

ТЕХНОЛОГИЯ ЗАГОТОВКИ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.81

DOI: 10.53374/1993-0135-2022-6-519-528

Хвойные бореальной зоны. 2022. Т. XL, № 6. С. 519–528

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРОГНОЗИРУЕМЫЕ СРОКИ ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОЧВОГРУНТУ*

А. В. Артёмов, В. Г. Буриндин, А. С. Ершова, А. В. Савиновских

Уральский государственный лесотехнический университет
Российская Федерация, 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
E-mail: artemovav@m.usfeu.ru

Данной работой были определены кинетические параметры и прогнозируемые сроки деструкции лигнинуглевых материалов на основе древесного сырья по отношению к почвогрунту. Прогнозирование выполнялось при помощи экстраполяционного метода по скорости изменения свойств материала (прочности при изгибе) при повышенной температуре (50 °C). В результате выполнения работы методом плоского горячего прессования в закрытых пресс-формах был получен пластик без связующего (ПБС) на основе опилок сосны. Оценены исходные физико-механические свойства ПБС. Полученные образцы ПБС были испытаны на биоразлагаемость в нормальных (20 °C) и экстремальных (при повышенной температуре) условиях. Оценка биоразлагаемости осуществлялась по потере массы исследуемых образцов при выдержке в грунте. Наблюдается общее снижение массы образцов по результатам выдержки образцов в грунте при температуре 20 °C за 30 суток. Общее снижение массы за 30 суток составило на 15,4 %. Были установлены зависимости изменения физико-механических свойств (прочности при изгибе) ПБС при нормальных и экстремальных условиях испытаний на биоразложение. С помощью экспериментальных данных была определена энергия активации процесса биодеструкции данного материала. На основании энергии активации было выявлено, что деструкция ПБС происходит за счет гидролиза и разложения существующих связей древесного сырья, преимущественно лигнин-углеводного комплекса. На основании полученных данных были спрогнозированы возможный срок биоразлагаемости ПБС на основе древесного сырья. Прогнозируемый срок биоразлагаемости в реальных условиях за теплый период года при условно среднегодовой температуре по России составил до 1,2 года без учета внешних природных факторов.

Ключевые слова: пластики, опилки сосны, ускоренные испытания, кинетика, деструкция, прогнозирование.

Conifers of the boreal area. 2022, Vol. XL, No. 6, P. 519–528

KINETIC PARAMETERS AND PREDICTED TERMS OF DESTRUCTION OF LIGNIN-CARBOHYDRATE MATERIALS BASED ON WOOD RAW MATERIALS IN RELATION TO THE SOIL

A. V. Artemov, V. G. Buryndin, A. S. Ershova, A. V. Savinovskikh

The Ural State Forest Engineering University
37, Sibirskiy trakt, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation
E-mail: artemovav@m.usfeu.ru

This work determined kinetic parameters and predicted terms of destruction of lignin-carbohydrate materials based on wood raw materials in relation to the soil. The prediction was performed using an extrapolation method based on the rate of change in the properties of the material (bending strength) at elevated temperature (50 °C). As a result of the work performed by the method of flat hot pressing in closed molds, plastic without resins (PWR) based on pine sawdust was obtained, their physical and mechanical properties were evaluated. The obtained samples of PWR were tested for biodegradability under normal (20 °C) and extreme (at elevated temperature) conditions. The biodegradability was assessed by the loss of mass of the studied samples during exposure in the ground. There is a general decrease in the mass of samples according to the results of holding samples in the ground at a temperature of 20 °C for 30 days.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

The total weight reduction for 30 days was 15.4 %. Dependences of changes in physical and mechanical properties (bending strength) were established PWR under normal and extreme conditions of biodegradation tests. The activation energy of the biodestruction process of this material was determined using experimental data. Based on the activation energy, it was revealed that the destruction of PWR occurs due to hydrolysis and decomposition of existing bonds of wood raw materials, mainly lignin-carbohydrate complex. Based on the data obtained, the possible terms of biodegradability of PWR based on wood raw materials were predicted. The predicted terms of biodegradability in real conditions for the warm period of the year at a conditionally average annual temperature in Russia is up to 1.2 years without taking into account external natural factors.

Keywords: plastics, pine sawdust, accelerated testing, kinetics, destruction, forecasting.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе растительного сырья (древесина, остатки однолетних растений и проч.) находят сегодня широкое применение как в промышленности, так и бытовой сфере. Изделия на основе данных материалов имеют большое количество преимуществ по сравнению изделий на основе синтетических полимеров, металлов и рудных материалов. Кроме того, при производстве изделий на основе растительного сырья возможно использование неостребованных остатков в виде опилок, шелухи, костры и проч.

При всех положительных моментах, данные материалы имеют невысокую стабильность по отношению к биологическим агентам (грибы, плесень, простейшие микроорганизмы, насекомые проч.) – являясь органическими соединениями, они могут использоваться различными микроорганизмами, в частности микроскопическими грибами, в качестве источника питания, то есть подвергаться биоповреждениям [1–3].

С целью повышения биологической стабильности данных материалов в настоящее время используется различные механические, физические, химические и иные методы [4–6].

В ходе исследования [7] лакокрасочных материалов на грибостойкость было показано, что большинство из них подвержено микробиологическому повреждению грибами и является источником питания для последних. Согласно данным, полученным в ходе этих исследований, лакокрасочные материалы нуждаются в дополнительной защите от микробиологических повреждений, что можно осуществить введением дополнительных биоцидных добавок.

Биологические повреждения текстильных материалов, вызванные микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности, выражаются в окрашивании (появление пятен на текстильных материалах или их покрытиях), изъёмах, нарушении связей в волокнистых материалах, проникновении микроорганизмов в полость природного волокна, ухудшении механических свойств (например, снижение прочности на разрыв), потере массы, выделении летучих веществ и изменении других свойств [8].

Результаты [9] оценки грибостойкости полимерных пленок на основе полиэтилена, модифицированных крахмалом и биогенными добавками, показали ухудшение прочностных характеристик полимерных пленок вследствие развития плесневых грибов *Trichoderma asperellum* на их поверхности.

