

Электронный архив УГЛТУ



ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЗНОГО СЫРЬЯ



ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЗНОГО СЫРЬЯ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»
(УГЛТУ)

**ПОЛУЧЕНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ВТОРИЧНОГО
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ**

Монография

Под общей редакцией
В. В. Глухих

Екатеринбург
2022

УДК 678.5
ББК 24.7
П53

Рецензенты:

А. И. Матерн, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»;

Д. П. Трошин, канд. техн. наук, руководитель научно-технического центра ПАО «Уралхимпласт»

Авторы: В. Г. Бурындин, А. В. Вураско, В. В. Глухих, М. А. Агеев,
А. В. Артёмов, П. С. Кривоногов, А. В. Савиновских, А. Е. Шкуро

П53

Получение полимерных материалов из вторичного лигноцеллюлозного сырья: монография / под общ. ред. В. В. Глухих ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2022. – 187 с.

ISBN 978-5-94984-825-8

В монографии рассматриваются результаты научных исследований по получению полимерных материалов из вторичного различного лигноцеллюлозного сырья. Монография состоит из трёх частей. В первой части обобщены материалы исследований по получению и свойствам полимерных композиционных материалов с фазой полимеризационных полимеров и триацетата целлюлозы и фазой лигноцеллюлозных наполнителей, представляющих собой различные природные и промышленные отходы. Во второй части приведены данные об используемом сырье для производства пластиков без добавления синтетических связующих веществ и изложены основные положения формирования структуры и свойств данных пластиков. В третьей части представлен анализ данных по получению из макулатуры различных марок натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, её свойствам и областям применения.

Работа относится к прикладным научным исследованиям и может быть полезна специалистам в области полимерных материалов и продуктов, получаемых на основе синтетических и природных полимеров, природных, бытовых и промышленных лигноцеллюлозных отходов, а также преподавателям и обучающимся высших учебных заведений по направлениям «Химическая технология» и «Техносферная безопасность».

Издается по решению редакционно-издательского совета Уральского государственного лесотехнического университета.

УДК 678.5
ББК 24.7

ISBN 978-5-94984-825-8

© ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 2022

Оглавление

Предисловие	5
Часть 1. Получение биоразлагаемых полимерных композиционных материалов из вторичного лигноцеллюлозного растительного сырья	7
Глава 1. Анализ результатов научных исследований по оценке влияния химического строения компонентов на свойства полимерных композитов с лигноцеллюлозными наполнителями	8
1.1. Влияние на скорость биоразложения и свойства КТПЛЦ физико-химического строения и состава полимерной фазы.....	10
1.2. Влияние на скорость биоразложения и свойства КТПЛЦ содержания и химического строения лигнина и целлюлозы в наполнителях	13
1.3. Влияние на скорость биоразложения и свойства КТПЛЦ содержания и химического строения специальных добавок	16
Глава 2. Получение и свойства экокомпозитов с лигноцеллюлозными наполнителями	19
2.1. Композиты на основе вторичного полиэтилена с лигноцеллюлозными наполнителями	19
2.2. Композиты на основе вторичного полипропилена и древесных опилок.....	30
2.3. Композиты на основе поливинилхлорида с лигноцеллюлозными наполнителями	41
2.3.1. Влияние пластификаторов на свойства композитов на основе поливинилхлорида с лигноцеллюлозными наполнителями	40
2.3.2. Влияние состава компонентов на скорость биоразложения и свойства композитов с ПВХ и измельчённым сеном луговых трав	49
2.3.3. Влияние состава компонентов на скорость биоразложения и свойства композитов с ПВХ и измельчённой биомассой листьев	55
Глава 3. Получение и свойства биокомпозитов на основе ацетатов целлюлозы.....	59
Библиографический список	72

Часть 2. Пластики без связующих веществ на основе лигноцеллюлозного растительного сырья	78
Глава 1. Лигноцеллюлозное растительное сырьё пластиков без связующих	82
1.1. Растительное сырьё древесного и недревесного происхождения	82
1.2. Древесное сырьё	84
1.3. Недревесное растительное сырьё.....	93
Глава 2. Закономерности образования пластиков без связующих в герметичных пресс-формах	98
2.1. Предварительная обработка древесного сырья	98
2.2. Кинетика образования ПБС на основе древесного сырья.....	101
2.3. Закономерности образования ПБС на основе шелухи пшеницы.....	105
Глава 3. Модификация сырья пластиков без связующих	108
3.1. Химическая модификация низкомолекулярными веществами.....	109
3.2. Использование катализаторов типа полиоксометаллатов.....	119
3.3. Комплексное использование модификаторов.....	122
Глава 4. Биостойкость и биоразлагаемый потенциал пластиков без связующих	125
4.1. Оценка биоразлагаемости ПБС	125
4.2. Биостойкость ПБС при использовании гидрофобизаторов	130
4.3. Биостойкость ПБС при использовании антисептиков	133
Библиографический список	143
Часть 3. Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из макулатуры различных марок	150
3.1. Общие сведения о карбоксиметилловых эфирах целлюлозы.....	150
3.2. Виды сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы	153
3.3. Свойства и применение Na-КМЦ.....	154
3.4. Макулатура как источник целлюлозы для карбоксиметилирования.....	157
Библиографический список	176
Заключение	186

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из глобальных экологических проблем является рациональное использование природных ресурсов, в том числе растительных, содержащих в своём составе в большом количестве природные полимеры целлюлозу и лигнин.

В настоящее время в связи с истощением запасов нефти и природного газа, разработкой и реализацией государственных федеральных программ, направленных на сохранение лесных ресурсов, актуальными становятся вопросы рационального использования и продуктов их переработки и потребления.

Из-за несовершенства систем сбора указанных отходов их большое количество попадает на свалки, что делает отходы растительного сырья и продуктов его переработки и потребления непригодными для вторичной переработки по принципу рециклинга. В этом случае основными способами утилизации этих отходов является их сжигание либо захоронение, что увеличивает выбросы углекислого газа в атмосферу либо приводит к загрязнению поверхностных вод и окружающего воздуха опасными продуктами разложения органического происхождения (газы, бактерии, микроорганизмы и пр.).

Законодательством Российской Федерации установлен список товаров, которые после утраты ими потребительских свойств должны быть утилизированы [1]. Производители товаров должны самостоятельно обеспечивать утилизацию данных отходов в установленном правительством РФ порядке. В противном случае им придется уплачивать экологический сбор.

Во многих странах в целях реализации рационального использования природных ресурсов активно проводятся научные исследования по вовлечению лигноцеллюлозных отходов в производство различных материалов. Эти исследования направлены на разработку теоретических положений и технологических решений по созданию и применению новых полимерных и других производных материалов на основе техногенных отходов растительного сырья.

В монографии приведены научные сведения о состоянии и перспективах получения материалов различного назначения на основе вторичного лигноцеллюлозного растительного сырья, образующегося при выращивании и переработке древесины, растений сельского и садово-паркового хозяйств.

ЧАСТЬ 1

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Известно, что материалы на основе возобновляемого растительного сырья древесного и недревесного происхождения [2, 3] обладают высокой экологичностью и высоким потенциалом биоразложения. Они относятся к биоразлагаемым материалам, не содержат компонентов, потенциально вредных для окружающей среды, и подвергаются деструкции под действием солнечного света (УФ-излучения), влаги, температуры и микробно-ферментативным путем [4]. Однако такие материалы во многих случаях уступают по прочностным показателям, стойкости к внешней среде и эксплуатационной долговечности композитам и изделиям из синтетических полимеров, получаемых на основе нефти и природных газов.

Вопросам изучения скорости биоразложения полимеров и материалов на их основе посвящено большое количество публикаций. Эти вопросы касаются достижения двух противоположных целевых значений степени биоразложения полимерных материалов. Для ряда полимерных материалов (волокон, тканей, искусственных кож) требуется повышенная биостойкость (минимальная скорость биоразложения) с возможностью их повторного использования, а для неиспользуемых полимерных отходов, наоборот, минимальная биостойкость (максимальная скорость биоразложения). Для многих материалов необходимо заданное время биостойкости при их эксплуатации с сохранением физико-механических свойств при воздействии микроорганизмов, влаги, УФ-излучения, температуры.

В связи с расширением требований законодательства многих стран к биоразлагаемости полимерных отходов увеличивается число исследований по определению закономерностей влияния химического строения и состава компонентов полимерных материалов на их биостойкость.

Несомненно, что материалы на основе природных полимеров обладают более высоким потенциалом к биоразложению по сравнению с синтетическими полимерами. Но скорость их биоразложения зависит не только от химического строения полимера, но и от химического строения добавок [5, 6].

Продолжаются исследования возможности повышения разлагаемости материалов на основе синтетических полимеров. В этих исследованиях установлено влияния различных факторов на придание полиолефинам

биоразлагаемых свойств, к числу которых относится химическое строение мономерных звеньев и разветвленность макромолекулярной цепи полимеров [7]. Приведём более подробный анализ результатов этих исследований.

Глава 1. Анализ результатов научных исследований по оценке влияния химического строения компонентов на свойства полимерных композитов с лигноцеллюлозными наполнителями

До сегодняшнего времени в научной литературе нет единой терминологии в названиях полимерных композиционных материалов (далее – композиты), полученных из быстро возобновляемого в природе сырья. Такие композиты наиболее часто называют биокомпозитами, зелёными композитами, биопластиками. Композиционные материалы, полученные из переработанных синтетических полимеров с наполнителями растительного происхождения, стали называть экоккомпозитами [8].

Композиционные полимерные материалы с лигноцеллюлозными наполнителями (далее – КПМЛЦ) представляют собой огромную по объёму применения группу материалов, в которую входят композиты с органической и неорганической фазой связующего. Большое и разнообразное практическое применение находят КПМЛЦ со связующими на основе термопластичных полимеров. Композиты с термопластичной полимерной фазой и лигноцеллюлозными наполнителями (далее – КТПЛЦ) применяются в значительных объёмах в строительстве, автомобильной промышленности, производстве мебели и конструкционных материалов. Результаты выполненных научных исследований КТПЛЦ, практический опыт их получения и применения по состоянию на 2016 г. представлен в восьми томах *Handbook of Composites from Renewable Materials* (2017, John Wiley & Sons, Inc.).

По данным научных материалов, опубликованных в 2017–2021 гг., прогнозируется [9–11], что будет расти коммерческий интерес к производству материалов и изделий из КТПЛЦ для применения их в медицине, водоочистке, теплоэнергетике, упаковке, аэрокосмической промышленности, автомобильных конструкционных деталях, строительных материалах, мебели, подъездных путях. При этом существует и экологический интерес, так как для производства КТПЛЦ могут быть использованы отходы термопластичных полимеров (полиэтилена, полипропилена и др.). Кроме этого, изделия из КТПЛЦ после эксплуатации могут повторно перерабатываться.

Химическим наукам принадлежит большая роль в переработке различных отходов, в том числе не только полимерных материалов [12], но и остатков биомассы леса [13] и сельского хозяйства [14], за счет их применения для производства востребованной товарной продукции из КТПЛЦ.

До настоящего времени приоритетной целью научных исследований в получении КТПЛЦ и изделий, полученных на их основе, пока является изучение влияния на их физико-механические и эксплуатационные свойства морфологических, физических и химических параметров компонентов. Изучение влияния химического состава компонентов КТПЛЦ на скорость их биоразложения пока не имеет системного характера и трудно поддается метаанализу, так как в исследованиях применяется очень большое разнообразие методик её оценки.

