельченного древесного сырья в среде топочных газов: 1 – реактор, 2 – вагонетка, 3 – контейнер с обрабатываемым материалом, 4 – топка, 5 – дымовая труба с системой дождя

Уравнение изменения температуры газообразного теплоносителя в процессе конвективного теплообмена с обрабатываемым материалом для неуставившегося одномерного процесса с учетом внутреннего источника можно представить в виде:

$$\frac{\partial T_m}{\partial \tau} + w_\ell \frac{\partial T_m}{\partial \ell} = \frac{q \cdot \frac{\partial \rho_{c,m}}{\partial \tau} - \alpha(T_m - T_{c,m}|_{R_{c,m}=R_k}) \cdot F_k^*}{c_{\mu,m} \cdot \rho_m} \quad (1)$$

Начальное и граничное условие записываются в виде:

$$T(\tau = 0; \ell) = const, \quad (2)$$

$$T_m = \frac{V_{m2}^w}{V_m} T_{m2}' + \frac{V_{o,m}}{V_m} T_{o,m}. \quad (3)$$

Благодаря цилиндрической форме контейнеров происходит равномерное обтекание последних газообразным теплоносителем, что способствует равномерному подводу тепловой энергии по всей длине окружности контейнера и, тем самым, равномерной термической обработке сырья. В этой связи математическое описание процесса теплопереноса внутри насыпного слоя обрабатываемого материала можно рассматривать как одномерную симметричную картину тепломассопереноса внутри цилиндрического тела.

Изменение температуры материала внутри контейнера в процессе термической обработки описывается дифференциальным уравнением теплопроводности для неограниченного цилиндра:

$$c_{c,m} \cdot \rho_{c,m} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \left[\frac{\partial}{\partial R} \cdot \left(\lambda \cdot \frac{\partial T_{c,m}}{\partial R_{c,m}} \right) - \frac{\lambda}{R_{c,m}} \cdot \frac{\partial T_{c,m}}{\partial R_{c,m}} \right] - k \cdot q \cdot \rho_{c,m}. \quad (4)$$

Изменение плотности измельченной древесины в следствие термической обработки представлено уравнением

$$\frac{\partial \rho_{c,m}}{\partial \tau} = -k \cdot \rho_{c,m}. \quad (5)$$

Краевые условия для решения уравнений (4) и (5) представлены

выражениями

$$\alpha \cdot (T_T - T_{c,m}|_{R_{c,m}=R_k}) - q \cdot k \cdot \rho_{c,m} = -\lambda_m \left. \frac{\partial T_{c,m}}{\partial R_{c,m}} \right|_{R_{c,m}=R_k} \quad (6)$$

$$T_{c,m}(\tau = 0; R_{c,m}) = const, \quad (7)$$

$$\rho_{c,m}(\tau = 0; R_{c,m}) = const. \quad (8)$$

Стадия охлаждения обработанного материала осуществляется в герметичном контейнере и включает процессы отвода тепла из толщи материала через стенку контейнера в окружающую среду. Для проведения процесса охлаждения обработанного материала могут быть использованы специальные помещения, оснащенные системами вентиляции и кондиционирования воздуха или уличные навесы.

Для проведения экспериментальных исследований процесса термической обработки измельченной древесины в плотном слое создана экспериментальная установка (рис. 2), работающая по следующему принципу. Герметизированный контейнер 2 с предварительно высушенной древесной мукой 3 помещался в термокамеру 1, после чего осуществлялся ее прогрев электронагревателями 5 до заданной температуры (200 или 240 °С). Для контроля температуры в слое материала в контейнере были установлены три термодатчика 4, значение температуры с которых регистрировалось с помощью мультиметров 4.