Результаты исследований [10] показывают, что на свойства композитов с термопластичной полимерной

матрицей и лигноцеллюлозными наполнителями может существенно влиять не только физическая, но и химическая структура всех компонентов этих композитов.

Изучение [11] воздействия активного грунта на материалы на основе древесины (опилки сосны) и растительных остатков (шелуха пшеницы, просо) показали их низкую биостойкость. Воздействие микроорганизмов активного грунта вызвало значительные морфологические и структурные изменения, а также ухудшило физико-механические свойства образцов. Их устойчивость к биодegradации в значительной степени определялась типом наполнителя.

Выявлено [12], что из микроорганизмов в почве наиболее активными деструкторами композиционных биоразлагаемых материалов являются грибы родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Trichoderma*, но через некоторое время (2 недели) выявляется наиболее активный биодеструктор композиционных материалов при биоразложении в грунте – плесневый гриб *Trichoderma atroviride* (за счет сукцессии одних сообществ организмов (биоценозов) другими на определенном участке среды).

Установлено [13], что в течение 2 месяцев нахождения под воздействием грибов *Coniophora putearia* и *Gloeophyllum sepiarium*, опытные образцы древесины сосны были разрушены на 57,8 и 39,2 % соответственно, в то время как максимальная потеря древесины лиственницы сибирской не превышала 46,2 % при разложении грибом *Coniophora puteana* и 16,6 % – *Gloeophyllum sepiarium*.

Получены [14] новые представления о влиянии ряда факторов на кинетику биодеструкции, включая роль структурных напряжений поверхностного происхождения в смесевых композитах, масштабного фактора природных наполнителей и т.д.

Показана [15] возможность при помощи экспериментально полученных величин потерь массы вычислить константу разложения и теоретическое время полуразложения половину той массы образца, которую гриб способен разложить. Максимальная потеря массы древесины, вызванная грибом *Coniophora putearia* составляет 63,8 % при константе разложения $0,0381 \text{ сут}^{-1}$. Время полуразложения равно 100 сут. Максимальная скорость разложения равна $0,613 \% \cdot \text{сут}^{-1}$. Максимальная потеря массы древесины, вызванная грибом *Gloeophyllum sepiarium* составляет 65,1 % при константе разложения $0,0253 \text{ сут}^{-1}$. Время полуразложения равно 126 сут. Максимальная скорость разложения равна $0,411 \% \cdot \text{сут}^{-1}$.

Расчёт кинетических параметров разложения древесины под воздействием грибов *Coniophora putearia*

и *Gloeophyllum sepiarium* подтверждает теоретическую модель ксилолиза, разработанную В.А. Соловьёвым [15].

В настоящее время применяются различные методы испытаний различных материалов на биостойкость [16]. Большая часть данных методов основаны на определении устойчивости материалов к действию микроорганизмов (плесневых грибов и бактерий), при этом биологическое воздействие определяется методом визуальной оценки. Кроме того, рядом методов исследования биостойкости предусмотрена проверка некоторых физико-механических свойств, такие как убыль массы, прочность на разрыв и сжатие и т.д.), которые могут изменяться при биологических повреждениях.

Показана [14] неуниверсальность наиболее распространённого способа оценки степени биодеградации, заключающегося в измерении потери массы образцов в процессе испытаний.

Для прогноза долговечности полимерных материалов широко применяют метод ускоренного теплового старения. Суть его заключается в том, что по скорости изменения свойств материала (прочностных показателей) при повышенной температуре определяют экстраполяцией изменение тех же свойств материала при нормальной температуре [17].

Получение пластиков без добавления связующих (ПБС) осуществляется путем пьезотермической обработки различных видов древесного и недревесного растительного сырья [18]. Такое растительное сырьё (опилки, растительные остатки, фитомасса) относится к материалам, подвергающимся деструкции микробно-ферментативным путем [19].

Основным показателем изменения физико-механических свойств ПБС являются прочностные показатели материала (прочность при изгибе). Процессы деструкции, протекающие в материале ПБС довольно сложны для изучения. Однако установлено, что деструкция материалов на основе ПБС прямо пропорционально связана с прочностными характеристиками, что дает возможность изучать кинетику процесса деструкции по косвенному параметру [20].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование кинетических параметров биоразлагаемости ПБС на основе древесного сырья по отношению к почвогрунту с использованием методом ускоренного теплового старения, а также прогнозирование возможных сроков биоразлагаемости указанных материалов в реальных (естественных) условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве древесного сырья для получения ПБС были приняты сосновые опилки ленточной пилорамы (фракционный состав 0,4–1,5 мм, абсолютная влажность 6 %).

Для испытаний изготавливались образцы ПБС в закрытых пресс-формах методом компрессионного горячего прессования в виде дисков диаметром 90 мм и толщиной 3 мм.

Условия прессования: давление – 40 МПа, температура – 180 °С, продолжительность прессования – 10 мин, продолжительность охлаждения под давлением –

10 мин, продолжительность кондиционирования в комнатных условиях – 24 ч.

Полученные образцы ПБС были подвергнуты испытаниям на физико-механические свойства (контроль). Испытания образцов на физико-механические свойства проводились по аккредитованным методикам (ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010)) и на поверенном оборудовании (разрывная машина марки «РМ-5-1»).

В качестве грунта был принят почвогрунт для рассады (ТУ 0392-001-59264059-03).

Для определения кинетических параметров биоразлагаемости ПБС по отношению к почвогрунту с использованием методом ускоренного теплового старения и прогнозирования возможных сроков биоразлагаемости в реальных условиях, в данной работе были выполнены следующие исследования:

1. Оценка образцов ПБС на биоразлагаемость при комнатных условиях

Исследование ПБС на биоразлагаемость проводилось по потере массы образцов и изменению прочности при изгибе. Для испытаний на биоразлагаемость из полученных образцов-дисков подготавливались образцы в виде полосок шириной 20 мм. Исследуемые образцы-полоски помещались в контейнер с грунтом на глубину от 5 см в горизонтальном положении.