В зависимости от области применения КТПЛЦ существуют противоположные требования к скорости их биоразложения. Так, например, для применения в строительстве материалы и изделия, непосредственно контактирующие с грунтом, водой, микроорганизмами, солнечным светом, должны иметь минимальную скорость биоразложения. Биостойкие изделия необходимы также и в медицине. Материалы и изделия для одноразовой упаковки должны обладать определенным потенциалом биоразложения и иметь заданную скорость биоразложения в грунте, воде, компостной среде. В настоящее время в связи с ужесточением в ряде стран требований к экологической безопасности отходов потребления возникает потребность в изделиях из КТПЛЦ с заданным соотношением скорости их биоразложения и динамикой изменения показателей физико-механических свойств.

В связи с принятием во многих странах законодательных актов, запрещающих производство бионеразлагаемых полимерных материалов с целью снижения объемов перерабатываемых пластиковых отходов, научные исследования по получению биоразлагаемых КТПЛЦ продолжают активно развиваться. Активность в проведении научных исследований по получению и исследованию биостойких КТПЛЦ невысокая. Возможно, это связано с тем, что среди потребителей существует ошибочное мнение [9, 10], что КТПЛЦ с полимерной матрицей на основе синтетических полимеров (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и др.) обладают очень высокой биостойкостью, сопоставимой с биостойкостью этих полимеров без лигноцеллюлозного наполнителя. Это мнение часто формируется по результатам лабораторных экспресс-тестов. Как отмечал А. А. Клёсов [15], стандартные тесты ASTM, проводимые на сопротивление воздействию микроорганизмов, обычно показывают, что КТПЛЦ имеют отличные свойства в части сопротивления воздействию микроорганизмов. Однако, по его мнению, не всегда

наблюдается хорошая корреляция между результатами стандартных ускоренных лабораторных испытаний и воздействием естественной окружающей среды.

В последних исследованиях [16–19] подтверждена возможность биоразложения материалов из КТПЛЦ. Биодеградация КТПЛЦ происходит в первую очередь за счет действия различных гниющих и плесневых грибов, водорослей и термитов на лигноцеллюлозные наполнители (далее – ЛЦН) в композите.

Факторы, влияющие на скорость биоразложения изделий из КТПЛЦ, отмечены в книге А. А. Клёсова [15]. По мнению автора этой книги и результатов многих последних исследований [18, 19], содержание (поглощение) влаги является одним из ключевых параметров роста микроорганизмов в материалах из КТПЛЦ. При этом существует тесная корреляция между общим содержанием влаги в КТПЛЦ и его чувствительностью к микробному разложению.

Как отмечают авторы многих последних исследований, помимо содержания влаги, на физико-механические свойства и скорость биоразложения изделий из КТПЛЦ под воздействием различных микроорганизмов существенно влияют также следующие физико-химические параметры композитов:

- физико-химическое строение и состав полимерной фазы;
- содержание и химическое строение лигнина и целлюлозы в наполнителях;
- содержание и химическое строение специальных добавок (биоцидов, пластификаторов и др.).

1.1. Влияние на скорость биоразложения и свойства КТПЛЦ физико-химического строения и состава полимерной фазы

До настоящего времени в публикациях в названиях полимеров довольно часто используются термины, не соответствующие их химическому строению. Так, например, полимер, синтезированный по реакциям полимеризации этилена, полученного микробиологическим способом, называют биополиэтиленом и относят его к группе биополимеров. Аналогично фигурирует название микробиологическая целлюлоза. В данной статье мы используем названия полимеров, соответствующие их химическому строению, а не происхождению мономеров для их синтеза. Природными полимерами называем полимеры, извлекаемые из природного сырья, а синтетическими – полимеры, полученные при их синтезе в промышленных условиях из мономеров. Можно согласиться с термином «биополимеры», считая, что этот термин объединяет природные

полимеры и синтетические полимеры аналогичного химического строения, полученные из мономеров природного происхождения.

В обзоре [20] на основании многих результатов исследований предлагается разделение биоразлагаемых полимеров на три группы: немодифицированные биополимеры, структурно модифицированные биополимеры и химически модифицированные биополимеры. Авторами обзора делается вывод, что структурная модификация биополимера практически не влияет на его биоразложение в грунте, а химически модифицированные биополимеры могут быть подвержены разным механизмам биодegradации и вследствие этого иметь различную её скорость. Биоразлагаемые пластики, изготовленные из биополимеров, во многих случаях сохраняют закономерности биоразложения в грунте, характерные для биополимеров. Такие выводы сделаны на примере термопластичного крахмала, ацетата целлюлозы и лигнина. Когда химическая структура полимера изменяется, как в случае ацетата целлюлозы, в биодegradации участвуют различные микроорганизмы и ферменты. На основе процесса биодegradации ацетата целлюлозы авторами обзора была предложена концептуальная модель, которую можно использовать в качестве отправной точки для прогнозирования биоразложения, скорости разложения других химически модифицированных биополимеров, используемых в качестве биопластиков. Авторы этого обзора отмечают, что целлюлоза, как и крахмал, являются полисахаридом глюкозы, но целлюлоза более стойкий к биоразложению материал, так как содержит более прочные β -гликозидные связи. На скорость биоразложения целлюлозы в грунте с исследованными организмами и ферментами влияет степень её кристалличности. Биодegradация аморфной целлюлозы происходит быстрее, чем биоразложение кристаллической целлюлозы. Ацетилирование целлюлозы замедляет степень её биодegradации, т. е. ацетильные группы обеспечивают защиту от микробной атаки. Скорость дegradации зависит от степени ацетилирования целлюлозы, распределения ацетильных групп вдоль целлюлозной цепи и её молекулярной массы. Цитируются результаты исследований, установившие отрицательную нелинейную зависимость скорости ферментативного разложения плёнок на основе целлюлозы от степени её ацетилирования.

В обзоре [21] обращается внимание на перспективу промышленного производства композитов с полимерной матрицей из смесей двух или более полимеров и предлагается за счёт этого альтернатива уменьшения затрат на промышленную продукцию. Такие смеси в различных комбинациях использовались для производства традиционных и биоразлагаемых пластиков для улучшения их некоторых механических свойств, регуляции жизненного цикла продукции и снижения производственных затрат. В настоящее время наиболее известной полимерной матрицей

для получения биоразлагаемых композитов является полилактид (PLA). В последнее десятилетие его доступность значительно выросла, а цены упали, что делает его конкурентоспособным материалом. Процесс биодеградации PLA достаточно хорошо исследован не только в тестах, но и в практических условиях. Основные ограничения, препятствующие использованию чистого PLA, – это его хрупкость и жёсткость. Однако эту проблему можно решить, смешав PLA с другими полимерами, полученными на основе биоресурсов, включая термопластичный крахмал (TPS), полигидроксibuтиратвалерат (ПГБВ), что позволяет применять композиты с полимерной матрицей из этих смесей практически в любых условиях. Пример PLA, который все чаще используется в коммерческих решениях, демонстрирует необходимость продолжения широкомасштабных исследований по применению его смесей с другими полимерами, например полигидроксиалканатами (PHB), полибутиленсукцинатом (PBS), модифицированным крахмалом, модифицированным полиэтилентерефталатом (ПЭТФ). Биодеградация композитов с такими смесями в практических условиях еще недостаточно изучена. Отмечается, что для придания способности к биоразложению композитов можно применять для их получения синтетические полимеры, молекулы которых содержат фрагменты, ускоряющие биодеградацию, например фрагменты полиэфиров и полиэстерамидов, сополиэфиров на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот. К сожалению, в этой работе не приводится сопоставительная оценка влияния типа и количества вводимых в структуру синтетических полимеров функциональных групп на скорость биоразложения КТПЛЦ. Указывается, что методом создания биоразлагаемых полимерных материалов является получение композитов на основе природных полимеров: крахмала, целлюлозы, хитозана, белков. Но сопоставительная оценка влияния на скорость биоразложения приводится только для полимеров. Данные об эксплуатационных свойствах композитов при их биоразложении не указываются.

С учётом возможных перспектив промышленного производства изделий из КТПЛЦ научные исследования продолжают и по изучению свойств композитов с синтетическими бионеразлагаемыми полимерными матрицами, смесями биополимеров с синтетическими бионеразлагаемыми полимерами при химической модификации этих полимеров и добавок.

В обзоре [19] представлен детальный анализ влияния физико-химического строения и состава полимерной фазы, состоящей из некоторых синтетических полиолефинов и их смесей (полиэтилена, полипропилена и их смесей, сополимеров пропилена с этиленом, этилена с винилацетатом, этилена с октеном и их смесей), на биоразложение КТПЛЦ. В исследованных композитах в качестве наполнителя использовалась целлюлоза и древесная мука с содержанием от 0 до 30 %. В этой работе

проведён анализ влияния на биоразлагаемые свойства композитов следующих факторов:

- химического строения и конформации мономерных звеньев и разветвленности макромолекулярной цепи;

- химического состава сополимеров этилена с пропиленом, этилена с винилацетатом, этилена с октенном;

- регулярности распределения этиленовых звеньев в сополимерах с пропиленом;

- надмолекулярной структуры полимеров, включая степень кристалличности и ориентационный эффект;

- фазовой структуры полимерных смесей полиолефинов.

В результате анализа результатов, выполненных авторами исследований, делаются выводы о влиянии этих факторов на химические процессы разрыва макромолекул полимеров, на водопоглощение композитов и ассимиляцию ими микроорганизмов по следующим механизмам:

- химическому строению мономерных звеньев полимера;

- наличию в основной цепи полимера гидролизующихся функциональных групп;

- конформации и разветвленности основной макромолекулярной цепи;

- типу распределения мономерных звеньев в сополимере.

В данной работе не приводятся сведения о влиянии физико-химического строения и состава полимерной фазы в композитах на их эксплуатационные свойства и динамику изменения этих свойств при биоразложении.

Исследования биоразложения композитов с синтетическими и природными полимерами с оценкой их эксплуатационных свойств продолжаются. При этом разрабатываются методы получения новых композитов не только с вышеупомянутыми синтетическими, природными полимерами и их смесями, но и с другими. Но по результатам этих исследований невозможно сделать обобщающие выводы о влиянии физико-химического строения и состава полимерной фазы на скорость биоразложения КТПЛЦ, так как в исследованных композитах не было одинакового содержания и химического состава других компонентов (пластификаторов и других добавок).

1.2. Влияние на скорость биоразложения и свойства КТПЛЦ содержания и химического строения лигнина и целлюлозы в наполнителях

В большинстве натуральных лигноцеллюлозных наполнителей содержание в них, химический состав и структура веществ определяются их происхождением. Независимо от происхождения в этих наполнителях содержатся целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, экстрактивные и другие

вещества. Не вызывают сомнения выводы по результатам выполненных исследований о более высокой скорости биоразложения КТПЛЦ при уменьшении содержания лигнина в клеточных стенках лигноцеллюлозных наполнителей. Поэтому во многих исследованиях контролируется содержание целлюлозы и лигнина в ЛЦН. Появились новые данные о влиянии на свойства КТПЛЦ содержания клетчатки в наполнителе [8], которая, кроме целлюлозы и лигнина, может содержать и другие химические вещества.