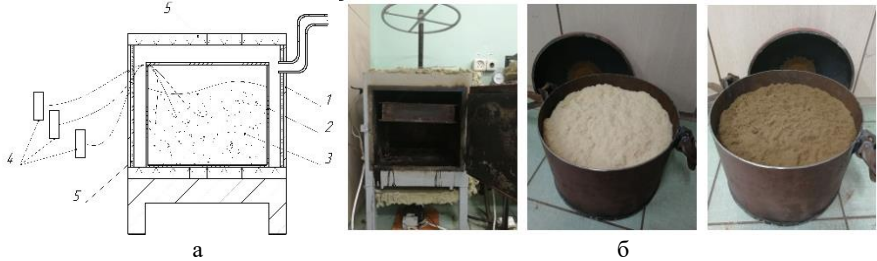


Рис. 2. Схематичный (а) и общий (б) вид экспериментальной установки для термомодифицирования измельченной древесины

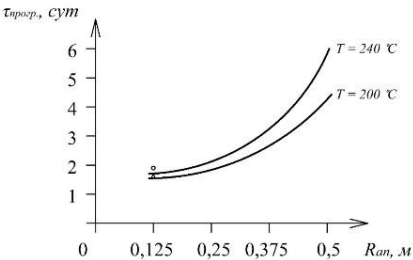


Рис. 3. Время прогрева материала в контейнере

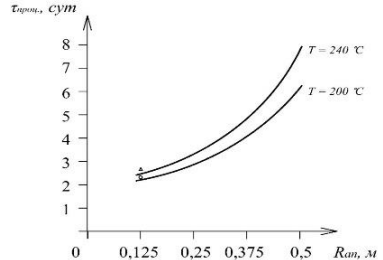


Рис. 4. Зависимость продолжительности процесса термической модификации материала от радиуса контейнера

По результатам математического моделирования и экспериментальных исследований определены зависимости необходимого времени прогрева древесного материала до заданного значения температур 200 и 240 °С (рис. 3) и необходимого времени для осуществления процесса термической модификации древесного материала в зависимости от радиуса контейнера (рис. 4).

Разница между экспериментальными данными и теоретическими кривыми, полученными в результате математического моделирования, находятся в пределах 17 %, что говорит об адекватности разработанной математической модели и возможности ее использования для определения рациональных режимных и технических параметров процесса термической обработки измельченной древесины в плотном слое в условиях туннельных реакторов.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований свойств композиционного материала, полученного на основе ПЛА и древесного наполнителя, прошедшего термическое модифицирование.

Для проведения исследований использовалась древесная мука смешанных пород марки 180, термическая обработка которой осуществлялась при температурах 200 и 240 °С. Для контрольных образцов ДПК использовался необработанный древесный наполнитель, высушенный при температуре 130 °С до постоянной массы. В качестве полимерного связующего использовались гранулы полилактида марки 4043D производства NatureWorks.



Рис. 5. Образцы ДПК

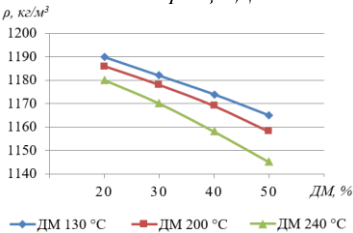


Рис. 6. Влияние концентрации и T обработки ДМ на плотность

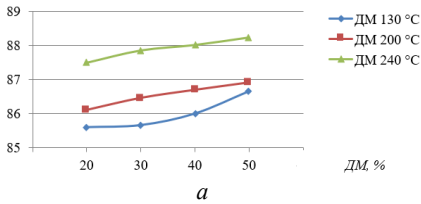
Для исследования свойств ДПК были получены древесно-наполненные образцы с 20, 30, 40, 50%-ной концентрацией наполнителя, обработанного при 130, 200 и 240 °С (рис. 5).

На рис. 6 представлены результаты исследований влияния концентрации и температуры обработки ДМ на плотность. Установлено, что увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению плотности композитов. Также снижение плотности наблюдается при увеличении температуры термической обработки наполнителя, что связано с испарением из древесины экстрактивных веществ и разложением гемицеллюлозы на летучие продукты, которые удаляются в процессе обработки.