Время выдержки образцов в грунте при комнатной температуре (20±2 °С) и влажности грунта 10±5 % составило 30 суток. После выдержки (7, 14, 21, 30 суток), образцы изымались из грунта, промывались и выдерживались при комнатной температуре в течение суток. У высушенных образцов определялись масса и прочность при изгибе.

2. Оценка образцов ПБС на биоразлагаемость в экстремальных условиях (при повышенной температуре)

Контейнер с грунтом и образцами в виде полосок шириной 20 мм помещался в термощкаф, который предварительно был разогрет до температуры 50±2 °С и которая поддерживалась на протяжении всего времени эксперимента.

После выдержки (0,5, 1, 3 и 5 часов), образцы изымались из грунта, промывались и выдерживались при комнатной температуре в течение суток. У высушенных образцов определялись масса и прочность при изгибе.

3. Определение кинетических параметров и прогнозирования возможных сроков биоразлагаемости ПБС

Применительно к полимерам и композиционным материалам на основе древесного сырья основной причиной деструкции является термоокислительное разрушение макромолекул полимера, связующего или компонентов древесины. Эта химическая реакция протекает по цепному механизму, и скорость такой реакции экспоненциально зависит от температуры. Таким образом, для прогнозирования сроков деструкции (биоразлагаемости) ПБС необходимо знать энергию активации.

Энергию активации можно определить [21] по известным константам скорости при двух разных температурах по формуле (1)

$$E_a = \frac{R(T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная. $R = 8,31$, Дж/моль·К; T_1, T_2 – абсолютные температуры, К; k_1, k_2 – константы скорости реакции при температуре T .

Для определения константы скорости реакции необходимо знать кинетику реакций, происходящих в процессе образования пластика. Графический метод определения кинетического порядка реакции состоит в построении графиков зависимости различных функций прочности при изгибе от времени и определении, для какой из них зависимость выражается прямой линией.

На основе экспериментальных данных были построены графические зависимости, с помощью которых определялся порядок реакции и константы скорости реакции, с дальнейшим расчетом энергии активации деструкции материалов.

Время деструкции материала $\tau_{\text{реал}}$ (время реакции разложения, протекающее до момента достижения материалом предельного значения эксплуатационного свойства) в реальных условиях деструкции вычисляют по формуле (2) [22]

$$\tau_{\text{иск}} = \tau_{\text{реал}} \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{иск}}} - \frac{1}{T_{\text{экв}}} \right)}, \quad (2)$$

где $\tau_{\text{иск}}, T_{\text{иск}}$ – время и температуры в условиях ускоренных испытаний, ч, К; $\tau_{\text{реал}}, T_{\text{экв}}$ – время и температуры в реальных условиях эксплуатации, ч, К; E_a – энергия активации процесса разложения (деструкции), Дж/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты испытаний на физико-механические свойства исходных образцов ПБС после статистической обработки [23]:

- плотность – 1074 кг/м³;
- модуль упругости при изгибе – 1211 МПа.

По показателю модуля упругости при изгибе ПБС можно косвенно судить о физико-механических свойствах полученных материалов, которые оказались приемлемыми для дальнейших испытаний [24].

Результаты испытаний по изменению физико-механических свойств за время выдержки (30 суток) в грунте образцов на биодеструкцию при комнатных условиях ($T_1 = 20$ °С) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменения массы и прочности при изгибе образцов при выдержке в почвогрунте при комнатных условиях (T_1)

Показатель	Контроль	Время выдержки, сут			
		7	14	21	30
Изменение массы, %	+0,06	+8,6	–4,3	–10,0	–15,4
Прочность при изгибе, МПа	7,1	1,7	1,2	0,8	0,5

С целью учета внешних факторов в дальнейшем были приняты следующие варианты определения времени деструкции материала $\tau_{\text{реал}}$:

– вариант 1 («аналитический») – с учетом изменчивости начальных свойств контрольных образцов и определения изменения их начальных свойств с помощью литературных допущений: принималась предельная остаточная величина прочности при изгибе от ис-

ходной величины прочности при изгибе контрольных образцов, которая принимается 80–90 % [22];

– вариант 2 («экспериментальный») – без учета влияния изменчивости начальных свойств контрольных образцов и определения изменения их начальных свойств экспериментальным путем: определение значения прочности при изгибе, при которой начинает происходить ее снижение при выдержке в грунте, осуществляется по полученной в ходе данного эксперимента зависимости «прочность при изгибе – время экспозиции», путем экстраполяции линейной функции [20].

Полученные зависимости изменения прочности при изгибе от времени экспозиции были аппроксимированы с помощью логарифмической функции (см. рис. 2).

Используя полученные уравнения зависимостей, был выполнен расчет времени биодеструкции образцов при 20 °С.

Исходные данные и результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таким образом, можно считать, что в интервале 120,0÷177,6 ч экспозиции в грунте при температуре 20 °С происходит снижение прочностных показателей образцов ПБС до ниже принятых критериев.

Результаты испытаний по изменению физико-механических свойств за время экспозиции (30 суток) в почвогрунте образцов на биодеструкцию в экстремальных («жестких») условиях ($T_2 = 50$ °С) представлены в табл. 3.

Для расчета времени биодеструкции $\tau_{\text{реал}}$ по двум вариантам, полученные зависимости были аппроксимированы с помощью логарифмической функции (см. рис. 3).

Используя полученные уравнения зависимостей, был выполнен расчет времени биодеструкции образцов при 50 °С.

Исходные данные и результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таким образом, можно считать, что в пределах 0,5÷1,1 ч выдержки в грунте при температуре 50 °С происходит снижение прочностных показателей образцов ПБС до ниже принятых критериев.

С целью расчета энергии активации биодеструкции материалов, на основании экспериментальных данных были построены графические зависимости, с помощью которых определялся порядок реакции и константы скорости реакции (k_1 и k_2).

Определение значений порядка реакций представлено в табл. 4.

