

*Kucher Sergey Valerievich* – Post-graduate student of Department of mathematical methods in management of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Saint-Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirov», St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: suroga.kucher@gmail.com

DOI: 10.12737/article\_5ab0dfc1e37185.35527284

УДК 674.81

### ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

доктор технических наук, профессор **В. Г. Буриндин**<sup>1</sup>  
доктор технических наук, профессор **Л. И. Бельчинская**<sup>2</sup>  
кандидат технических наук, доцент **А. В. Савиновских**<sup>1</sup>  
кандидат технических наук, доцент **А. В. Артёмов**<sup>1</sup>  
аспирант **Кривоногов П.С.**<sup>1</sup>

1 – ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
г. Екатеринбург, Российская Федерация

2 – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж, Российская Федерация

Исследована возможность получения древесного и растительного пластика без связующего (ДП-БС) в присутствии катализатора марганецсодержащего ванадомолибдофосфат натрия. Применение данного катализатора позволяет уменьшить температуру горячего прессования в закрытых пресс-формах с 180<sup>0</sup>С до 160<sup>0</sup>С. На физико-механические свойства ДП-БС влияет фракционный состав исходного пресс-сырья. Более высокие значения свойств пластика достигаются при использовании фракции размером 0,7 мм, что связано с повышенной удельной поверхностью частиц по сравнению с частицами 1,3 мм. Результаты исследований показали, что у образцов, полученных при применении катализатора, наблюдается увеличение прочностных показателей (прочности при изгибе, модуля упругости при изгибе, твердости) при снижении температуры прессования, но при этом наблюдается снижение показателей водостойкости. Это объясняется увеличением содержания функциональных групп при применении катализатора. Процесс получения пластика можно разбить на две последовательные стадии: первая – гидротермическая деструкция лигнин-углеводного комплекса (исходная влажность пресс-сырья составляет 12 %, температура горячего прессования в закрытых пресс-формах 160...180<sup>0</sup>С) и частичная химическая активация лигнина в результате применения пероксида водорода и катализатора; вторая стадия - формирование пластика с образованием сетчатой структуры за счет образовавшихся функциональных групп. Установлено, что значения физико-механических свойств ДП-БС выше, чем у пластика, полученного на основе растительного сырья (РП-БС). Это можно объяснить тем, что у лигнина хвойных пород преобладает гваяцилпропановая структура, а у растительного сырья – гидроксифенилпропановая структура.

**Ключевые слова:** древесные и растительные пластики, древесные и растительные отходы, лигнин, катализатор, полиоксометаллаты.