В обзоре [9] приводятся результаты комплексного анализа влияния компонентов и их характеристик, многих других факторов на механические свойства и перспективы применения композитов с биополимерной матрицей. В качестве факторов, существенно влияющих на свойства таких композитов, указывается физико-химическое строение полимерной матрицы, наполнителей, пластификаторов и других компонентов биокompозитов. Важным аспектом для получения композитов с заданными свойствами является поиск оптимальных параметров их получения: гомогенное распределение компонентов в полимерной матрице, оптимальное количество наполнителя, оптимальное межфазное соединение компонентов. Механические свойства биокompозита можно регулировать выбором соответствующего биополимера. Межфазное соединение улучшается за счет адаптации функциональных групп компонентов к прочным соединениям методами их физических и химических модификаций.

В работе [22] приводятся данные о свойствах полностью целлюлозных композитов (далее – АСС) с целлюлозной полимерной матрицей и целлюлозными наполнителями. Плёнки из этих композитов обладают высокими физико-механическими свойствами, а также светопрозрачностью. Эти материалы с точки зрения их механических свойств лучше большинства коммерческих композитов с наноцеллюлозными наполнителями и другими полимерными матрицами из-за идеального связывания целлюлозного наполнителя с целлюлозной матрицей вследствие их идентичного химического состава. Эксперименты по захоронению композитов в почвы показали, что биоразлагаемость АСС лучше, чем у других биоразлагаемых полимеров, таких как полимолочная кислота. При этом биодеградация АСС протекает преимущественно в матричной фазе.

Лигнин авторы обзора [21] относят к аморфным полиэфирным гетерополимерам с группами ароматических спиртов. Лигнин считается более устойчивым полимером к гниению, чем крахмал и целлюлоза, из-за его сложной химической структуры. Скорость биодеградации лигнина в составе лигноцеллюлозных комплексов меньше, чем у свободного лигнина, получаемого в целлюлозно-бумажной промышленности. Многие физико-механические свойства композитов с полимерной матрицей лигнина, также, как и крахмала, уступают аналогичным свойствам композитов с целлюлозной матрицей.

В последнее время повысилась активность исследований влияния на скорость биоразложения и другие свойства КТПЛЦ в качестве наполнителей целлюлозы и лигнина, выделенных из растительного сырья, продуктов их функционализации, а также различных видов растительных отходов и их химической модификации различными химическими и физическими методами [8, 21, 23–28].

В обзоре [23] приводится анализ результатов исследований композитов с полиуретановой полимерной фазой и наполнителями, полученными функционализацией лигнина различными химическими соединениями. Отмечается, что некоторые наполнители из продуктов химической модификации лигнина приводят к значительному улучшению механических свойств полиуретановых композитов по сравнению с немодифицированным лигнином. Авторы обзора, несмотря на пока ещё лабораторный характер исследований и экономические и экологические проблемы получения химически модифицированного лигнина, полагают, что его использование в качестве наполнителя термопластичных полиуретанов имеет промышленную перспективу.

В обзоре [24] анализируются результаты исследований наночастиц лигнина и продуктов их химической модификации в качестве наполнителя различных термопластичных полимеров. При химической модификации нанолигнина по различным реакциям (этерификация, карбоксиметилирование, гидроксиметилирование, эпоксидирование, сульфирование, окисление) происходит образование новых функциональных групп (функционализация) в основном на поверхности наночастиц лигнина. По выводам авторов обзора, у функционализированного нанолигнина в составе композитов с различной полимерной фазой сохраняются антимикробные свойства, присущие обычному лигнину. Улучшение эксплуатационных свойств композитов с различной полимерной фазой зависит от вида и содержания функциональных групп в нанолигнине в зависимости от химического строения полимера. По мнению авторов обзора, нанолигнин является выдающимся материалом с многообещающим будущим в области нанокompозитов.

Авторы статьи [25] по результатам своих исследований композитов с полимерной фазой полимолочной кислоты и наполнителем на основе волокон целлюлозных отходов отмечают, что химическая модификация молочной кислотой наполнителя улучшает биоразлагаемость композита и его некоторые механические свойства.

В статье [26] с помощью различных методов анализа доказывалось химическое взаимодействие двух силанов с функциональными группами поверхности частиц лигноцеллюлозы и образование между ними химической связи. Авторы предполагают, что такая функционализация поверхности лигноцеллюлозы приводит к более прочным связям в композите между ЛЦН и полимерной матрицей сополимера этилена

и норборнена. Модификация силанами лигноцеллюлозы приводит к повышению термостойкости этих композитов, а влияние на модуль упругости композитов противоположное: N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан понижает этот показатель, а винилтриметоксисилан повышает. Авторы надеются получить в следующих исследованиях доказательства повышения гидрофобных свойств композитов с лигноцеллюлозными наполнителями с поверхностью, модифицированной силанами.

Авторы статьи [27] исследовали предварительную обработку порошка багассы ацетатом холина с целью возможного улучшения свойств полипропиленовых композитов. Полученные результаты показали положительный эффект такой функционализации наполнителя на показатели прочности при растяжении композита и уменьшение его пористости за счёт повышения совместимости полипропиленовой фазы с наполнителем, обработанным ацетатом холина.

В работе [28] было установлено влияние обработки осиновых опилок водорастворимым полиэлектролитным комплексом (ЛПЭК), состоящим из содового лигнина листовенных пород и полиэтиленimina, на свойства древесно-полимерного композита (далее – WPC) с переработанным полипропиленом. Обработка опилок наночастицами ЛПЭК увеличила содержание в них фиксированного азота и привела к незначительному улучшению механических свойств WPC и уменьшению их смачиваемости. Авторы объясняют выявленный эффект снижения способности WPC смачиваться водой результатом образования иминовых и амидных связей между свободными аминogруппами ЛПЭК и карбонильными и карбоксильными группами лигноцеллюлозного матрикса модифицированных опилок.

В целом можно считать, что результаты последних исследований не только подтвердили существенное влияние на свойства КТПЛЦ содержания в наполнителях целлюлозы и лигнина, но и перспективность регулирования этого влияния с помощью химической модификации лигноцеллюлозных наполнителей различными методами. Систематические исследования влияния на свойства КТПЛЦ содержания в лигноцеллюлозных наполнителях гемицеллюлоз и экстрактивных веществ пока ещё не проводятся.

1.3. Влияние на скорость биоразложения и свойства КТПЛЦ содержания и химического строения специальных добавок

Для производства изделий из КТПЛЦ применяются различные химические веществ в качестве добавок специального назначения. Для получения изделий с пониженной скоростью биоразложения в состав КТПЛЦ вводят биоциды (антисептики). В зависимости от технологий

изготовления изделий из КТПЛЦ в составе композита находятся пластификаторы, компагбилизаторы, лубриканты и другие добавки [8]. Несомненно, что некоторые из этих добавок могут оказывать своё влияние на химическое строение поверхностей полимерной фазы и фазы наполнителя в КТПЛЦ, процессы физико-химического взаимодействия между фазами и изменять структуру и свойства композитов.

С учётом огромного разнообразия параметров окружающей среды и микроорганизмов, приводящих к биодegradации КТПЛЦ, с целью уменьшения скорости биоразложения композитов (повышения их биостойкости) современные научные исследования продолжают в основном по поиску эффективных биоцидов для конкретных условий эксплуатации изделий из этих композиционных материалов. При этом поиск биоцидов ведётся среди неорганических соединений различных металлов, органических соединений разнообразного химического строения и происхождения, а также их смесей. Большой интерес для учёных представляют нанобиоциды [9].

На эффективность действия биоцидов влияет много факторов, в том числе химическое строение компонентов КТПЛЦ. В статье [16] показано, что для композитов с полиэтиленовой матрицей и лигноцеллюлозными наполнителями (мука из древесины и бамбука) на эффективность действия биоцидов влияет состав и химическое строение экстрактивных веществ наполнителей. В качестве биоцидов применялись 4,5-дихлор-2-окти-тиазолон, пиритион цинка и карбендазим. Экстрактивные вещества наполнителей в присутствии биоцидов оказывали положительное или отрицательное влияние на сопротивление к водорослевому и грибковому разложению КТПЛЦ.

Китайские учёные продолжили свои исследования [29] по оценке влияния на свойства КТПЛЦ добавок органомонтмориллонита (далее – ОММТ), синтезированного *in situ* путем обмена натриевых катионов монтмориллонита на дидецилдиметилхлорид аммония. Композиты получали горячим прессованием из смесей полипропилена (ПП), лигноцеллюлозной муки и ОММТ. Массовое соотношение лигноцеллюлозная мука: ПП составляло 1:1. Использовали лигноцеллюлозную муку трёх видов: мука из древесины тополя (WF), целлюлозная мука (CF) и лигниновая мука (LF). Результаты исследований показали, что ОММТ придавал КТПЛЦ с полипропиленовой матрицей и лигноцеллюлозной мукой противодействие грибам коричневой (*Gloeophyllum trabeum*) и белой (*Coriolus versicolor*) гнили. Потеря массы КТПЛЦ после воздействия гнилостных грибов в течение 12 недель составляла от 0 до 6 % в отличие от цельной древесины сосны и тополя (более 45 %). Стойкость КТПЛЦ к действию коричневой и белой гнили различалась и зависела от вида лигноцеллюлозного наполнителя.

В обзоре [29] проведена оценка состояния и перспектив получения антимикробных композиционных материалов для активной упаковки пищевых продуктов, которые содержат в своём составе антибактериальные наночастицы (металлы, оксиды металлов, мезопористый кремнезем и наноматериалы на основе графена) с биоразлагаемыми полимерами (желатин, альгинат, целлюлоза и хитозан).

В ряде публикаций приводится информация о влиянии пластификаторов на физико-механические свойства КТПЛЦ, но их нельзя обобщить из-за существенных различий состава и химической структуры других компонентов композитов.

Состояние и перспективы применения оксобиоразлагающих добавок для получения КТПЛЦ на основе синтетических полимеров с повышенной устойчивостью к действию УФ-излучения и микроорганизмов приведены в обзоре [30].

Не выявлены ещё общие закономерности влияния химического строения специальных добавок на скорость биоразложения КТПЛЦ.

Прогнозы производства КТПЛЦ с учётом их экологичности и экономической целесообразности представлены в обзорах [8, 31–35].

В целом можно отметить, что по результатам выполненных в последнее время исследований подтверждено и в некоторых случаях детализировано влияние химического состава компонентов полимерных композитов с лигноцеллюлозными наполнителями на многие эксплуатационных свойств изделий, получаемых из КТПЛЦ. Более детально изучено это влияние на физико-механические свойства КТПЛЦ и в меньшей степени – на скорость их биоразложения в различных средах. Пока в незначительном объёме проводятся исследования зависимости эффектов этого влияния при различных значениях технологических параметров и методов получения изделий из КТПЛЦ (экструзия, компрессионное прессование, литьё и др.).

Получение и применение композитов с термопластичной полимерной матрицей и лигноцеллюлозными наполнителями имеет большие экологические и экономические перспективы, так как для их производства могут быть использованы отходы биомассы леса, сельского хозяйства и полимеров, получаемых из нефтяного сырья. Технологии получения КТПЛЦ позволяют удовлетворять требования потребителей к скорости биоразложения и необходимого комплекса физико-механических свойств изделий из этих композитов [36]. Результаты исследований показывают, что на свойства КТПЛЦ большое влияние может оказывать не только физическое, но и химическое строение всех компонентов этих композитов. Изменение химических свойств полимеров, наполнителей, добавок специального назначения позволяет не только обеспечивать требуемые свойства изделий из КТПЛЦ, но и повлиять на экономичность их

промышленного производства. В настоящее время продолжают исследования по получению и применению изделий из КТПЛЦ не только с древесными отходами, но и с лигноцеллюлозными отходами сельского хозяйства (солома, шелуха семян злаковых культур, жмых), водорослями. Активизируются исследования получения полимерных композитов с применением малоиспользуемых лигноцеллюлозных отходов леса и парков (кора, листья, трава), пищевых отходов. Исследования влияния химического строения лигноцеллюлозных компонентов на свойства и технологии получения изделий из полимерных композитов, получаемых различными методами, находятся в начале развития.