На рис. 7а представлены результаты исследований влияния концентрации и температуры обработки ДМ на твердость. Увеличение твердости композитов с увеличением концентрации наполнителя объясняется тем, что древесина имеет большую твердость, чем ПЛА. Также видно, что

увеличение температуры термической модификации наполнителя повышает твердость композитов. Это можно объяснить тем, что одним из достоинств термической модификации является придание древесине твердости.

Твердость,
Шор D



σ_p , МПа

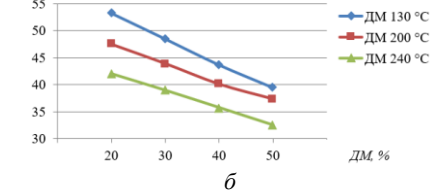
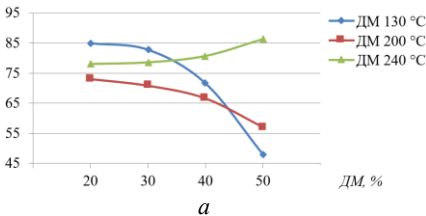


Рис. 7. Влияние концентрации и температуры обработки ДМ на твердость (а) и предел прочности при растяжении (б)

Влияние концентрации и температуры обработки древесного наполнителя на предел прочности при растяжении показан на рис. 7б. Снижение предела прочности при растяжении объясняется тем, что когезионная прочность полимера выше адгезионного взаимодействия между полимером и древесным наполнителем. Также было отмечено, что наибольшими значениями предела прочности при растяжении обладают образцы, содержащие термически немодифицированный наполнитель, что, соответственно, также связано со снижением адгезионного взаимодействия между полимером и модифицированным наполнителем.

$\sigma_{сж}$, МПа



$\sigma_{изг}$, МПа

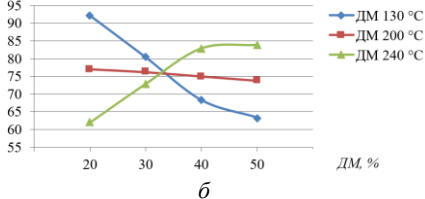


Рис. 8. Влияние концентрации и T обработки ДМ на предел прочности при сжатии (а) и изгибе (б)

Исследование предела прочности при сжатии (рис. 8а) позволило установить, что повышение температуры термической модификации древесного наполнителя вызывает увеличение прочности ДПК при увеличении в нем концентрации наполнителя. Так, прочность образцов, содержащих 50 % термически модифицированного наполнителя, возрастает при увеличении температуры обработки со 130 до 240 °C в 1,8 раза, что объясняется увеличением прочности наполнителя.

Исследование предела прочности при статическом изгибе (рис. 8б) позволило установить, что повышение температуры обработки древесного наполнителя позволяет увеличить сте-

пень наполнения до 50 % для полимерного изделия, подвергающегося изгибающим напряжениям. Это объясняется тем, что в процессе изгиба образец испытывает одновременно растягивающие напряжения в удаленной от пуансона зоне и сжимающие – в зоне контакта с пуансоном. Отсюда увеличение концентрации термомодифицированного при 240 °С наполнителя, как показано на рис. 7б, вызывает практически прямолинейное снижение прочности при растяжении в среднем на 9 МПа, при этом предел прочности при сжатии параболически возрастает в среднем на те же 9 МПа, что оказывает более значимое влияние на предел прочности при изгибе, который при изменении концентрации с 20 до 50 % древесного наполнителя, обработанного при 240 °С, увеличивается в среднем на 23 МПа.

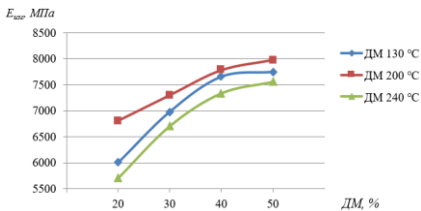
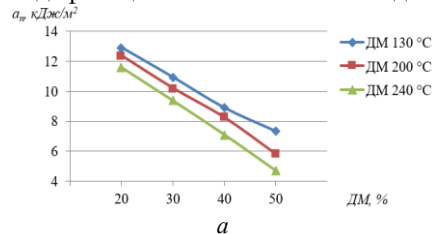


Рис. 9. Влияние концентрации и температуры обработки ДМ на модуль упругости при изгибе

го наполнителя на ударную вязкость по Изоду. С уменьшением количества вводимого наполнителя наблюдается увеличение ударной вязкости композитов. В то же время при увеличении температуры предварительной термической модификации наполнителя наблюдается снижение ударной вязкости.