### STUDY OF RECEIVING WOOD AND PLANT PLASTICS WITHOUT BINDERS IN THE PRESENCE OF CATALYSTS OF POLYOXOMETALLATES TYPE

DSc (Engineering), Professor **V.G. Buryndin**<sup>1</sup>

DSc (Engineering), Professor **L.I. Belchinskaya**<sup>2</sup>

PhD (Engineering), Associate Professor **A. V. Savinovskikh**<sup>1</sup>

PhD (Engineering), Associate Professor **A.V. Artemov**<sup>1</sup>

Post-graduate student **Krивonogov P.S.**<sup>1</sup>

1 – FSBEI HE «Ural State Forestry University», Ekaterinburg, Russian Federation

2 – FSBEI HE Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation

The possibility of obtaining wood and plant plastics without a binder (WP-WB) in the presence of a catalyst of manganese-containing sodium vanadomolybdophosphate has been investigated. The use of this catalyst makes it possible to reduce the temperature of hot pressing in closed molds from 1,800°C to 1,600°C. The fractional composition of the initial press raw material influences physical and mechanical properties of WP-WB. Higher values of the plastic properties are obtained by using a 0.7 mm fraction, which is associated with an increased specific surface area of the particles compared to 1.3 mm particles. The results has showed that the samples obtained by using the catalyst have increase in strength properties (flexural strength, flexural modulus, hardness) at lower pressing temperature, but reduction of water resistance performance has been observed . This is explained by the increase in the content of functional groups when using a catalyst. The process of obtaining plastic can be broken down into two successive stages: the first is hydrothermal destruction of lignin-carbohydrate complex (initial moisture of the press raw material is 12%, the temperature of hot pressing in closed molds is 160 ... 180 ° C) and partial chemical activation of lignin as a result of hydrogen peroxide and catalyst application; the second stage - formation of plastic with the formation of a network structure due to the formed functional groups. It is established that the values of physical and mechanical properties of WP-WB are higher than those of plastic obtained on the basis of plant raw materials (PP-WB). This can be explained by the fact that lignin of coniferous species has the guaiacylpropane structure, while plant raw material has a hydroxyphenylpropane structure.

**Keywords:** wood and plant plastics, wood and plant waste, lignin, catalyst, polyoxometallates

Известна возможность получения композиционных материалов без добавления синтетических связующих из древесных и растительных отходов плоским горячим прессованием – пьезотермопластиков (ПТП) [1] или лигноуглеводных древесных пластиков (ЛУДП) [2].

Анализ литературных данных [1, 2] и проведенные нами исследования [3,4] показывают, что древесный пластик (ДП-БС) и растительный пластик (РП-БС) без добавления связующих с высокими физико-механическими свойствами, можно получить при пьезотермической обработки органических пресс-материалов (древесины, одревесневших растительных остатков, гидролизного лигнина) в гермети-

зированном пространстве (в закрытых пресс-формах). Получение данных материалов связано с наличием лигнина в исходном пресс-сырье.

Активация лигнина при получении ДП-БС и РП-БС возможна в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов (например, марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия  $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ ), что позволяет повысить эффективность процесса частичной деструкции лигнин-углеводного комплекса [5] с образованием функциональных групп, затем участвующих в процессах поликонденсации при формировании пластика.

Каталитическая активность  $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$  повышается совместно с пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), что положительно отражается на кинетике и глубине процесса окисления фенолсодержащих соединений [5-8].

Целью данной работы являлось изучение возможности получения ДП-БС и РП-БС с использованием системы пероксида водорода или катализатора ванадомолибденофосфата натрия при более «мягких» условиях за счет снижения температуры горячего прессования.

Поэтому были изготовлены образцы-диски диаметром 90 мм и толщиной 2 мм методом горячего прессования в закрытых пресс-формах, согласно условиям, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Режим прессования образцов-дисков

№	Параметр	Показатель
1	Давление прессования, МПа	40
2	Время прессования, мин	10
3	Время охлаждения под давлением, мин	10
4	Время конденсирования, час	24

В качестве пресс-сырья использовались древесные отходы на основе соснового опила и отходы растительного происхождения (шелухи пшеницы). Исходная влажность пресс-материала составляла – 12 %; фракционный состав древесных отходов – 0,7 и 1,3 мм [9]. Расход пероксида водорода – 5% масс (от содержания лигнина в пресс-сырье), расход катализатора – 1% (от массы пероксида водорода).

После кондиционирования образцов были определены следующие физико-механические свойства: твердость, водопоглощение, разбухание по толщине, прочность при изгибе, ударная вязкость, модуль упругости при изгибе [10-14].

Результаты испытаний ДП-БС и РП-БС представлены в табл.2 и 3, соответственно.

В результате проведенных исследований показано, что получение ДП-БС возможно на основе древесных отходов при введении в реакционную смесь катализатора ванадомолибденофосфата натрия (таблица 2).

При снижении температуры горячего прессования механические свойства увеличиваются и это более заметно при использовании фракции древесных отходов размером 0,7 мм (таблица 2). У образцов РП-БС, полученных при температуре 170 °С, с участием катализатора прочность при изгибе выше на 15 % (таблица 3). Однако, у РП-БС, полученного в отсутствие катализатора, показатели водопоглощения ниже на 15-30 % сравнительно с образцами, приготовленными при участии катализатора. Данный эффект может быть связан с образованием большего количества функциональных групп в результате введения катализатора.