Исходя из анализа мировых научных исследований, нами были проведены эксперименты по получению биоразлагаемых материалов как перспективных для практического применения и оценке эксплуатационных свойств материалов композитов с лигноцеллюлозными наполнителями с полимерной фазой первичных и вторичных термопластичных синтетических полимеров (экокомпозиты) и природных полимеров (биокомпозиты).

Глава 2. Получение и свойства экокомпозитов с лигноцеллюлозными наполнителями

2.1. Композиты на основе вторичного полиэтилена с лигноцеллюлозными наполнителями

Правительством Российской Федерации [37] установлен список отходов, в состав которых входят полезные компоненты и захоронение которых запрещается. Определён список товаров, которые после утраты ими потребительских свойств должны быть утилизированы. С 2019 г. в России запрещается захоронение изделий на основе полиэтилена (далее – ПЭ). В данный список попадают разнообразные изделия и на основе ПЭ: коробки, ящики, корзины, флаконы, мешки и сумки, бутылки, бутылки и др. Изделия на основе ПЭ обладают рядом уникальных свойств и широко применяются в народном хозяйстве. Объёмы производства ПЭ в России ежегодно увеличиваются.

Установлены ставки экологического сбора, уплачиваемого производителями, импортерами товаров, подлежащих утилизации после утраты потребительских свойств. Ставка экологического сбора составляет процент от себестоимости 1 т / 1 ед. товара (продукции) без учёта НДС. Так, например, для пластмассовых изделий данная ставка будет составлять 1,5 %. Производители и импортеры, попадающие под данный перечень, должны как вариант самостоятельно обеспечивать утилизацию данных

отходов в установленном правительством Российской Федерации порядке. В противном случае им придется уплачивать экологический сбор.

В связи с действующим законодательством Российской Федерации об отходах полимерных изделий особую важность приобретают поиск и создание биоразлагаемых материалов на основе ПЭ, в том числе с применением возобновляемых источников лигноцеллюлозного сырья. Это, в свою очередь, будет существенно способствовать сохранению ресурсной базы страны (сокращение потребления невозобновляемых природных ресурсов), утилизации отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности и в целом оздоровлению экологической обстановки окружающей среды в нашей стране.

Исследованиями, выполненными в Уральском государственном лесотехническом университете, была показана перспективность производства древесно-полимерных композитов с полимерной фазой вторичного ПЭ и различными древесными наполнителями (древесной мукой, древесным опилом, шлифовальной пылью, образующейся в производстве фанеры и древесностружечных плит). В связи с актуальностью получения экокомпозитов с использованием вторичного ПЭ эти исследования продолжаются.

По потенциалу биоразложения в грунте изделия из древесно-полимерных композитов (ДПКт) с полиэтиленовой полимерной фазой могут быть низко и умеренно биоразлагаемым полимерным материалом.

Нами были получены и оценены свойства композитов с использованием вторичного ПЭ и отходов сельского хозяйства (шелухи пшеницы, овса и др.) со специальными добавками, могущими влиять на биодеградацию экокомпозитов.

Композиты на основе смеси первичного и вторичного полиэтилена низкой плотности, шелухи пшеницы и оксо-, фотодеграданта были получены по плану Бокса – Уилсона.

В качестве полимерных компонентов композитов были использованы первичный полиэтилен низкой плотности (далее – первичный полиэтилен, пПЭНП) марки 153-03-003 (производитель ОАО «Казаньоргсинтез») и измельчённые отходы полиэтиленовой плёнки сельскохозяйственного назначения толщиной 150 мкм (далее – вторичный полиэтилен, вПЭ). Перед использованием в качестве наполнителя шелуха пшеницы подвергалась измельчению и фракционированию. Для приготовления композитов отбиралась фракция частиц с максимальным размером не более 0,7 мм (далее – мука шелухи пшеницы).

Смазывающими веществами служили стеариновая кислота марки Т-32, соответствующая требованиям ГОСТ 6484-96 (далее – Т-32), и окисленный полиэтиленовый воск (производитель ООО «Русхим-Нефть»).

В качестве добавки, возможно, влияющей на биоразложение композитов, был использован суперконцентрат TD-1TM DCP-128 производства фирмы «ЭкоСэйф» (лицензия канадской компании EPI Environmental Technologies Inc. (EPI Group)) в форме гранул светло-розового цвета размером 2–3 мм с насыпной плотностью $0,80 (\pm 0,05) \text{ г/см}^3$ (далее – активирующая добавка). Данная добавка используется для производства биоразлагаемой полиэтиленовой упаковки толщиной 15–75 мкм с рекомендуемой дозировкой 2 мас. %.

При эксперименте поддерживалась постоянная массовая доля следующих компонентов:

- первичный полиэтилен – 49,5 %;
- стеариновая кислота – 0,75 %;
- окисленный полиэтиленовый воск (далее – воск) – 0,75 %;
- активирующая добавка – 2 %.

Варьируемыми факторами (Z_i) в эксперименте являлись доли следующих компонентов композитов:

- мука шелухи пшеницы (Z_1);
- вторичный полиэтилен (Z_2).

Область изменения входных факторов представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Диапазон изменения варьируемых факторов в эксперименте

Доля компонентов композитов	Z_i	Факторная область	
		Минимальное значение ($x_i = -1$)	Максимальное значение ($x_i = +1$)
Массовая доля муки шелухи пшеницы, %	Z_1	20	40
Массовая доля вторичного полиэтилена, %	Z_2	0	30

Матрица планирования эксперимента с кодированными и натуральными значениями изменяемых факторов по плану Бокса – Уилсона представлена в табл. 1.2.

За выходные параметры были взяты следующие свойства (Y_j) образцов дисков (далее – образцы), полученных горячим прессованием из приготовленных композиций:

- Y_1 – твёрдость по Бринеллю, МПа;
- Y_2 – контактный модуль упругости, МПа;
- Y_3 – прочность при изгибе, МПа;
- Y_4 – ударная вязкость, кДж/м²;
- Y_5 – ударная вязкость с надрезом, кДж/м²;

Y_6 – предел прочности при растяжении, МПа;
 Y_7 – относительное удлинение при разрыве, %;
 Y_8 – водопоглощение за 30 сут, мас. %.

Таблица 1.2

Матрица планирования эксперимента с кодированными
и натуральными значениями варьируемых факторов

Номер опыта (образца композита)	Кодированные значения входных факторов		Натуральные значения факторов	
	x_1	x_2	Мука шелухи пшеницы Z_1 , %	Вторичный полиэтилен Z_2 , %
1	1	-1	37	10
2	1	1	37	20
3	-1	-1	23	10
4	-1	1	23	20
5	0	1,475	30	30
6	0	-1,475	30	0
7	1,475	0	40	15
8	-1,475	0	20	15
9	0	0	30	15

Массовая рецептура композиций для каждого опыта плана эксперимента приведена в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Полная матрица планирования эксперимента
с натуральными значениями всех факторов

Номер опыта	Масса компонента в смеси, г					
	пПЭНП	ВПЭ	Мука шелухи пшеницы	Стеариновая кислота	Воск	Активирующая добавка
1	99	20	74	1,5	1,5	4
2	79	40	74	1,5	1,5	4
3	127	20	46	1,5	1,5	4
4	107	40	46	1,5	1,5	4
5	73	60	60	1,5	1,5	4
6	133	0	60	1,5	1,5	4
7	83	30	80	1,5	1,5	4
8	123	30	40	1,5	1,5	4
9	103	30	60	1,5	1,5	4

Средние арифметические значения физико-механических показателей образцов представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4
Средние значения физико-механических свойств образцов

Свойство	Номер образца композита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Y_1 , МПа	29,8	30,7	29,7	30,5	30,4	30,2	31,4	30,2	29,8
Y_2 , МПа	323	335	320	332	330	327	344	327	322
Y_3 , МПа	16	10	20	14	12	24	16	14	19
Y_4 , кДж/м ²	5,3	5,5	7,3	6,5	5,2	8,6	6,3	5,7	7,5
Y_5 , кДж/м ²	2,9	4,3	5,9	6,1	4,4	4,8	5,5	5,2	6,8
Y_6 , МПа	3	6	10	6	7	11	10	11	11
Y_7 , %	7	11	10	6	8	7	4	5	4
Y_8 , мас. %	14,8	18,9	12,0	12,7	16,8	11,7	14,6	9,0	12,6

Для получения экспериментально-статистических моделей изменения свойств изделий в зависимости от величин варьируемых факторов был проведен регрессионный анализ с вероятностной оценкой 0,95.

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

$$Y_j = b_0 + b_1Z_1 + b_2Z_2 + b_3Z_1Z_2 + b_4Z_1^2 + b_5Z_2^2$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения регрессии;

Z_1, Z_2 – натуральные значения входных факторов.

В результате регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии и коэффициенты множественной корреляции:

$$Y_1 = 38,66317 - 0,60453Z_1 - 0,08177Z_2 + 0,01049Z_1^2 + 0,002708Z_2^2 + 0,000714Z_1Z_2 \quad (R = 0,808);$$

$$Y_2 = 438,2563 - 7,96583Z_1 - 1,01415Z_2 + 0,139022Z_1^2 + 0,035082Z_2^2 + 0,008571Z_1Z_2 \quad (R = 0,809);$$

$$Y_3 = 1,03625 + 1,727725Z_1 - 0,61485Z_2 - 0,0314Z_1^2 + 0,000616Z_2^2 + 0,005Z_1Z_2 \quad (R = 0,925);$$

$$Y_4 = 0,585101 + 0,660403Z_1 - 0,27936Z_2 - 0,01342Z_1^2 - 0,0011Z_2^2 + 0,007143Z_1Z_2 \quad (R = 0,851);$$

$$Y_5 = 0,266057 + 0,483907Z_1 - 0,04954Z_2 - 0,0115Z_1^2 - 0,0068Z_2^2 + 0,008571Z_1Z_2 \quad (R = 0,651);$$

$$Y_6 = 43,56224 - 1,28982Z_1 - 1,74395Z_2 + 0,006247Z_1^2 + 0,003751Z_2^2 + 0,050714Z_1Z_2 \quad (R = 0,655);$$

$$Y_7 = 23,64638 - 0,32558Z_1 - 1,67531Z_2 - 0,00715Z_1^2 + 0,004943Z_2^2 + 0,052143Z_1Z_2 \quad (R = 0,609);$$

$$Y_8 = 0,737537 + 0,797165Z_1 - 0,57698Z_2 - 0,01435Z_1^2 + 0,001038Z_2^2 + 0,024286Z_1Z_2 \quad (R = 0,928).$$

По полученным уравнениям регрессии были построены поверхности отклика изученных свойств (рис. 1.1–1.4).

У всех композиций, имеющих в составе вторичный полиэтилен, твердость снижается на 2–3 МПа (см. рис. 1.1).