Влияние концентрации и температуры обработки древесного наполнителя на модуль упругости при изгибе показан на рис. 9. С увеличением концентрации наполнителя наблюдается увеличение модуля упругости при статическом изгибе для всех образцов.

На рис. 10а представлены результаты исследования влияния концентрации и температуры обработки древесного

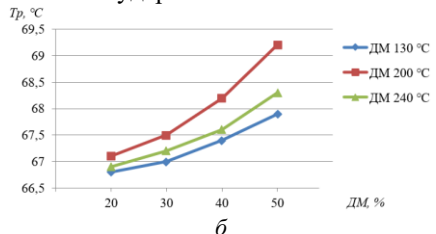


Рис. 10. Влияние концентрации и температуры обработки ДМ на ударную вязкость (а) и температуру размягчения по Вика (б)

и температуры термической обработки наполнителя на температуру размягчения ДПК. Установлено, что с увеличением концентрации вводимого наполнителя температура размягчения по Вика композитов повышается: наиболее теплостойкими являются образцы с содержанием ДМ до 50 мас.%. Также повышение теплостойкости образцов наблюдается при введении наполнителя, термически модифицированного при 200 °С, при этом у образцов,

содержащих наполнитель с тепловой обработкой при 130 и 240 °С значения температуры размягчения по Вика ниже.

При исследовании ДПК на влаго- и водопоглощение было установлено, что термическая модификация значительно снижает гигроскопические свойства древесного наполнителя, в частности влаго- и водопоглощение ДПК с 40 % содержанием наполнителя практически идентичны композиту с 20 % обычного древесного наполнителя.

На рис. 11 представлены результаты исследования стойкости композитов к действию химических сред. Деградация ДПК в щелочной среде проходит ин-

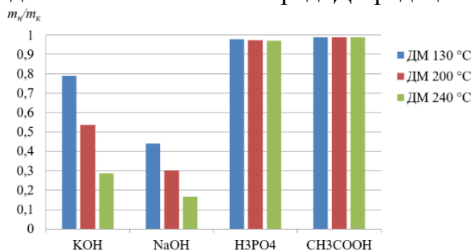


Рис. 11. Потеря массы образцов в щелочной и кислотной средах в течение 12 часов

тенсивнее по сравнению с кислотными растворами более чем в 30 раз. Также отмечается, что в щелочных средах у образцов с наполнителем, термически обработанным при 240 °С, потеря массы протекает в 2,5 раза интенсивнее по сравнению с композитами, содержащими термически немодифицированный наполнитель.

Исследование стойкости композитов к УФ-воздействию позволило отметить появление «меловых пятен», изменение цвета и повышение хрупкости участков поверхности, что является основным видимым эффектом от воздействия УФ-излучения на полимерные материалы. При этом изменение цвета образцов из чистого ПЛА происходит быстрее (уже после 3 часов УФ-воздействия), в то время как на древесно-наполненных образцах заметные изменения происходят лишь после 192 часов. Максимальная глубина проникновения УФ-лучей составила 0,4 мм.

Для исследования биологической стойкости образцы были помещены в компостную яму на глубину 30 см при температуре 50-60 °С, влажности 80-90 %. При визуальном осмотре образцы после полугодовой выдержки в компосте потеряли в цвете и стали заметно рыхлыми, а образец из чистого ПЛА потерял прозрачность. Также было установлено, что по истечении 6 месяцев выдержки образцов ДПК в компостной яме серьезных изменений по массе в зависимости от степени термической обработки наполнителя не наблюдается, т.е. термическая модификация не оказывает влияния на скорость биодеструкции ДПК. Также отмечено, что введение древесного наполнителя способствует более интенсивному биоразложению древесно-наполненного материала на основе полилактида.