На основании расчётных данных (табл. 4), можно сказать, что для 1 варианта расчета преимущественна реакция второго порядка как для температуры 20 °С ($R^2 = 0,9801$), так для температуры 50 °С ($R^2 = 0,9779$). Для 2 варианта – первого и второго порядка соответственно ($R^2 = 0,9993$ и $R^2 = 0,9737$).

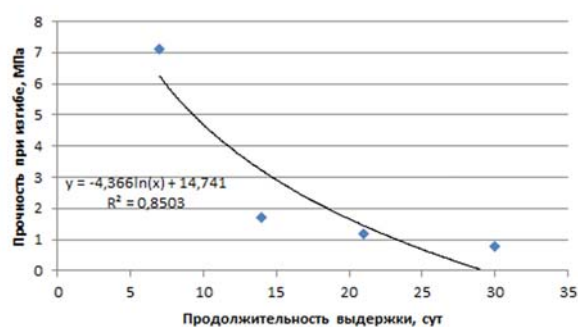
Анализ табл.4 позволяет сделать выбор общего порядка реакции для дальнейших расчетов по 2 варианту из следующих соображений: при температуре 20 °С высокий коэффициент достоверности только для реакций 0 порядка, а для температуры 50 °С уравнения с высокой достоверностью описывают 0, 1, 2 и 3 порядок реакции ($R^2 = 0,9707$, $R^2 = 0,9993$, $R^2 = 0,9682$, $R^2 = 0,9000$ соответственно). С целью

соблюдения математического аппарата для дальнейших расчетов константы скорости по 2 варианту принимается реакция 2 порядка.

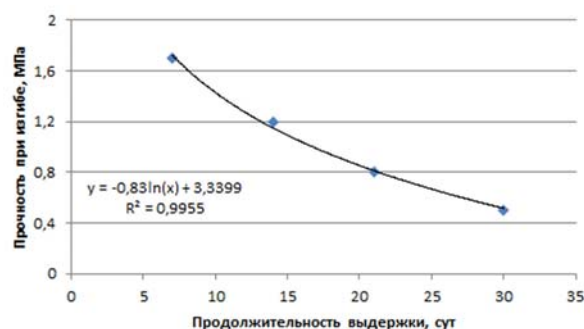
Для расчета энергии активации E_a использовались уравнения реакций установленных порядков с целью

построения графической зависимости прочности при изгибе от времени экспозиции ПБС в почвогрунте (см. рис. 4).

Исходные данные и результаты расчетов энергии активации E_a представлены в табл. 5.



а



б

Рис. 2. Зависимость изменения прочности при изгибе от времени выдержки образцов в грунте при 20 °С:

а – по варианту 1; б – по варианту 2

Таблица 2

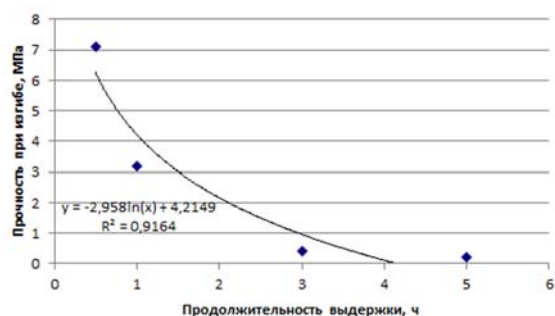
Определение сроков биодеструкции образцов при экспозиции в почвогрунте при комнатных условиях

Вариант	Уравнение зависимости	Критерий оценки (прочность при изгибе, МПа)	Продолжительность	
			сут	ч
1	$y = -4,366\ln(x) + 14,741$ $R^2 = 0,8503$	6,0	7,4	177,6
2	$y = -0,83\ln(x) + 3,3399$ $R^2 = 0,9955$	2,0	5,0	120,0

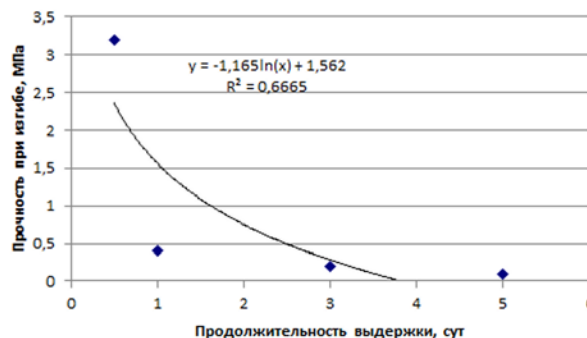
Таблица 3

Изменения массы и прочности при изгибе образцов при выдержке в грунте в экстремальных условиях (T_2)

№	Показатель	Контроль	Время выдержки, ч			
			0,5	1	3	5
1	Изменение массы, %	+0,04	+74,7	+100,1	+166,8	+163,3
2	Прочность при изгибе, МПа	7,1	3,2	0,4	0,2	0,1



а



б

Рис. 3. Зависимость изменения прочности при изгибе от времени выдержки образцов в грунте при 50 °С:

а – по варианту 1; б – по варианту 2

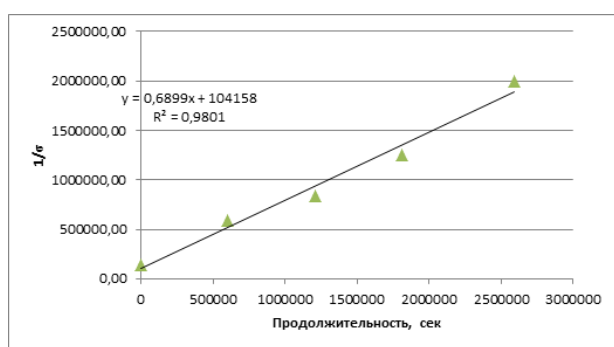
Таблица 3

Определение сроков биодеструкции образцов $\tau_{\text{реал}}$ при выдержке в грунте в экстремальных условиях