Физико-механические показатели (прочность при изгибе, модуль упругости при изгибе, твердость) РП-БС увеличиваются при использовании катализатора и снижении температуры горячего прессования (табл.3). Например, при снижении температуры прессования с 170 °С до 150 °С происходит увеличение твердости на 37%.

Результаты испытаний ДП-БС и РП-БС представлены в табл.2 и 3, соответственно.

По результатам испытаний можно сделать следующие выводы.

1. У образцов с фракцией пресс-материала 0,7 мм, полученных без участия катализатора, показатели водопоглощения ниже на 50-80 % по сравнению с образцами, полученными с участием катализатора (табл. 2). Это может быть связано с тем, что используемый катализатор способствует образованию большего количества функциональных групп.

Таблица 2

Физико-механические свойства ДП-БС на пресс-сырье различного фракционного состава  
(катализатор  $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ )

№ п/п	Физико-механические свойства	Без катализатора (контроль)			С катализатором			Без катализатора (контроль)			С катализатором		
		Фракция 0,7 мм						Фракция 1,3 мм					
	Температура прессования, °С	180	170	160	180	170	160	180	170	160	180	170	160
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1088	1115	1088	1063	1139	1149	1014	1163	1094	1136	1132	1070
2	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	2,3	1,3	1,5	1,6	2,2	1,8	1,4	1,2	1,1	0,9	0,9	1,7
3	Модуль упругости при изгибе, МПа	1477	1654	1551	1387	1678	1618	1044	---	972	2417	1991	---
4	Прочность при изгибе, МПа	11,9	12,7	9,4	11,5	10,2	13,4	5,6	7,2	6,1	9,7	10,2	7,9
5	Твердость, МПа	38,3	15,9	18,7	31,9	32,8	27,1	31,7	16,7	14,7	22,6	27,9	31,2
6	Число упругости, %	52,7	41,1	49,0	59,1	74,6	69,2	52,3	45,2	44,2	63,5	65,2	66,7
7	Водопоглощение, %	45,0	53,4	78,2	118,6	132,1	149,8	35,0	60,8	84,1	77,3	159,2	244,3
8	Разбухание, %	4,0	4,9	7,4	11,3	14,6	15,9	2,7	6,2	9,3	8,9	17,7	26,9

Таблица 3

Физико-механические свойства РП-БС с использованием шелухи пшеницы (катализатор  $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ )

№ п/п	Физико-механические свойства	Контроль	Пероксид водорода	С катализатором		
				170	160	150
	Температура прессования, °С	170	170	170	160	150
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1107	1094	1165	1175	1255
2	Модуль упругости при изгибе, МПа	1502	1880	2921	1539	2610
3	Прочность при изгибе, МПа	5,1	4,6	6,0	3,1	12,5
4	Твердость, МПа	15,6	19,9	20,2	25,9	31,9
5	Число упругости, %	55,3	66,8	70,4	73,0	80,1
6	Водопоглощение, %	82,9	94,5	99,8	114,8	113,0
7	Разбухание, %	8,3	7,3	6,3	8,5	13,5
8	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	1,7	1,6	1,9	1,9	2,1

При этом у образцов, полученных с использованием катализатора, наблюдается увеличение прочностных показателей (прочности при изгибе, модуля упругости при изгибе) при снижении температуры прессования. Например, при снижении температуры прессования с 180°C до 160°C увеличивает прочность при изгибе на 14%.

2. При использовании более крупной фракции пресс-материала (1,3 мм) прочностные показатели (модуль упругости при изгибе, прочность при изгибе, твердость) образцов ДП-БС без использования катализатора ниже по сравнению с образцами, полученными при использовании катализатора (таблица 2).