Для оценки биодеградационных образцов были исследованы механические характеристики ДПК. Показатели предела прочности на сжатие после

испытаний образцов на биоразложение снизились в среднем в 12 раз, что может свидетельствовать о биодеструкции ДПК.

В четвертой главе представлены результаты опытно-промышленной апробации производства композиционных материалов на основе термомодифицированного древесного наполнителя и ПЛА и обоснование экономической целесообразности. Полилактид нашел широкое применение в технологии аддитивного производства, позволяющей создавать трехмерные объекты методом послойного наплавления, а также при создании изделий методом литья под давлением. В связи с этим важным является исследование показателя текучести расплава как технологической характеристики процесса экструзии и литья под давлением (рис. 12).

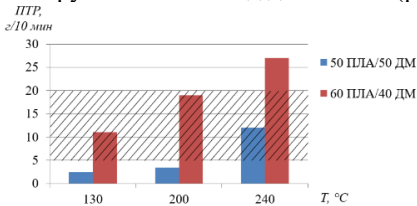


Рис. 12. Влияние концентрации и температуры обработки ДМ на ПТР

Увеличение температуры термической обработки наполнителя способствует увеличению ПТР композиции, что указывает на снижение вязкости смеси. Полученные значения ПТР для образцов композитов, наполненных термически модифицированной ДМ, являются серединой диапазона значений ПТР полимеров для литья под давлением (5-20 г/10 мин). В связи с

этим, можно предположить, что расплав композиции будет иметь среднюю текучесть, что обеспечит рациональные условия проведения процесса переработки древесно-полимерных композиций методом литья под давлением.

Также была исследована возможность окрашивания разрабатываемого древесно-наполненного композита органическими пигментами. Были получены цветные образцы композитов для последующего определения цветового кода по системе кодировки цвета RYB. Ниже представлены аналитические уравнения интенсивности составляющих цветовой гаммы древесного наполнителя в зависимости от температуры его обработки.

$$R = -243 \ln T + 1411, \quad (9)$$

$$Y = -249 \ln T + 1420, \quad (10)$$

$$B = -231 \ln T + 1298. \quad (11)$$

Регрессионный анализ экспериментальных данных позволил получить уравнения интенсивности красного, желтого и синего составляющих в цвете композита:

$$R_{\text{композ.}} = 409.848 - 176.15 \ln R_{\text{др.}} - 1.018 R_{\text{ПЛА+красный пигмент}} + 18.75 (\ln R_{\text{др.}})^2 - 0.003 R_{\text{ПЛА+красный пигмент}}^2 + 0.382 R_{\text{ПЛА+красный пигмент}} \ln R_{\text{др.}}, \quad (12)$$

$$\ln Y_{\text{композ.}} = 1.879 - \frac{6918.129}{R_{\text{др.}}^2} + 0.197 R_{\text{ПЛА+желтый пигмент}}^{0.5}, \quad (13)$$

$$B_{\text{компол.}} = 7.369 - 0.036R_{\text{др.}} - 0.369R_{\text{PLA+синий пигмент}} - 0.490R_{\text{др.}}^2 + 0.004R_{\text{PLA+синий пигмент}}^2 + 0.001R_{\text{др.}}R_{\text{PLA+синий пигмент}} \quad (14)$$

Таким образом, предварительно определив цвет древесного наполнителя после термической обработки по уравнениям 9-11 и подставив полученные значения в уравнения 12-14, можно спрогнозировать цвет композита.

Состав ДПК оказывает значительное влияние на его адгезионные свойства. В этой связи был исследован уровень адгезии покрытий к композитам двумя методами: методом решетчатых надрезов и методом отрыва. Испытания проводились на подложках с изображениями, нанесенными методом УФ-печати. В ходе визуального осмотра решетчатых надрезов было установлено, что в основном края надрезов и места их пересечений не имеют видимых следов разрушения или отслоения, что говорит о высокой адгезии покрытий к подложкам, которая была оценена в 0-1 балл. Исследование адгезии методом отрыва было показало, что температура термической обработки наполнителя не влияет на адгезионные свойства покрытий. Так, значение разрывного усилия для всех образцов составило в интервале от 0,9 до 0,95 МПа, а тип разрушения поверхности отрыва – Y/Z – адгезионное разрушение между клеем и заготовкой.