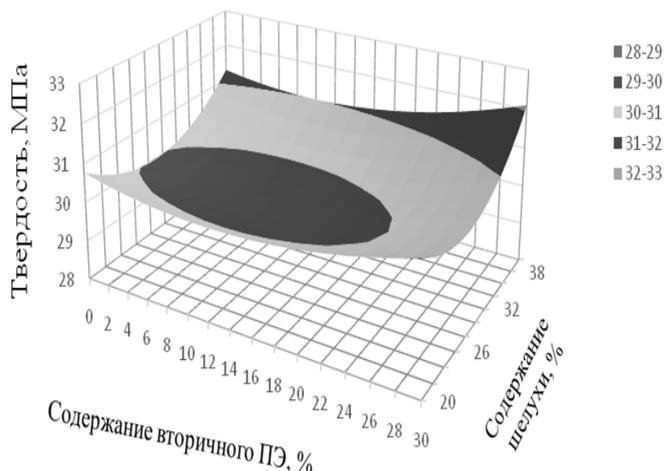


Рис. 1.1. Зависимость показателя твердости по Бринеллю композита от содержания в нём муки шелухи пшеницы и вторичного ПЭ

Аналогичные изменения наблюдаются и у показателя модуля упругости. Максимальные величины в 350–360 МПа проявились у композиций, содержащих только максимальные или минимальные количества вторичного полиэтилена и муки шелухи пшеницы. В композициях промежуточного состава наблюдается разрыхление материала и снижение модуля упругости на 30–40 МПа (см. рис. 1.2).

Прочность композита при изгибе закономерно и сильно (на 15 МПа) снижается с увеличением содержания в композиции вторичного ПЭ. Это можно объяснить тем, что вторичный ПЭ имеет частично сшитую жесткую, негибкую структуру. Содержание муки шелухи пшеницы слабо влияет на прочность композита при изгибе (см. рис. 1.3).

С увеличением содержания муки шелухи пшеницы более 20 мас. % водопоглощение композита значительно растет с повышением доли

вторичного полиэтилена (см. рис. 1.4). Следовательно, растёт и потенциал биоразложения экокомпозитов в грунте при сохранении ими высоких прочностных свойств.

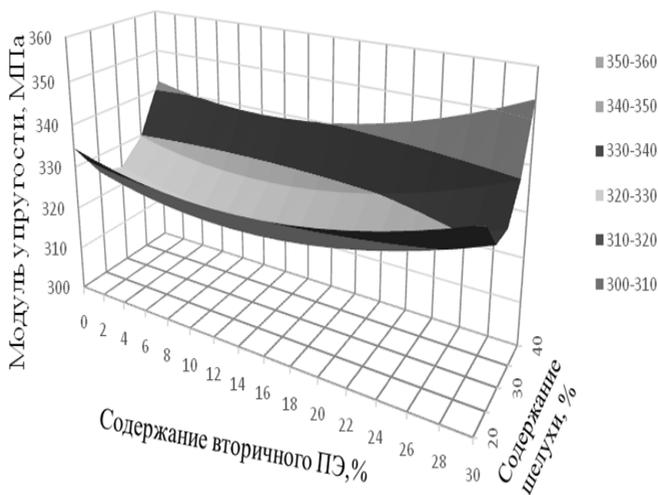


Рис. 1.2. Зависимость модуля упругости композита от содержания в нём шелухи пшеницы и вторичного ПЭ

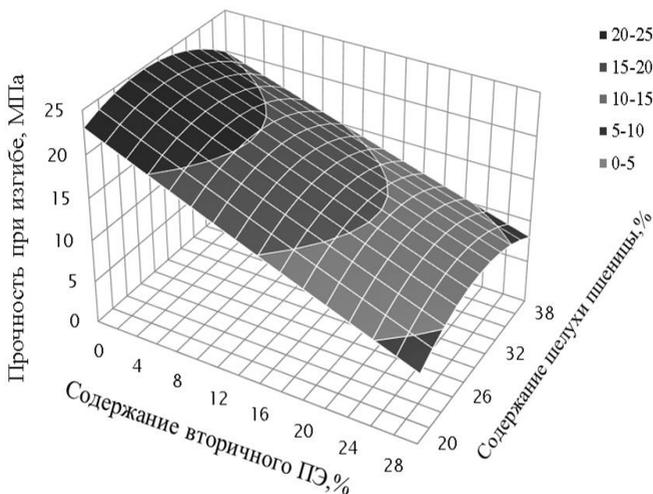


Рис. 1.3. Зависимость показателя прочности при изгибе композита от содержания в нём шелухи пшеницы и вторичного ПЭ

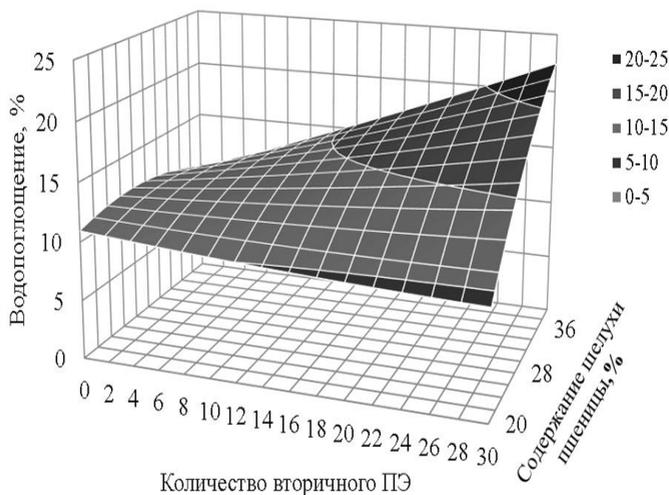


Рис. 1.4. Зависимость показателя водопоглощения композита от содержания в нём муки шелухи пшеницы и вторичного ПЭ

По полученным уравнениям регрессии с помощью программы Microsoft Excel для экоккомпозитов на основе вторичного ПЭ и шелухи пшеницы была подобрана наиболее рациональная рецептура при максимальном значении целевой функции (водопоглощение за 30 сут).

При поиске оптимума были введены ограничения на ненулевые значения всех прочностных показателей композитов.

В результате был определен следующий рациональный состав (мас. %) экоккомпозитов:

- первичный полиэтилен – 29,8;
- вторичный полиэтилен – 30;
- мука шелухи пшеницы – 37;
- активатор биоразложения – 2,
- стеариновая кислота – 0,75;
- окисленный полиэтиленовый воск – 0,75.

При данных соотношениях компонентов в составе композита расчетное значение водопоглощения материала после 30 сут выдержки в воде составляет 21 %, что было подтверждено на практике.

Аналогичные эксперименты для получения экоккомпозитов были выполнены со вторичным полиэтиленом с использованием в качестве наполнителя муки шелухи овса. В этих экспериментах доля смазывающих веществ в композициях (стеариновая кислота и окисленный полиэтиленовый воск) была по 0,75 мас. %. Результаты поиска оптимальных

рецептур компонентов экоккомполитов (для сравнения и с наполнителем древесной мукой марки М-180) приведены в табл. 1.5.

Для исследования влияния активирующей добавки на свойства экоккомполитов с аграрными отходами было проведено УФ-облучение полученных горячим прессованием образцов композитов в течение 100 ч.

Таблица 1.5

Оптимальные композиции для получения ДПКт на основе аграрных отходов и активатора биоразложения

Условное название композита	Доля компонентов в композите, мас. %				
	Первичный полиэтилен	Вторичный полиэтилен	Мука шелухи пшеницы	Мука шелухи овса	Активатор биоразложения
С первичным ПЭ и древесной мукой	50,0	–	–	–	–
С первичным ПЭ и шелухой пшеницы	35,8	–	60	–	2,7
Со вторичным ПЭ и шелухой пшеницы	29,8	30	37	–	2
Со вторичным ПЭ и шелухой овса	61,5	10	–	25	2

После УФ-облучения композитов были определены их физико-механические свойства: твердость по Бринеллю и водопоглощение за 1, 3, 7 и 14 сут.

Сравнение свойств образцов композита на основе первичного полиэтилена и муки шелухи пшеницы (доля в композите 60 мас. %) до и после УФ-облучения при содержании активирующей добавки 1,5 мас. % представлено на рис. 1.5.

Из рис. 1.5 видно, что свойства композита после УФ-облучения имеют наибольшие показатели по сравнению с таковыми у образцов, не прошедших УФ-обработку.

Для образцов экоккомполитов на основе вторичного полиэтилена и муки шелухи пшеницы после УФ-обработки водопоглощение композитов становится ниже, чем у не подверженных УФ-обработке, на 4–5 %. Кроме этого, темп роста водопоглощения уменьшился: у необработанных образцов водопоглощение в 10 % достигается уже в первые двое суток.

УФ-обработанные образцы поглощают около 8–10 % после 5–7 сут выдержки.

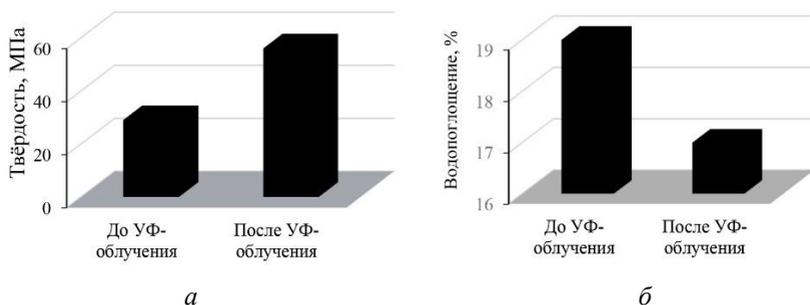


Рис. 1.5. Зависимость изменения твердости по Бринеллю (а) и водопоглощения (б) композита на основе первичного полиэтилена и муки шелухи пшеницы до и после УФ-облучения

Возможно, под действием активирующей добавки, содержащей гидроксид кобальта [38], протекают не столько реакции деструкции полиэтилена, сколько реакции дальнейшего его сшивания и взаимодействия химических компонентов шелухи пшеницы между собой и с полиэтиленом с образованием трехмерных соединений. Также в полисахаридах снижается доля свободных гидрофильных групп (ОН-групп) и водопоглощение снижается.

Аналогичная тенденция изменения твердости и водопоглощения (рис. 1.6) наблюдалась и у образцов композитов на основе вторичного полиэтилена и шелухи овса.

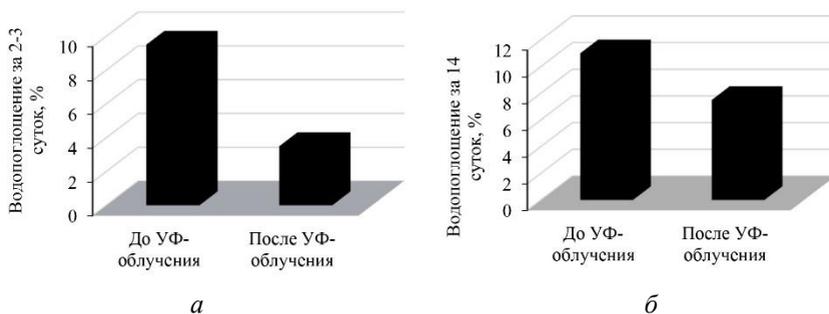


Рис. 1.6. Зависимость изменения водопоглощения композита с вторичным полиэтиленом (5 мас. %) и шелухой овса (25 мас. %) до и после УФ-обработки: а – за 2–3 сут; б – за 14 сут

Сравнительная характеристика физико-механических свойств композитов на основе различных наполнителей и полиэтилена представлена в табл. 1.6.

Анализ полученных результатов экспериментов показал неоднородность зависимостей физико-механических свойств композитов от содержания в них шелухи пшеницы и овса.