Но при этом наблюдается снижение физико-механических показателей при уменьшении температуры прессования как у образцов, полученных с ис-

пользованием катализатора, так и у полученных без его участия.

В результате проведенных исследований показано, что получение ДП-БС возможно на основе древесных отходов при введении в реакционную смесь катализатора ванадомолибденофосфата натрия. При снижении температуры горячего прессования механические свойства увеличиваются и это более заметно при использовании фракции древесных отходов размеров 0,7 мм.

3. У образцов РП-БС, полученных из шелухи пшеницы при использовании катализатора, наблюдается возрастание прочностных показателей сравнительно с контрольными образцами и образцами с использованием только пероксида водорода (см.табл.3).

### Библиографический список

1. Минин, А.Н. Технология пьезотермопластиков / А.Н.Минин. – М.: Лесная промышленность, 1965. – 296 с.
2. Плитные материалы и изделия из древесины и других одресневевших остатков без добавления связующих / В.Н.Петри [и др.]. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 360с.
3. Савиновских А.В., Артемов А.В., Буриндин В.Г. «Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих» Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2016. Т. 20. № 3. С. 55-59.
4. Буриндин В.Г., Савиновских А.В., Глухих В.В., Кривоногов П.С. «Получение пластиков из растительных связующих» 20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, В 5 т. Т2b : тез. Докл. – Екатеринбург: уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. С. 243
5. Поварницына, Т.В. Каталитическое окисление лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллов: дисс.канд.хим.наук / Т.В.Поварницына – Архангельск: АГТУ, 2011. 108 с.
6. Bianchi, M.L. Hydrogen peroxide bleaching of commercial pulps in the presence of heteropolyacids / M.L. Bianchi, R. Crisol and U. Schuchardt // Proceedings of 5<sup>th</sup> EWLP. - 1998. – P.191-194.
7. Kubelka, V. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate / V. Kubelka, R.C. Francis and C.W. Dence // J. Pulp Pap. Sci.-1992.-№3.- P. 108-114.
8. Angemo, R.A. Reinforcement of oxygen-based bleaching chemicals with molybdates / R.A. Angemo // 9<sup>th</sup> Conference of ISWPC, Montreal, Canada.-1997.-P. 21-23.
9. Савиновских А. В. Получение пластиков из древесных и растительных отходов в закрытых пресс-формах: автореф. дис. ... канд. техн. наук (25.12.2015) / Савиновских Андрей Викторович; УГЛТУ. Екатеринбург, 2015. 20 с.
10. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств (с изменением №1). – Введ. с 1990-01-01.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 7 с.
11. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – Введ. с 1973-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 12 с.

12. ГОСТ 4670-77. Пластмасса и эбонит. Метод определения твёрдости вдавливанием шарика. – Введ. с 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 6 с.
13. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Метод определения водопоглощения. – Введ. с 1980-12-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 7 с.
14. ГОСТ 19109-84. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. – Введ. с 1984-09-12. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. – 11 с.