Древесная мука является одним из самых популярных сырьевых материалов для производства древесно-наполненных полимерных композиций для 3D-печати. В связи с этим в лаборатории предприятия ООО «ПластЛайн» была проведена опытная апробация возможности использования 3D-нитей (рис. 13а, б, в) на основе ПЛА и термически модифицированной древесной муки в производстве полимерных колпачков для пищевых предприятий.

Также методом литья под давлением был получен опытный образец подложки (рис. 13г).



Рис. 13. 3D-нити, содержащие древесный наполнитель, высушенный при 130 °С (а), термически обработанный при 200 (б) и 240 °С (в); б – опытный образец подложки (г)

Технико-экономический анализ использования термически модифицированного древесного наполнителя в производстве композитов на основе ПЛА подтверждает целесообразность использования предложенной технологии. Так, предполагаемый экономический эффект от введения термомодифицированного наполнителя в полилактид составляет до 183 тыс. руб/м³.

В приложении представлен акт о принятии к внедрению, дипломы и сертификаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения литературного анализа в области древесно-наполненных композиционных материалов на основе полимеров, было установлено, что основной упор ставится на модификацию наполнителя с целью придания ему конкретных свойств. При этом в последние годы в вопросе модификации древесного наполнителя особое внимание уделяется процессу термической обработки. На основании проведенного аналитического обзора существующих методов термической обработки древесины было установлено, что одним из наиболее простых и дешевых аппаратов, реализующих процесс термомодификации, являются реакторы туннельного типа с обработкой сырья в плотном слое, требующие более глубокого изучения. В результате чего в настоящей работе было получено:

1. Математическая модель, описывающая процессы теплопереноса в контейнерах с плотным слоем засыпки измельченного древесного сырья в условиях туннельных реакторов и позволяющая определить влияние температуры и скорости движения теплоносителя, конструктивных размеров контейнеров и плотности засыпки слоя материала на продолжительность стадии нагрева насыпного слоя сырья и продолжительность всего процесса его термообработки.

В результате математического моделирования предложена поперечная циркуляция теплоносителя, при скорости и температуре среды соответственно 2,5 м/с и 250 °С рекомендованный диаметр контейнера составляет 0,5-0,6 м.

2. Совокупность результатов, полученных в ходе исследований по изучению ДПК по разработанным рецептам, позволяет сделать следующие выводы:

– повышение степени термической обработки наполнителя до 240 °С позволяет увеличить наполнение полимера до 50 мас.% без ущерба технологическим параметрам процесса 3D-печати и литья под давлением в производстве изделий из древесно-наполненных композитов; повысить предел прочности ДПК при сжатии в 1,8 раза, при статическом изгибе – в 1,3 раза, а также незначительно повысить твердость и температуру размягчения композита;

– повышение степени термической обработки позволяет повысить стойкость ДПК к воздействию УФ-излучения, при этом термическая модификация не оказывает влияния на скорость биодеструкции ДПК в грунте. Таким образом, термической обработкой можно регулировать эксплуатационные характеристики конечного изделия в зависимости от сферы его использования.

3. Разработана инженерная методика расчета цветовых характеристик композитного состава, включающего ПЛА, органический пигмент, в зависимости от степени термической обработки наполнителя.

Апробирована возможность использования ДПК на основе термомодифицированного наполнителя в аддитивных технологиях и при литье

под давлением. На основе обобщенных результатов проведенных исследований был разработан технологический процесс и рецептура по изготовлению древесно-полимерного композиционного материала на основе термомодифицированных древесных частиц и полилактида в качестве связующего, который принят к внедрению на производство в ООО «ПластЛайн» (г. Казань). Предполагаемый экономический эффект от введения термомодифицированного наполнителя в полилактид составляет до 183 тыс. руб/м³.