Очевидно, что композит на основе шелухи овса и вторичного полиэтилена уступает образцам композита на основе первичного полиэтилена по всем определённым физико-механическим показателям. Кроме того, при сравнении прочностных показателей образцов экокомпозитов на основе вторичного полиэтилена образцы с шелухой овса уступают образцам с шелухой пшеницы.

Таблица 1.6

Физико-механические показатели образцов ДПКт
на основе различных наполнителей и полиэтилена

Свойства композитов	Композиты на основе			
	первичного полиэтилена и древесной муки (60 мас. %)	первичного полиэтилена и шелухи пшеницы (35 мас. %)	вторичного полиэтилена и шелухи пшеницы (37 мас. %)	вторичного полиэтилена и шелухи овса (30 мас. %)
Y_1 , МПа	65,0	29,9	29,8	28,5
Y_2 , МПа	785	323	322	321
Y_3 , МПа	23,3	20,5	16,4	11,9
Y_4 , кДж/м ²	4,8	5,8	5,3	6,5
Y_5 , кДж/м ²	4,2	5,0	2,9	6,4
Y_6 , МПа	11,9	10,5	3,3	7,0
Y_7 , %	-	2,0	7,5	0,8
Водопоглощение за 24 ч, %	5,6	3,3	–	4,7
Y_8 , %	15,5	9,2	14,8	16,4

Сравнение свойств композитов на основе различных полимерных связующих и наполнителей до и после УФ-облучения, показавшие наибольшие показатели по водопоглощению, приведены в табл. 1.7.

Установлено, что после УФ-обработки по сравнению с композитом с первичным полиэтиленом и древесной мукой экокомпозиты со вторичным полиэтиленом, шелухой пшеницы и овса имеют более высокие показатели твёрдости по Бринеллю и более низкие показатели водопоглощения (особенно образцы на основе вторичного полиэтилена и шелухи овса).

Исходя из полученных результатов этих экспериментов, следует, что введение суперконцентрата TD-1TM DCP-128 в состав композитов с полиэтиленом и лигноцеллюлозными наполнителями при их УФ-облучении может давать противоположный эффект.

Таблица 1.7

Свойства образцов композитов на основе различных полимерных связующих и наполнителей до и после УФ-обработки

Показатели свойств	Образцы композитов*					
	1	2	3	1	2	3
	до УФ-обработки			после УФ-обработки		
Y ₂ , МПа	29,8	30,7	28,5	55,9	62,0	76,8
Водопоглощение за 3 сут, %	–	–	–	11,5	7,9	3,5
Водопоглощение за 7 сут, %	–	–	–	15,9	10,1	6,3
Водопоглощение за 14 сут, %	19,4	16,0	11,2	18,7	11,0	7,5

* 1 – первичный полиэтилен с шелухой пшеницы (60 мас. %), 2 – смесь первичного и вторичного полиэтилена (80 : 20 мас. %) с шелухой пшеницы (37 мас. %), 3 – смесь первичного и вторичного полиэтилена (70 : 30 мас. %) с шелухой овса (30 мас. %).

Вероятно, это связано с катализом компонентами добавок при УФ-облучении химических реакций полимераналогичных превращений полиэтилена, целлюлозы и лигнина. Продукты этих полимераналогичных превращений приводят к увеличению прочности связей полимерной фазы композита с фазой наполнителя (об этом свидетельствует рост твёрдости композита и снижение его водопоглощения после УФ-облучения) и уменьшению содержания гидрофильных групп в наполнителе, приводящему к снижению водопоглощения композита после УФ-облучения.

По нашему мнению, полученные результаты исследований экокомпозитов со вторичным полиэтиленом, шелухой пшеницы и овса показывают перспективы их промышленного применения для изготовления окон помещений и подоконных досок из-за их более низкой стоимости и улучшения водостойкости при УФ-облучении.

2.2. Композиты на основе вторичного полипропилена и древесных опилок

В работе [39] исследовано влияние размеров и содержания древесных опилок (далее – ДО) на показатели вязкопластических свойств композиций состава древесные опилки/полипропилен (ДО/ПП). Авторами отмечается, что при максимальной степени наполнения (60 мас. %)

коэффициент консистенции композиции ДО/ПП почти на два порядка больше, чем у полипропилена. Влияние скорости скольжения на касательные напряжения, возникающие при течении, с увеличением степени наполнения ПП существенно снижается. Относительное изменение предела текучести с увеличением степени наполнения композиции ДО/ПП несколько меньше, чем коэффициента консистенции. Температурная зависимость показателей вязкопластических свойств композиций с увеличением степени наполнения уменьшается. С увеличением длины частиц наполнителя коэффициент консистенции и предел текучести композиций уменьшаются, а показатель степени в законе течения увеличивается. При средней длине частиц более 3 мм влияние этого параметра снижается. Наблюдаемое влияние длины частиц на показатели вязкопластических свойств композиций ДО/ПП объясняется авторами не только изменением вероятности взаимного контакта частиц при деформировании, но и изменением ориентации частиц, поскольку длина частиц в исследованных композициях соизмерима с толщиной образцов. Увеличение длины частиц приводит к более строгой ориентации их в плоскостях, параллельных плитам, что улучшает условия относительного сдвига при деформировании образца. Увеличение степени наполнения, уменьшение длины частиц и повышение температуры, а также наличие полимерной пленки и смазки на границе образца с плитам способствуют снижению коэффициента трения материала.

В работе [40] была оценена ползучесть и некоторые механические свойства композитов на основе полипропилена и древесного волокна двух видов: короткого и длинного. Содержание наполнителя в композициях варьировалось от 40 до 50 %. В качестве компатибилизатора применялся полипропилен с привитым малеиновым ангидридом (малеинизированный ПП). Компоненты предварительно подсушивались при 80 °С, а затем смешивались в высокоскоростном миксере. Образцы подготавливались методом экструзии при температуре 150–180 °С. Установлено, что с увеличением содержания наполнителя в составе композита показатель ударной вязкости по Шарпи уменьшается. Подобная тенденция характерна и для композитов, содержащих длинные полимерные волокна. Авторы отмечают, что модуль ползучести композитов на основе ПП уменьшается с ростом температуры. Влажность композитов возрастает прямо пропорционально содержанию в них древесных волокон, но введение 5 мас. % полипропилена с прививкой малеинового ангидрида позволяет значительно снизить гидрофильность этого материала.

В работе [41] проводится сравнение показателей физико-механических свойств композитов с полипропиленовой матрицей с различными наполнителями. Образцы были получены методом экструзии. Для большей части исследованных образцов наблюдался рост показателей физико-механических свойств при увеличении содержания наполнителя в их

составе. Наиболее упругими являются образцы композитов, наполненных короткими углеродными волокнами. Наибольшей прочностью при растяжении обладают композиты с 50 мас. % длинных стеклянных волокон. По показателю ударной вязкости все полученные образцы уступают чистому полипропилену. Наибольшей ударной вязкостью (55 кДж/м²) обладает композит с 50 мас. % льна. Образцы с древесными частицами показали наименьшие результаты, их ударная вязкость не превышает 20 кДж/м². Авторы предполагают, что КТПЛЦ с древесными наполнителями имеют хорошие перспективы в конкуренции со стеклопластиковыми и композитными, наполненными углеродными волокнами, благодаря относительно низкой стоимости сырья.

В работе сотрудников университета Жироны [42] освещены вопросы влияния компатибилизаторов на получение древеснонаполненных композитов с полипропиленовой матрицей. В качестве компатибилизатора в работе использовался малеинизированный полипропилен (далее – МПП). Содержание компатибилизатора в композите составляло 6 %. В качестве наполнителя в работе были использованы древесные волокна длиной 1,2 мм и диаметром 0,03 мм. Образцы композитов были получены методом экструзии при 170–190 °С. В качестве эталонов сравнения использовались полипропилен и композиты без компатибилизаторов. При увеличении содержания наполнителя авторами отмечался рост показателя предела прочности при растяжении. Компатибилизатор, содержащий наибольшее количество звеньев малеинового ангидрида и имеющий наименьшие цепочки макромолекул, оказывает наибольший эффект на прочность при растяжении. Установлено, что наиболее прочными и стойкими к ударным нагрузкам являются высоконаполненные образцы с компатибилизатором, содержащим наименьшее количество малеиновых групп и имеющим наиболее длинные цепочки. Авторы подчеркивают, что независимо от содержания кислотных групп и длины цепей макромолекул компатибилизатора его присутствие в составе композита позволяет значительно повысить механическую прочность материала.

В работе [43] было проведено исследование влияния микроструктуры композитов с полипропиленовой матрицей и сосновой древесной мукой на их свойства. Содержание наполнителя в образцах составляло 40 мас. %. В качестве компатибилизатора был использован малеинизированный полипропилен в количестве 5 мас. %. Образцы композитов были получены экструзией при 180–200 °С. Перед экструзией древесная мука сушилась в течение 8 ч при 80 °С. В результате были установлены связь между микроструктурой и износом полученных композитов, а также коэффициенты трения и износа. Значения коэффициентов трения КТПЛЦ и древесины очень близки и в то же время значительно выше, чем

у полипропилена. Механизм износа КТПЛЦ отличается от механизма износа древесины, поскольку из-за присутствия полипропилена в структуре композита снижается влияние негативных эффектов расслаивания и продольного прогиба. Авторы отмечают, что плотность образцов КТПЛЦ выше плотностей исходных компонентов благодаря нарушению ячеистой структуры древесины и заполнению её полипропиленом.

В работе [44] рассмотрены вопросы влияния содержания смазывающего вещества (лубликанта) в составе КТПЛЦ на их механические и реологические свойства. В качестве полимерной матрицы в работе был также использован полипропилен, а в качестве наполнителя – древесные опилки. В качестве смазки применяли неметаллический лубрикант для КТПЛЦ на основе полиолефинов – Struktol TPW-113, в качестве компатибилизатора – малеинизированный полипропилен. Перед использованием опилки сушились в течение 16 ч при 100 °С. Компоненты древесно-полимерных композитов предварительно смешивались в лабораторной мельнице. Образцы КТПЛЦ были получены экструзией при 170–190 °С. Авторы отмечают, что предел прочности при растяжении увеличивается пропорционально росту содержания компатибилизатора в составе композита и уменьшается с ростом содержания в образце лубриканта. Показатель текучести расплава полученных образцов также возрастает пропорционально увеличению массовой доли лубриканта в составе КТПЛЦ. Полученные фотографии сканирующей электронной микроскопии (далее – СЭМ) показывают улучшение качества поверхности образцов композитов в присутствии лубриканта и компатибилизатора в полимерной матрице.

В работе [45] рассмотрены вопросы биостойкости КТПЛЦ с полипропиленовой полимерной матрицей. В качестве наполнителей в работе использовались отходы сельскохозяйственных культур: рисовой шелухи, сахарного тростника, а также костная мука. В качестве компатибилизатора применялся малеинизированный полипропилен. Образцы КТПЛЦ были получены экструзией при 160–185 °С. Стандартные образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением. Биостойкость полученных композитов оценивалась по изменению их массы после выдержки их в грунте. Авторы отмечают, что использование шелухи риса и жмыха сахарного тростника в качестве наполнителя для композитов с полипропиленовой матрицей позволяет увеличить все показатели рассматриваемых физико-механических свойств по сравнению с таковыми у композита с древесной мукой, за исключением ударной вязкости.