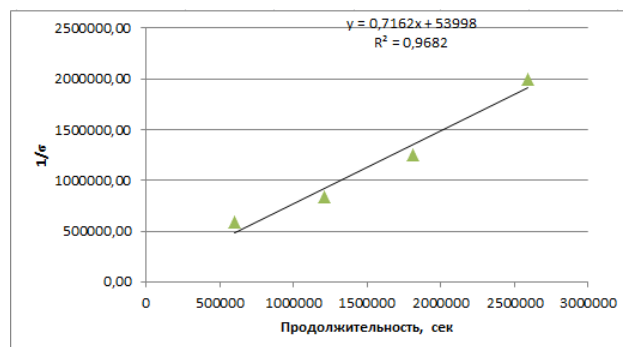
Вариант	Уравнение зависимости	Критерий оценки (прочность при изгибе, МПа)	Продолжительность, ч
1	$y = -2,958\ln(x) + 4,2149$ $R^2 = 0,9164$	6,0	0,5
2	$-1,165\ln(x) + 1,562$ $R^2 = 0,6665$	2,1	1,1

Таблица 4
Результаты графического метода расчета порядка реакции

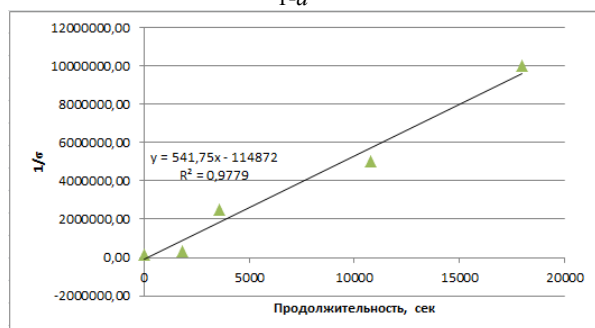
Вариант	Температура, °C	Уравнение линии тренда	Величина достоверности аппроксимации	Порядок реакции
1	20	$Y = -2,1542X + 5E+06$	$R^2 = 0,6323$	0
		$Y = -0,938X + 2E+06$	$R^2 = 0,8864$	1
		$Y = 0,6899X + 104158$	$R^2 = 0,9801$	2
	50	$Y = 1,4665X - 500047$	$R^2 = 0,8584$	3
		$Y = -287,47X + 4E+06$	$R^2 = 0,5025$	0
		$Y = -216,99X + 1E+06$	$R^2 = 0,7865$	1
2	20	$Y = 541,75X - 114872$	$R^2 = 0,9779$	2
		$Y = 5356,9X - 1E+07$	$R^2 = 0,8869$	3
		$Y = -0,6027X + 2E+06$	$R^2 = 0,9707$	0
	50	$Y = -0,6207X + 914548$	$R^2 = 0,9993$	1
		$Y = 0,7162X + 53998$	$R^2 = 0,9682$	2
		$Y = 1,84X - 1E+06$	$R^2 = 0,9000$	3
	50	$Y = -134,92X + 2E+06$	$R^2 = 0,4503$	0
		$Y = -174,52X + 575854$	$R^2 = 0,7445$	1
		$Y = 555,04X - 292488$	$R^2 = 0,9737$	2
		$Y = 5897,1X - 2E+07$	$R^2 = 0,9003$	3



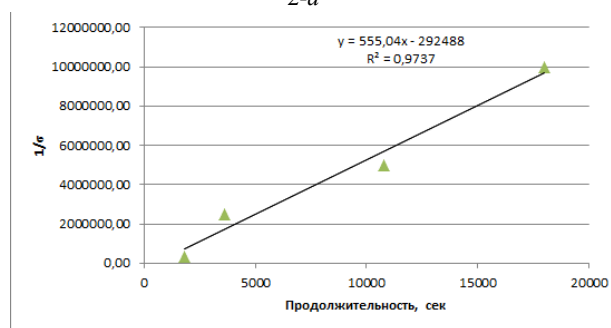
1-а



2-а



1-б



2-б

Рис. 4. Изменение прочности при изгибе (σ) от времени экспозиции для реакций установленного порядка:
1 – при 20 °C; 2 – при 50 °C; а – по варианту 1; б – по варианту 2

Таблица 5
Исходные данные и результаты расчетов энергии активации

Вариант	T_1 , К	T_2 , К	k_1	k_2	E_a , Дж/моль
1	293,15	323,15	0,6899	541,75	174920,21
2	293,15	323,15	0,7162	555,04	174574,44

Энергия активации E_a процесса биодеструкции, вычисленная исходя из экспериментальных данных, находится в интервале 174,57÷174,92 кДж/моль.

Выбор реальной температуры окружающей среды, при которой происходит биодеструкции материалов, была принята из следующих соображений. Процессы биоразложения осуществляются только при положительных температурах окружающей среды. Например,

применительно к г. Екатеринбург (условно для усреднённых показателей), согласно сведениям, предоставленным в СП 131.13330.2020 «Строительная климатология», положительные температуры наружного воздуха наблюдаются с апреля и до конца октября, и средняя температура за этот период составляет 11,3 °C.

Полученные все необходимые исходные данные расчетов были сведены в табл. 6.

Таблица 6

Исходные данные для расчетов сроков биодеструкции материала $\tau_{\text{реал}}$

Вариант	Продолжительность деструкции в экстремальных условиях $\tau_{\text{иск}}$, ч	Температура деструкции в экстремальных условиях $T_{\text{иск}}$, К	Реальная температура биодеструкции $T_{\text{эв}}$, К	Энергия активации биодеструкции E_a , Дж/моль
1	0,5	323,15	284,45	174920,21
2	1,1	323,15	284,45	174574,44

Таблица 7

Сроки биодеструкции ПБС на основе древесного сырья в реальных условиях

Вариант	Расчетный срок биодеструкции			Реальный срок биодеструкции за теплый период, год*
	час	сутки	год	
1	1134292,4	47262,2	129,49	0,70
2	2424285,8	101011,9	276,74	1,52

* Среднее количество часов теплого периода принято для г. Екатеринбург (5040 ч).

Определение сроков разрушения материала $\tau_{\text{реал}}$ в реальных (естественных) условиях биодеструкции выполнялось по формуле (2). Решая данное уравнение относительно $\tau_{\text{реал}}$, были определены значения времени биодеструкции данных материалов в реальных условиях.