### References

1. Minin, A.N. *Tehnologiya pezotermoplastikov* / A.N.Minin. – М.: *Lesnaya promyshlennost*, 1965. – 296 s.
2. *Plitnyie materialyi i izdeliya iz drevesinyi i dru-gih odresnevshih ostatkov bez dobavleniya svyazuyuschih* / V.N.Petri [i dr.]. – М.: *Lesnaya promyshlennost*, 1976. – 360s.
3. Savinovskikh AV, Artemov AV, Buryndin V.G. *Vliyaniye modifikatorov na fiziko-mekhanicheskiye svoystva drevesnykh plastikov bez dobavleniya svyazuyushchikh* / Bulletin of the Moscow State Forest University - Forest Bulletin. 2016. Vol. 20. No. 3. S. 55-59.
4. Buryndin VG, Savinovskikh AV, Glukhikh VV, Krivonogov P.S. *Polucheniye plastikov iz rastitelnykh svyazuyushchikh* / 20 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, V 5 vol. T2b: Tez. Dokl. - Ekaterinburg: Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 2016, p. 243
5. Povarnitsyna, T.V. *Kataliticheskoye okisleniye ligninnykh veshchestv molekulyarnym kislorodom v kisloy srede v prisutstvii polioksometallov: diss.kand.him.nauk* / TV Povarnitsyna - Arkhangelsk: ASTU, 2011. 108 p.
6. Bianchi, M.L. Hydrogen peroxide bleaching of commercial pulps in the presence of heteropolyacids / M.L. Bianchi, R. Crisol and U. Schuchardt // Proceedings of 5<sup>th</sup> EWLP. - 1998. – P.191-194.
7. Kubelka, V. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate / V. Kubelka, R.C. Francis and C.W. Dence // J. Pulp Pap. Sci.-1992.-№3.- P. 108-114.
8. Angemo, R.A. Reinforcement of oxygen-based bleaching chemicals with molybdates / R.A. Angemo // 9<sup>th</sup> Conference of ISWPC, Montreal, Canada.-1997.-P. 21-23.
9. Savinovskikh AV Polucheniye plastikov iz drevesnykh i rastitelnykh otkhodov v zakrytykh press-formakh: dis. cand. tech. Sciences (25.12.2015) / Savinovskikh Andrey Viktorovich; USTU. Ekaterinburg, 2015. 20 p.
10. GOST 10634-88. *Plityi drevesnostruzhechnyye. Metodyi opredeleniya fizicheskikh svoystv (s izmeneniem #1)*. – Введ. с 1990-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 7 с.
11. GOST 4648-71. *Plastmassyi. Metod ispytaniya na staticheskiy izgib*. – Введ. с 1973-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 12 с.
12. GOST 4670-77. *Plastmassa i ebonit. Metod opredeleniya tvYordosti vdavlivaniem sharika*. – Введ. с 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 6 с.
13. GOST 4650-80. *Plastmassyi. Metod opredeleniya vodopogloscheniya*. – Введ. с 1980-12-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 7 с.
14. GOST 19109-84. *Plastmassyi. Metod opredeleniya udarnoy vyazkosti po Izodu*. – Введ. с 1984-09-12. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. – 11 с.

### Сведения об авторах

*Бурьиндин Виктор Гаврилович* – доктор технических наук, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, Российская Федерация; e-mail: vgb@usfeu.ru.

*Бельчинская Лариса Ивановна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vglta.vrn.ru.

*Савиновских Андрей Викторович* – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, Российская Федерация; e-mail: savinovskihand@gmail.com.

*Артёмов Артём Вячеславович* – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, Российская Федерация; e-mail: tom-art@yandex.ru.

*Кривоногов Павел Сергеевич* – аспирант кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, Российская Федерация; e-mail: aich.kps82@gmail.com.

### Information about authors

*Buryndin Victor Gavrilovich* – Professor of Technology pulp and paper industries and polymer processing of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «The Ural State Forest Engineering University», DSc in Engineering, Professor, Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: vgb@usfeu.ru.

*Belchinskaya Larisa Ivanovna* – Professor of chemistry of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», DSc in Engineering, Voronezh, Russian Federation; e-mail: chem@vglta.vrn.ru.

*Savinovskih Andrey Viktorovich* – Associate Professor of Technology pulp and paper industries and polymer processing of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «The Ural State Forest Engineering University», PhD in Engineering, Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: savinovskihand@gmail.com.

*Artyemov Artyem Vyacheslavovich* – Associate Professor of Technology pulp and paper industries and polymer processing of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «The Ural State Forest Engineering University», PhD in Engineering, Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: tom-art@yandex.ru.

*Krivotnogov Pavel Sergeevich* – graduate student of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «The Ural State Forest Engineering University», Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: aich.kps82@gmail.com.