Основные обозначения: ДМ – древесная мука; ДПК – древесно-полимерный композит; ПЛА – полилактид; ПТР – показатель текучести расплава; F_k^* – удельная поверхность теплообмена; k – константа скорости химической реакции, сек⁻¹; q – удельная теплота химической реакции, Дж/кг; R – радиус, м; T – температура, °С; $T_{o.m.}$ – температура отработанного теплоносителя, °С; $T_{c.m.}$ – температура слоя материала, °С; T_m – температура теплоносителя, °С; $V_{o.m.}$ – объем отработанного теплоносителя, м³; V_m – объем теплоносителя, м³; $V_{тг}^w$ – объем топочных газов, м³; α – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м²·с·К); λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·К); ρ – плотность, кг/м³; $\rho_{c.m.}$ – плотность слоя материала, кг/м³; σ – предел прочности, МПа; τ – текущее время, с; $c_{те}$ – удельная теплоемкость топочных газов, кДж/(кг·К).

Индексы: *ап.* – аппарат; *изг* – статический изгиб; *о.т.* – отработанный теплоноситель; *проц.* – процесс; *прогр.* – прогрев; *p* – растяжение; *с.м.* – слой материала; *сп* – среда; *m* – теплоноситель.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, входящие в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. **Сабирова, Г.А.** Математическая модель прогнозирования цветовых характеристик древесно-наполненных композитов на основе PLA / Г.А. Сабирова, Н.Р. Галяветдинов, Р.З. Хайруллин, Ш.Р. Мухаметзянов // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2021. – № 1. – С. 82-89.

2. **Sabirova, G.A.** Studying the rheological properties of a polylactide melt mixed with wood filler / G.A. Sabirova, R.R. Safin, N.R. Galyavetdinov, A.R. Shaikhutdinova, R.Z. Khayrullin // *Lesnoy zhurnal (Russian Forestry Journal).* – 2021 – № 1 (379). – P. 173-179 (индексируется в *Web of Science*).

3. **Сабирова, Г.А.** Влияние концентрации наполнителя на физико-механические свойства древесно-наполненных материалов / Г.А. Сабирова, Р.Р. Сафин, Р.З. Хайруллин, Н.Р. Галяветдинов, П.А. Кайнов // *Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии.* – 2020. – № 3. – С. 24-34.

4. Галяветдинов, Н.Р. Разработка древесно-наполненного композитного состава для 3D принтеров / Н.Р. Галяветдинов, **Г.А. Талипова**, Р.Р. Сафин, Ш.Р. Мухаметзянов // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2019. – № 1. – С. 33-39.

5. Галяветдинов, Н.Р. Исследование биоразлагаемых древесно-наполненных композиционных материалов на основе полилактида / Н.Р. Галяветдинов, **Г.А. Сабирова**, Р.Р. Сафин, М.Ф. Галиханов // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2019. – № 3. – С. 61-68.

6. Галяветдинов, Н.Р. Исследование скорости деградации древесно-наполненных ПЛА композитов в кислых и щелочных растворах / Н.Р. Галяветдинов, **Г.А. Сабирова**, Р.З. Хайруллин, Р.Р. Сафин, Г.Ф. Илалова // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2019. – № 4. – С. 62-68.

7. 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 // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2018. – № 4. – С. 12-18.

Статьи в научных изданиях, сборниках научных трудов и материалов конференций, индексируемых базой данных Scopus и Web of Science:

8. **Sabirova, G.A.** Transition to biodegradable composites as a method for solving environmental problems / G.A. Sabirova, с // E3S Web of Conferences «Energy Systems Environmental Impacts, ESEI 2020». – 2020. – P. 01004.

9. **Sabirova, G.A.** Research of biodegradable wood completed composite materials based on polylactide / G.A. Sabirova, R.R. Safin, N.R. Galyavetdinov, A.R. Shaikhutdinova // *Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference «Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering – APITECH-2019»*, Krasnoyarsk. – 2019. – P. 44117.