Расчетные сроки биодеструкции в реальных (естественных) условиях представлены в табл. 7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдается общее снижение массы образцов по результатам экспозиции образцов ПБС в грунте при температуре 20 °С за 30 суток. В первоначальное время выдержки (первые 7 суток) наблюдается возрастание массы на 8,6 %. Это можно объяснить, что на первоначальном этапе экспозиции в почвогрунте идет насыщение образцов водой из грунта. Интенсивное водонасыщение ПБС объясняется наличием большего количества гидрофильных соединений в исходном сырье (целлюлозы и гемицеллюлоз). За оставшееся время (от 7 до 30 суток) наблюдается уже потери массы за счет деструкции, вызванной избыточной водой и микрофлорой грунта. Общее снижение массы на последний этап экспозиции (30 суток) составило на 15,4 %.

Аналогично наблюдается общее снижение прочности при изгибе у образцов: в первоначальное время выдержки (первые 7 суток) наблюдается резкий спад прочности (уменьшение прочности при изгибе на 76 %). За оставшееся время (от 7 до 30 дней) наблюдается уже постепенное снижение прочности. Это можно объяснить тем, что при водонасыщении образцов ПБС происходит разрыв внутренних связей. Снижение прочности при изгибе образцов ПБС также связано с относительно большим количеством гемицеллюлоз в пластике, что придает материалам большую пластичность. Общее снижение прочности при изгибе на последний этап экспозиции (30 суток) составило на 93 %.

За время экспозиции образцов в почвогрунте при повышенной температуре (5 ч) наблюдается изменение массы и прочности при изгибе образцов: происходит только увеличение массы на 163 %. Процесс изменение массы образцов при повышенных температурах напоминает первоначальный этап выдержки образцов в грунте при нормальных условиях – идет

интенсивное насыщение пластиков водой, которая содержится в грунте.

Аналогично наблюдается резкое уменьшение прочности при изгибе на 96 %. За счет интенсивного насыщения пластиков водой, происходит разбухание и увеличение по объему образцов, что приводит к нарушению внутренних связей, обеспечивающих прочность материала.

Рассчитанная энергия активации процесса биодеструкции изучаемых ПБС близка к 175 кДж/моль и характерна для химических компонентов древесного сырья, а именно соединений лигнина и целлюлозы [25–30]. Вероятнее всего, биодеструкция ПБС происходит за счет гидролиза компонентов материала, путем разложения существующих связей.

Расчетные сроки биодеструкции в реальных условиях при условно принятой среднегодовой температуре составят 0,7÷1,52 теплого периода года (в среднем составляет 1,2 года).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по исследованию на биоразлагаемость говорят о том, что деструкция ПБС на основе древесного сырья по отношению к почвогрунту в первую очередь происходит за счет избыточного насыщения материалом воды и как следствие разрывом внутренних связей.

Установленный порядок реакций и значений энергии активации процесса деструкции ПБС показывает, что основным процессом деструкции лигнин-углеводного комплекса является гидролитическое разрушение связей.

Полученные прогнозируемые сроки биодеструкции ПБС на основе древесного сырья являются ориентировочными, так как не учитывают климат определенного региона, а именно амплитуды абсолютных максимумов и минимумов температур и количество осадков, а также влажность, тип почв и ее биологическую активность.