Нами были проведены исследования по изучению свойств КТПЛЦ с полипропиленовыми связующими и древесными опилками. Из полимерных связующих КТПЛЦ использовали первичный полипропилен марки 21030-16 и отходы вторичного ПП (предоставленные

ОАО «Свердловский завод трансформаторов тока»), а также первичный полиэтилен высокой плотности марки 273-83 (далее – ПЭВП). В качестве наполнителя использовали древесные опилки продольной резки, предоставленные ООО «Первая лесопромышленная компания» (характеристики древесных опилок представлены в табл. 1.8), и древесную муку хвойных пород марки М-180 производства ООО «Юнайт». Смазывающими веществами являлась смесь (50:50 мас. %) стеариновой кислоты марки Т-32 и окисленного полиэтиленового воска (далее – смесь лубрикантов).

Таблица 1.8

Характеристики древесных опилок

Показатель	Значение
Породный состав древесины (массовая доля основной породы, %)	Сосна (≥ 95)
Цвет	Светло-коричневый
Абсолютная влажность, мас. %	10,4
Массовая доля остатка, мас. %, на сетке с диаметром отверстий, мм:	
25	6,10
5	0,88
0,7	37,20
0,25	42,30
0,18	8,35
0,125	1,94

При производстве изделий из полипропилена и их эксплуатации может происходить изменение его химического строения. Это может приводить к уменьшению длины макромолекул, а также появлению в цепях кислородсодержащих функциональных групп. Чтобы сопоставить химическое строение образцов первичного (ПП) и вторичного полипропилена (ВПП) были проанализированы их ИК-спектры. Полученные данные свидетельствовали о том, что химические составы первичного и вторичного полипропилена совпадают.

Измерение показателя текучести расплава (далее – ПТР) образцов первичного и вторичного полипропилена также подтверждает гипотезу об отсутствии существенных различий в химической структуре полимеров: ПТР первичного полипропилена 3,5 г/10 мин, ПТР вторичного полипропилена – 3,4 г/10 мин.

Для исследования свойств доли древесных опилок и смеси лубрикантов в КТПЛЦ, полученных на основе ПЭВП, был проведен двухфакторный эксперимент по плану Бокса – Уилсона. Область изменения

выходных факторов представлена в табл. 1.9, а матрица плана эксперимента с кодированными значениями факторов – в табл. 1.10.

Таблица 1.9

Области изменения входных факторов

Фактор	Условное обозначение фактора	Факторная область	
		Минимальное значение ($x_i = -1$)	Максимальное значение ($x_i = 1$)
Массовая доля древесных опилок, %	Z_1	40	60
Массовая доля смеси лубрикантов, %	Z_2	0	3

Смешение компонентов КТПЛЦ производилось на лабораторном одношнековом экструдере с тремя зонами нагрева. Температуры в I, II и III зоне составляли соответственно 200, 210 и 220 °С. Методом горячего компрессионного прессования при температуре 180 °С и давлении 10 МПа изготавливались плиты толщиной 4–5 мм. Из отпрессованных плит вырезались стандартные образцы для проведения испытаний физико-механических свойств.

Таблица 1.10

Матрица плана эксперимента

Номер опыта	Кодированные значения факторов		Натуральные значения факторов	
	x_1	x_2	Z_1 , мас. %	Z_2 , мас. %
1	1	1	60	3,0
2	1	-1	60	3,0
3	-1	1	40	0
4	-1	-1	40	0
5	0	1,475	50	3,7
6	0	-1,475	50	0,7
7	1,475	0	65	1,5
8	-1,475	0	35	1,5
9	0	0	50	1,5

За выходные параметры в эксперименте были приняты следующие свойства образцов КТПЛЦ (Y_j):

Y_1 – предел прочности при изгибе, МПа;

Y_2 – твёрдость по Бринеллю, МПа;

Y_3 – контактный модуль упругости, МПа;

Y_4 – предел прочности при растяжении, МПа;

Y_5 – ударная вязкость, кДж/м²;

Y_6 – ударная вязкость с надрезом, кДж/м²;

Y_7 – водопоглощение за 24 ч, мас. %;

Y_8 – водопоглощение за 30 сут, мас. %.

Средние арифметические значения физико-механических свойств полученных образцов КТПЛЦ представлены в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Свойства образцов КТПЛЦ

Свойство	Номер образца композита (номер опыта в плане эксперимента)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Прочность при изгибе, МПа	25,3	29,3	24,2	31,7	20,2	35,1	22,1	19,5	36,0
Твёрдость по Бринеллю, МПа	59,0	70,3	42,6	70,2	52,1	83,3	70,6	63,0	58,5
Контактный модуль упругости, МПа	735	885	502	889	640	1068	736	899	727
Предел прочности при растяжении, МПа	10,3	11,9	7,5	11,6	6,9	12,6	7,9	7,4	7,9
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,5	2,9	2,4	2,5	2,4	2,6	2,6	2,2	2,6
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	2,0	1,6	2,1	1,9	1,9	1,7	1,9	1,7	1,8
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	2,4	1,0	3,0	1,0	3,0	0,8	1,8	2,9	2,0
Водопоглощение за 30 сут, мас. %	15,0	8,6	18,4	8,5	17,7	7,0	11,5	15,0	13,1

Из данных табл. 1.11 следует, что образец 6 обладает наибольшими значениями прочности при изгибе, твёрдости по Бринеллю, прочности при растяжении и модуля упругости при сжатии. Также этот композит, содержащий 40 мас. % древесных опилок, является самым водостойким (и, возможно, биостойким в грунте).

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств КТПЛЦ был проведен регрессионный анализ результатов эксперимента для доверительной вероятности 0,95.

Экспериментально-статистические модели свойств композитов со вторичным полипропиленом представлялись в виде полинома второй степени с линейными и парными эффектами входных факторов:

$$y = b_0 + b_1Z_1 + b_2Z_2 + b_3Z_1Z_1 + b_3Z_2Z_2 + b_4Z_1Z_2,$$

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

По результатам регрессионного анализа были получены следующие адекватные уравнения регрессии:

$$Y_1 = 1,52Z_1 + 5,5Z_2 + 0,033Z_1Z_2 - 0,02Z_1Z_1 - 2,3Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,976);$$

$$Y_2 = 3,99Z_1 - 6,62Z_2 + 0,24Z_1Z_2 - 0,055Z_1Z_1 - 0,93Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,995);$$

$$Y_3 = 43,19Z_1 + 47,62Z_2 - 1,21Z_1Z_2 - 0,52Z_1Z_1 + 6,92Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,999);$$

$$Y_4 = 0,57Z_1 - 0,91Z_2 + 0,02Z_1Z_2 - 0,01Z_1Z_1 + 0,11Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,971);$$

$$Y_5 = 0,096Z_1 + 0,393Z_2 - 0,057Z_1Z_2 - 0,001Z_1Z_1 - 0,006Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,998);$$

$$Y_6 = 0,067Z_1 - 0,23Z_2 + 0,0025Z_1Z_2 - 0,0006Z_1Z_1 + 0,029Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,999);$$

$$Y_7 = -0,011Z_1 + 0,023Z_2 - 0,007Z_1Z_2 + 0,001Z_1Z_1 + 0,04Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,981);$$

$$Y_8 = 0,029Z_1 + 1,42Z_2 - 0,05Z_1Z_2 + 0,005Z_1Z_1 + 0,11Z_2Z_2 \quad (R^2 = 0,997).$$

Поверхности зависимостей физико-механических свойств КТПЛЦ с вторичным ПП и древесными опилками представлены на рис. 1.7–1.9.

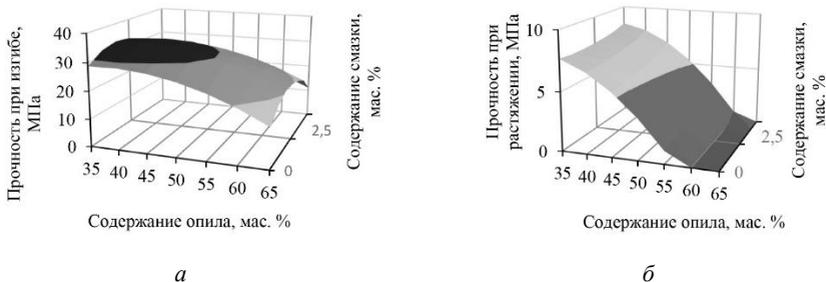


Рис. 1.7. Зависимости прочности композитов с полимерной фазой вторичного ПП от содержания в них древесных опилок и смеси лубрикантов:
 а – прочность при изгибе, б – прочность при растяжении

Из рис. 1.7 следует, что увеличение содержания древесных опилок в композите приводит к значительному уменьшению его прочности при изгибе и растяжении. Влияние содержания смазывающих веществ имеет небольшой экстремальный характер.

По рис. 1.8 можно сделать вывод, что увеличение содержания древесных опилок в композите до 40 % приводит к небольшому увеличению его ударной вязкости и значительному росту ударной вязкости с надразом. Росту ударной вязкости способствует и увеличение содержания в композитах доли смазывающих веществ. Этот эффект смазывающих

веществ на показателе ударной вязкости с надрезом проявляется только для композитов с содержанием древесных опилок более 50 %.

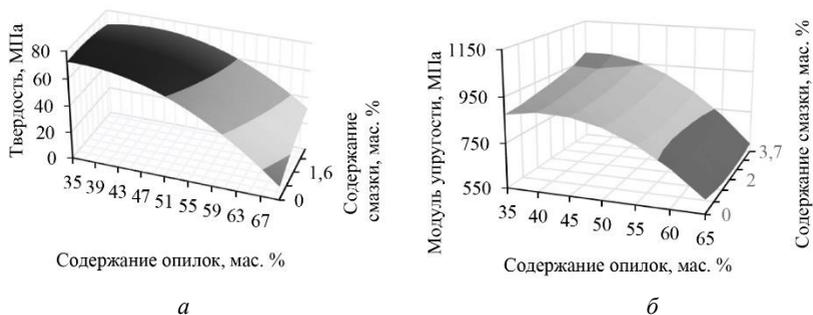


Рис. 1.8. Зависимости ударной вязкости композитов с полимерной фазой вторичного ПП от содержания в них древесных опилок и смеси лубрикантов: *а* – без надреза, *б* – с надрезом

Влияние содержания древесных опилок в композите на его твёрдость по Бринеллю и модуль упругости (см. рис. 1.9) аналогично его влиянию на прочностные свойства (см. рис. 1.7): с увеличением доли древесных опилок в композите показатели его твёрдости и упругости падают. Отличием является только рост модуля упругости с увеличением содержания лубрикантов в композитах при доле в них древесной муки до 50 %.

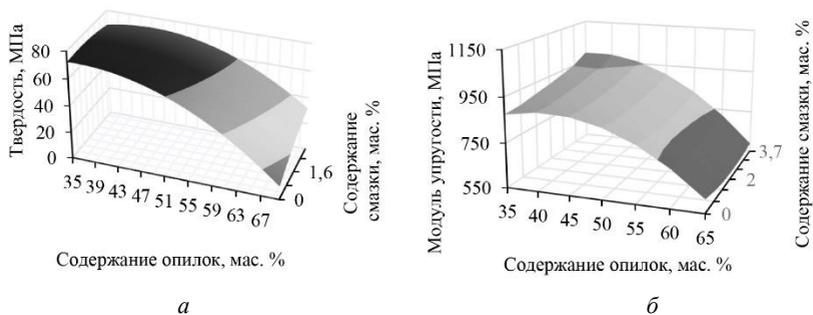


Рис. 1.9. Зависимости твёрдости по Бринеллю (*а*) и модуля упругости (*б*) композитов с полимерной фазой вторичного ПП от содержания в них древесных опилок и смеси лубрикантов

С увеличением содержания в композите древесных опилок его водопоглощение значительно увеличивается (рис. 1.10). Доля лубрикантов в исследованном диапазоне не оказывает влияния на это свойство, а следовательно, и на потенциал биоразложения композита в грунте.