10. Galyavetdinov, N.R. Study of the destructive properties of biodegradable wood-filled composite material / N.R. Galyavetdinov, **G.A. Talipova**, R.R. Safin // *Materials Science Forum*. – 2020. – Т. 992 MSF. – P. 290-295.

11. Safin, R.R. The study of the destructive properties of wood-filled composites for the production of biodegradable packaging materials // R.R. Safin, **G.A. Talipova**, N.R. Galyavetdinov, F.V. Nazipova, R.V. Salimgaraeva // *19th International Scientific Geoconference SGEM 2019. Conference proceedings*. – 2019. – P. 541-546.

12. **Sabirova, G.A.** Mathematical model for determining the colorimetric characteristics of composite materials based on PLA and wood filler / G.A. Sabirova, R.R. Safin, N.R. Galyavetdinov // *Defect and Diffusion Forum*. – 2021. – 410 DDF. – P. 636-641.

Патент:

13. Патент № 2750712 Российская Федерация, МПК C08L 67/00, C08L 67/04, C08L 97/00, C08L 97/02, C08H 7/00, C08K 13/06, C08K 9/04 Способ получения биоразлагаемой полимерной композиции : № 2020138804 : заявл. 24.11.2020 : опубл. 01.07.2021 / Р.Р. Сафин, Н.Р. Галяветдинов, **Г.А. Сабирова**, П.А. Кайнов [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – 7 с.

Труды в прочих изданиях:

14. **Сабирова, Г.А.** Изучение особенностей деструкции композитов из PLA и древесного наполнителя, подвергшихся воздействию щелочных и кислотных сред / Г.А. Сабирова, Н.Р. Галяветдинов // *Тезисы докладов VI Всероссийской*

научно-практической конференции «Иновационные материалы и технологии в дизайне», Санкт-Петербург. – 2020. – С. 37-38.

15. **Сабилова, Г.А.** Исследование реологических свойств композита на основе PLA и древесного наполнителя / Г.А. Сабилова, К.В. Саерова, Д.Г. Ефремов // Сборник статей IV Международной научно-практической конференции «Новые импульсы развития: вопросы научных исследований». – 2020. – С. 44-46.

16. **Сабилова, Г.А.** Разработка композитов на основе биоразлагаемых полимеров и наполнителей / Г.А. Сабилова, К.В. Саерова, Д.Г. Ефремов // Сборник научных статей по итогам IX международной научной конференции «Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности», Казань. – 2020. – С. 78-79.

17. **Сабилова, Г.А.** Исследование температуры размягчения по Вика композитов на основе биоразлагаемых компонентов / Г.А. Сабилова, Р.Р. Сафин, Р.З. Хайруллин // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2020. – № 57. – С. 50-54.

18. **Сабилова, Г.А.** Аддитивное производство – статус и перспективы / Г.А. Сабилова, Ш.Р. Мухаметзянов, К.В. Саерова // Заметки ученого. – 2020. – № 8. – С. 271-274.

19. **Талипова, Г.А.** Разработка биоразлагаемых композиционных материалов из полимера и растительного наполнителя / Г.А. Талипова, Н.Р. Галяветдинов // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологии и экологии». – 2019. – С. 235-240.

20. **Сабилова, Г.А.** Производство композиционных материалов на основе биоразлагаемых компонентов / Г.А. Сабилова, Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2019. – № 55. – С. 181-184.

21. Safin, R.R. Design of packaging materials based on polylactide and wood filler / R.R. Safin, **G.A. Talipova**, N.R. Galyavetdinov // International Journal of Engineering and Technology (UAE). – 2018. – Т. 7. – № 4.36. – С. 1089-1091.

22. **Сабилова, Г.А.** Биоразлагаемый пластик и мировой рынок биополимеров 2019-2020 гг / Г.А. Сабилова, К.В. Саерова, Д.Г. Ефремов, А.Г. Талипова, В.А. Мосина // Сборник научных статей по итогам международной научной конференции «Инженерные и информационные технологии, экономика и менеджмент в промышленности». – 2020. – С. 9-11.