Полученные кинетические параметры и прогнозируемые сроки деструкции по различным вариантам расчета показали удовлетворительную сходимость между собой, чем подтверждается правильность используемых методик расчетов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview. *Progress in Polymer Science* 2009; 34:982–1021.
2. Sabev H.A., Barratt S.M., Greenhalgh M. et al. Biodegradation and biodeterioration of man-made polymeric materials // In: *Fungi in biogeochemical cycles*. 2006. P. 212–235.
3. Obidi O.F., Aboaba O.O., Makanjuola M.S. et al. Microbial evaluation and deterioration of paints and paint-products // *J. Environmental Biology*. 2009. V. 30. № 5. P. 835–840.
4. Исследование изменения химического состава древесины, подвергнутой термомодифицированию, с помощью ИК-спектрометра / Е.Ю. Разумов, Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. № 10. С. 100–103.
5. Остроух О. В., Игнатенко А. В., Болтовский В. С. Анализ биостойкости древесины и защитных покрытий // *Материалы, технологии, инструменты*. 2012. Т. 17, № 4. С. 43–47.
6. Influence of antipiren on the properties of small density wood plates / V. N. Ermolin, A. V. Namyatov, M. A. Bayandin, V. A. Prokopenko // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering : Reshetnev Readings 2018, Krasnoyarsk, 11–15 ноября 2018 года*. Krasnoyarsk : Institute of Physics Publishing, 2020. P. 012014. DOI 10.1088/1757-899X/822/1/012014.
7. Исследование устойчивости к действию микроскопических грибов лакокрасочных материалов, используемых в строительстве, приборо- и машиностроении / Н. А. Аникина, В. Ф. Смирнов, Д. В. Кряжев [и др.] // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2014. № 2-1. С. 100–105.
8. Парсанов А. С., Николаенко Г. Р. Стойкость шерстяных волокон к биологическим разрушениям // *Вестник Технологического университета*. 2017. Т. 20, № 4. С. 69–73.
9. Оценка деградации полиэтиленовых пленок в процессе развития плесневого гриба / Р. З. Агзамов, Э. А. Рафаилова, А. В. Панкова [и др.] // *Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2010. Т. 152, № 2. С. 201–206.
10. Glukhikh V. V., Shkuro A. E., Krivonogov P. S. The effect of chemical composition on the biodegradation rate and physical and mechanical properties of polymer composites with lignocellulose fillers // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*. 2021. No 3(103). P. 83–92. DOI 10.31489/2021Ch3/83-92.
11. Biostability of binder-free wood and plant plastics protected with antiseptics / V. G. Buryndin, A. V. Artyemov, A. V. Savinovskih [et al.] // *Foods and Raw Materials*. 2022. Vol. 10. No 1. P. 148–154. DOI 10.21603/2308-4057-2022-1-148-154.
12. Pantyukhov P., Popov A., Kolesnikova N. Preparation, structure, and properties of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers // *Polymer Composites*. 2016. Vol. 37. No 5. P. 1461–1472. DOI 10.1002/pc.23315.
13. Исследование физико-механических свойств древесины лиственницы сибирской / А. Н. Чубинский, М. А. Чубинский, Г. С. Варанкина [и др.] // *Системы. Методы. Технологии*. 2020. № 4(48). С. 168–174. DOI 10.18324/2077-5415-2020-4-168-174.
14. Попов А. А. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полиолефинов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2021. Т. 63, № 6. С. 384–399. DOI 10.31857/S2308112021060092.
15. The decay resistance and durability of wood and wood products from larch (LARIX SIBIRICA) / V. A. Soloviev, M. A. Chubinsky, A. N. Chubinsky [et al.] // *Mycology and Phytopathology*. 2019. Vol. 53. No 3. P. 156–161. DOI 10.1134/S0026364819030061.
16. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов (критерии, подходы) / Д. В. Кряжев, В. Ф. Смирнов, О. Н. Смирнова [и др.] // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. № 2-1. С. 118–124.
17. Тепловое старение изделий на основе древесных композиционных материалов / Т. С. Выдрина, А. В. Артемов, В. Г. Дедюхин, В. Г. Бурындин // *Химия растительного сырья*. 2007. № 2. С. 101–106.
18. Артемов А. В., Бурындин В. Г., Савиновских А. В. Исследование закономерности в убыли массы образцов при получении пластика без связующих на основе сосновых опилок в закрытых пресс-формах // *Вестник Технологического университета*. 2021. Т. 24. № 8. С. 9–13.
19. Pekhtasheva E. L., Zaikov G. E. Biodegradation mechanism of some polymers // *Key Engineering Materials, Volume 1: Current State of the Art on Novel Materials*, 2014. P. 277–313. DOI 10.1201/b16588.
20. Изучение изменений прочностных показателей пластиков без связующего по потери массы при биоразложении / А. В. Артемов, А. С. Ершова, В. Г. Бурындин, А. В. Савиновских // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2022. № 1. С. 71–79.
21. Свиридов В. В., Свиридов А. В. *Физическая химия : учебное пособие*. Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2016. 596 с.
22. Хрулёв В.М., Мартынов К.Я. Долговечность древесностружечных плит. М. : Лесная промышленность, 1977, 168 с.
23. Глухих В.В. Прикладные научные исследования : учебник. Урал. гос. лесотехн. ун-т, Екатеринбург, 2016. 240 с.
24. Артемов А. В., Савиновских А. В., Бурындин В. Г. Модуль упругости при изгибе как показатель физико-механических свойств древесных пластиков без добавления связующих // *Системы. Методы. Технологии*. 2021. № 1(49). С. 67–71. DOI 10.18324/2077-5415-2021-1-67-71.
25. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесобразующих пород средней Сибири // *Сибирский лесной журнал*. 2015. № 6. С. 17–30. DOI 10.15372/JFS 20150602.
26. Савиновских А. В., Артемов А. В., Бурындин 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.

27. Применение методов термогравиметрических исследований и лазерной дифракции для анализа результатов механоактивации технического гидролизного лигнина / А. В. Александров, Т. Н. Александрова, А. В. Афанасова, А. П. Руденко // Хвойные бореальной зоны. 2018. Т. 36, № 4. С. 375–381.

28. Yuan, Qi & Liu, Shan & Ma, Ming-Guo & Ji, Xing-Xiang & Choi, Sun-Eun & Chuanling, Si. (2021). The Kinetics Studies on Hydrolysis of Hemicellulose. *Frontiers in Chemistry*. 9. 10.3389/fchem.2021.781291.

29. Храпковский Г. М., Шамов А. Г. Влияние молекулярной структуры на энергию активации термического распада нитратов целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 4. С. 23–27.

30. Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Любов В. К. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина // Международный журнал экспериментального образования. 2014. № 12. С. 20–27.

REFERENCES

1. Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview. *Progress in Polymer Science* 2009; 34:982–1021.

2. Sabev H.A., Barratt S.M., Greenhalgh M. et al. Biodegradation and biodeterioration of man-made polymeric materials // In: *Fungi in biogeochemical cycles*. 2006. P. 212–235.

3. Obidi O.F., Aboaba O.O., Mekanjuola M.S. et al. Microbial evaluation and deterioration of paints and paint-products // *J. Environmental Biology*. 2009. V. 30. № 5. R. 835–840.

4. Issledovaniye izmeneniya khimicheskogo sostava drevesiny, podvergnutoy termomodifitsirovaniyu, s pomoshch'yu IK-spektrometra / E.Yu. Razumov, R.R. Khasanshin, R.R. Safin [i dr.] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2010. № 10. S. 100–103.

5. Ostroukh O. V., Ignatenko A. V., Boltovskiy V. S. Analiz biostoykosti drevesiny i zashchitnykh pokrytiy // *Materialy, tekhnologii, instrumenty*. 2012. T. 17, № 4. S. 43–47.

6. Influence of antipiren on the properties of small density wood plates / V. N. Ermolin, A. V. Namyatov, M. A. Bayandin, V. A. Prokopenko // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering : Reshetnev Readings 2018, Krasnoyarsk, 11–15 noyabrya 2018 goda*. Krasnoyarsk : Institute of Physics Publishing, 2020. P. 012014. DOI 10.1088/1757-899X/822/1/012014.

7. Issledovaniye ustoychivosti k deystviyu mikroskopicheskikh gribov lakokrasochnykh materialov, ispol'zuemykh v stroitel'stve, priboro- i mashinostroyenii / N. A. Anikina, V. F. Smirnov, D. V. Kryazhev [i dr.] // *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. 2014. № 2-1. S. 100–105.

8. Parsanov A. S., Nikolayenko G. R. Stoykost' sherstyanykh volokon k biologicheskim razrusheniyam // *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*. 2017. T. 20, № 4. S. 69–73.

9. Otsenka degradatsii polietilenovykh plenok v protsesse razvitiya plesneвого гриба / R. Z. Agzamov,

E. A. Rafailova, A. V. Pankova [i dr.] // *Uchenyye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennyye nauki*. 2010. T. 152, № 2. S. 201–206.

10. Glukhikh V. V., Shkuro A. E., Krivonogov P. S. The effect of chemical composition on the biodegradation rate and physical and mechanical properties of polymer composites with lignocellulose fillers // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*. 2021. No 3(103). P. 83–92. DOI 10.31489/2021Ch3/83-92.

11. Biostability of binder-free wood and plant plastics protected with antiseptics / V. G. Buryndin, A. V. Artyemov, A. V. Savinovskikh [et al.] // *Foods and Raw Materials*. 2022. Vol. 10. No 1. P. 148–154. DOI 10.21603/2308-4057-2022-1-148-154.

12. Pantyukhov P., Popov A., Kolesnikova N. Preparation, structure, and properties of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers // *Polymer Composites*. 2016. Vol. 37. No 5. P. 1461–1472. DOI 10.1002/pc.23315.

13. Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv drevesiny listvennitsy sibirskoy / A. N. Chubinskiy, M. A. Chubinskiy, G. S. Varankina [i dr.] // *Sistemy. Metody. Tekhnologii*. 2020. № 4(48). S. 168–174. DOI 10.18324/2077-5415-2020-4-168-174.

14. Popov A. A. Biorazlagayemyye polimernyye kompozitsii na osnove poliolefinov // *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*. 2021. T. 63, № 6. S. 384–399. DOI 10.31857/S2308112021060092.

15. The decay resistance and durability of wood and wood products from larch (LARIX SIBIRICA) / V. A. Soloviev, M. A. Chubinsky, A. N. Chubinsky [et al.] // *Mycology and Phytopathology*. 2019. Vol. 53. No 3. P. 156–161. DOI 10.1134/S0026364819030061.

16. Analiz metodov otsenki biostoykosti promyshlennykh materialov (kriterii, podkhody) / D. V. Kryazhev, V. F. Smirnov, O. N. Smirnova [i dr.] // *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. 2013. № 2-1. S. 118–124.

17. Teplovoye starenie izdeliy na osnove drevesnykh kompozitsionnykh materialov / T. S. Vydrina, A. V. Artemov, V. G. Dedyukhin, V. G. Buryndin // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2007. № 2. S. 101–106.

18. Artemov A. V., Buryndin V. G., Savinovskikh A. V. Issledovaniye zakonomernosti v ubyli massy obraztsov pri poluchenii plastika bez svyazuyushchikh na osnove osnovnykh opilok v zakrytykh press-formakh // *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*. 2021. T. 24. № 8. S. 9–13.

19. Pekhtasheva E. L., Zaikov G. E. Biodegradation mechanism of some polymers // *Key Engineering Materials, Volume 1: Current State of the Art on Novel Materials*, 2014. P. 277–313. DOI 10.1201/b16588.

20. Izucheniye izmeneniy prochnostnykh pokazateley plastikov bez svyazuyushchego po poteri massy pri biorazlozhenii / A. V. Artemov, A. S. Ershova, V. G. Buryndin, A. V. Savinovskikh // *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'*. 2022. № 1. S. 71–79.

21. Sviridov V. V., Sviridov A. V. Fizicheskaya khimiya : uchebnoye posobiye. Sankt-Peterburg [i dr.] : Lan', 2016. 596 s.

22. Khrul'ev V.M., Martynov K.Ya. Dolgovechnost' drevesnostruzhechnykh plit. M. : Lesnaya promyshlennost', 1977, 168 s.

23. Glukhikh V.V. Prikladnyye nauchnyye issledovaniya : uchebnik. Ural. gos. lesotekhn. un-t, Ekaterinburg, 2016. 240 s.

24. Artemov A. V., Savinovskikh A. V., Buryndin V. G. Modul' uprugosti pri izgibe kak pokazatel' fiziko-mekhanicheskikh svoystv drevesnykh plastikov bez dobavleniya svyazuyushchikh // Sistemy. Metody. Tekhnologii. 2021. № 1(49). S. 67–71. DOI 10.18324/2077-5415-2021-1-67-71.

25. Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. Termicheskiy analiz drevesiny osnovnykh lesoobrazuyushchikh porod sredney Sibiri // Sibirskiy lesnoy zhurnal. 2015. № 6. S. 17–30. DOI 10.15372/SJFS 20150602.

26. Savinovskikh A. V., Artemov A. V., Buryndin V. G. Vliyaniye modifikatorov na fiziko-mekhanicheskiye svoystva drevesnykh plastikov bez dobavleniya svyazuyushchikh // Vestnik Moskovskogo gosudar-stvennogo universiteta lesa – Lesnoy vestnik. 2016. T. 20. № 3. S. 55–59.

27. Primeneniye metodov termogravimetricheskikh issledovaniy i lazernoy difraktsii dlya analiza rezul'tatov

mekhanoaktivatsii tekhnicheskogo gidroliznogo lignina / A. V. Aleksandrov, T. N. Aleksandrova, A. V. Afanasyova, A. P. Rudenko // Khvoynyye boreal'noy zony. 2018. T. 36, № 4. S. 375–381.

28. Yuan, Qi & Liu, Shan & Ma, Ming-Guo & Ji, Xing-Xiang & Choi, Sun-Eun & Chuanling, Si. (2021). The Kinetics Studies on Hydrolysis of Hemicellulose. *Frontiers in Chemistry*. 9. 10.3389/fchem.2021.781291.

29. Khrapkovskiy G. M., Shamov A. G. Vliyaniye molekulyarnoy struktury na energiyu aktivatsii termicheskogo raspada nitratov tsellyulozy // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. T. 15. № 4. S. 23–27.

30. Mar'yandyshev P. A., Chernov A. A., Lyubov V. K. Termogravimetricheskoye i kineticheskoye issledovaniye torfa i gidroliznogo lignina // Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya. 2014. № 12. S. 20–27.

© Артёмов А. В., Бурындин В. Г.,
Ершова А. С., Савиновских А. В., 2022

Поступила в редакцию 10.07.2022
Принята к печати 10.11.2022