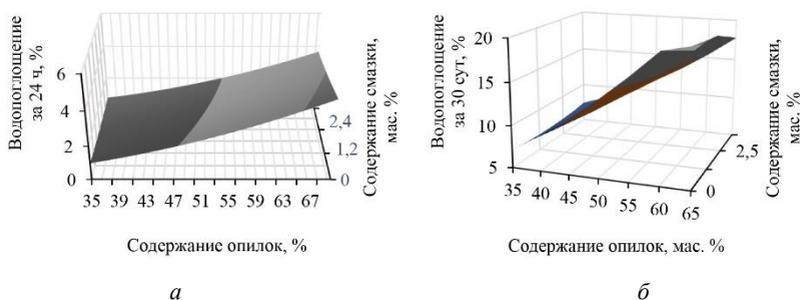


Рис. 1.10. Зависимости водопоглощения композитов с полимерной фазой вторичного ПП от доли в них древесных опилок и смеси лубрикантов:
a – за 24 ч, *б* – за 30 сут

С использованием полученных уравнений регрессии в программе Excel нелинейным методом решения оптимизационных задач для композитов с полимерной фазой вторичного ПП с древесными опилками и смесью лубрикантов была найдена наиболее рациональная рецептура при максимальном значении в качестве целевой функции прочности при изгибе и следующих ограничениях:

- твёрдость по Бринеллю – не менее 50 МПа;
- водопоглощение за 30 сут – не более 15 мас. %;
- содержание вторичного полипропилена – не более 50 мас. %.

В результате был определён для экспериментальной проверки следующий оптимальный состав композита:

- вторичный полипропилен – 50 мас. %;
- смесь лубрикантов – 1,5 мас. %;
- древесные опилки – 48,5 мас. %.

С данным составом методом горячего компрессионного прессования был получен с пятикратным повторением опытов композит, свойства которого приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12
 Физико-механические свойства образцов композитов,
 полученных по оптимальной рецептуре

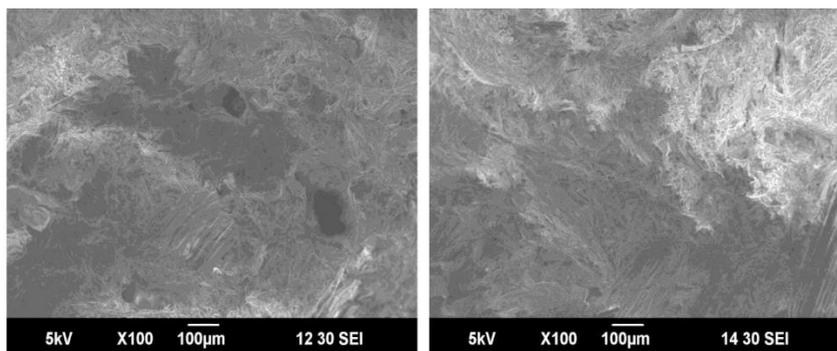
Физико-механические свойства	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение фактического и расчётного результата, %
Прочность при изгибе, МПа	31,6	36,0	+12,3
Водопоглощение за 30 сут, %	12,4	13,1	+5,3
Твёрдость по Бринеллю, МПа	68,1	58,5	-16,4

Средние арифметические значения показателей физико-механических свойств ДПКт со вторичным полипропиленом и древесными опилками, полученного по найденной оптимальной рецептуре, с удовлетворительной точностью совпадают с прогнозируемыми.

Изучение морфологии сколов образцов композитов, полученных по оптимальной рецептуре методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1.11), показало её большую однородность, чем у образцов композита на основе первичного полипропилена. Вероятно, это связано с наличием в структуре вторичного полипропилена функциональных групп, усиливающих в присутствии смеси лубрикантов межфазное взаимодействие полимерной фазы с фазой древесных опилок.

Результаты проведённых исследований показали, что композиты с вторичным полипропиленом и древесными опилками по своим эксплуатационным свойствам соответствуют уровню композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей, наполненных древесной мукой хвойных пород марки М-180, а также композитов с полимерной фазой первичного полипропилена.

Повышение величины показателя предела прочности при изгибе у композитов, полученных по разработанной рецептуре, является важным конкурентным преимуществом данного материала, например для получения террасной доски (декинга) с более низкой себестоимостью по сравнению с классическим декингом, получаемым из первичного полипропилена и древесной муки.



a

б

Рис. 1.11. Микроструктура композитов, полученных по оптимальной рецептуре с первичным (*a*) и вторичным (*б*) ПП

2.3. Композиты на основе поливинилхлорида с лигноцеллюлозными наполнителями

Несмотря на практическое отсутствие биодegradации в грунте поливинилхлорида (ПВХ), продолжают исследования биоразложения композитов с полимерной фазой этих полимеров, так как биодegradации подвержена фаза органических наполнителей и на её скорость может повлиять морфология композитов [8]. Несомненно, что морфология композитов влияет и на их физико-химические свойства. Она зависит не только от физико-химического строения полимерной фазы и фазы наполнителя, но и от химического строения добавок специального назначения (пластификаторов, компатибилизаторов, лубрикантов и др.).

2.3.1. Влияние пластификаторов на свойства композитов на основе поливинилхлорида с лигноцеллюлозными наполнителями

В проведённых нами исследованиях применяли пластификаторы, используемые в промышленных масштабах, различающиеся химическим строением (табл. 1.13):

- трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат) – ТБФК;
- тримонохлорэтиловый эфир фосфорной кислоты (трихлорэтилфосфат) – ТХЭФК;
- диметилловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (диметилфталат) – ДМФ;
- дибутиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (дибутилфталат) – ДБФ;
- диоктиловый эфир 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (диоктилтерефталат) – ДОТФ;
- диметилловый эфир 1,3-бензолдикарбоновой кислоты (диметилизофталат) – ДМИФ;
- 1,2,3-триацетоксипропан (триацетин, триацетат глицерина, 1,2,3-триацетилглицерин) – ТАЦ.

В качестве лубрикантов (смазывающих веществ) применяли полиэтиленовый воск марки ПВ-200 (далее ПВ-200) и стеариновую кислоту марки Т-32.

Для оценки значимости влияния вида лигноцеллюлозного наполнителя на физико-механические свойства композитов с полимерной фазой поливинилхлорида нами были получены компрессионным прессованием при одинаковых параметрах образцы КТПЛЦ с древесной мукой хвойных пород, мукой шелухи овса и измельчённой кострой конопли, шлифовальной пылью берёзы и ели, опилками бука. Рецептуры композитов

приведены в табл. 1.14, а показатели их физико-механических свойств – в табл. 1.15 и на рис. 1.12–1.17.

Таблица 1.13

Характеристики пластификаторов

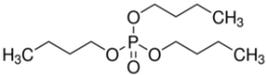
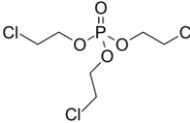
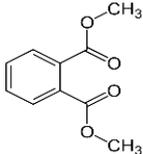
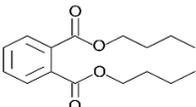
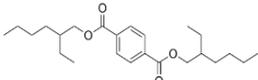
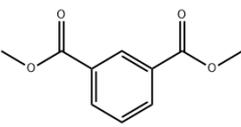
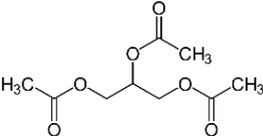
Пластификатор	Структурная формула	Агрегатное состояние при 20 °С	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/100 мл
ТБФК		Жидкое	289	0,039
ТХЭФК		Жидкое	330	Нерастворим
ДМФ		Жидкое	286	0,45
ДБФ		Жидкое	340	0,01
ДОТФ		Жидкое	400	Незначительная
ДМИФ		Жидкое	124	Нерастворим
ТАЦ		Жидкое	258	6,1

Таблица 1.14

Рецептуры исследованных образцов композитов

Номер образца	Наполнитель	Содержание компонента композита, мас. %			
		ПВХ СИ-67	Наполнитель	ПВ-200	ДФФ
1	Древесная мука	44,8	44,8	1,4	9
2	Мука шелухи овса	44,8	44,8	1,4	9
3	Пыль берёзы	44,8	44,8	1,4	9
4	Пыль ели	44,8	44,8	1,4	9
5	Опилки бука	44,8	44,8	1,4	9
6	Костра конопли	44,8	44,8	1,4	9

Таблица 1.15

Физико-химические свойства образцов композитов с полимерной фазой ПВХ и различными видами лигноцеллюлозных наполнителей

Свойства	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Плотность, кг/м ³	1353,7	1292,3	1333,7	1345,1	1290,4	1331,7
Твердость по Бринеллю, МПа	93,8	44	71,1	82,7	78,5	91,2
Число упругости, %	68,2	47,8	67,9	66	66,2	71,6
Пластичность, %	31,8	52,2	32,1	34	33,8	28,4
Модуль упругости при сжатии, МПа	1056,5	388,2	740,9	900	841,5	1018,9
Прочность при изгибе, МПа	44,9	13,2	20,5	43,8	31,8	47,1
Ударная вязкость кДж/м ²	4	3	5,4	3,4	10,1	5,5
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	1,6	5	3,6	2,4	2,2	1,9
Водопоглощение за 30 сут, мас. %	8,6	19,2	13,9	12,7	12,6	9,7

Из данных табл. 1.15 следует, что вид наполнителя несущественно сказывается на плотности композитов. По сравнению с плотностью композита с древесной мукой плотность других композитов меньше, но не более 5 %. Не влияет вид исследованных наполнителей на число упругости и пластичность композитов (за исключением муки шелухи овса). В сравнении с композитом с древесной мукой композит с мукой шелухи

овса имеет показатель числа упругости меньше на 30 %, а показатель пластичности больше на 39 %.

По всем измеренным показателям свойств не уступает композиту с древесной мукой только композит с кострой конопли (см. рис. 1.12–1.15).

Одной из причин влияния вида наполнителя на свойства композитов может быть соотношение содержания целлюлозы и лигнина в наполнителе (см. табл. 1.15).

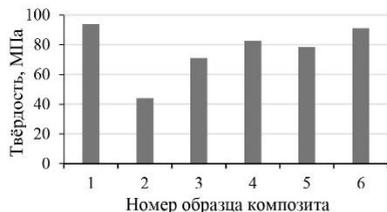


Рис. 1.12. Твёрдость композитов по Бринеллю, МПа

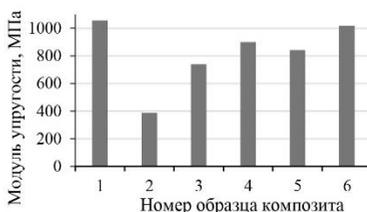


Рис. 1.13. Модуль упругости композитов при сжатии, МПа

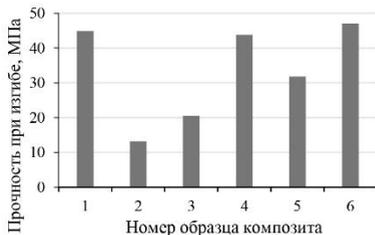


Рис. 1.14. Прочность композитов при изгибе, МПа

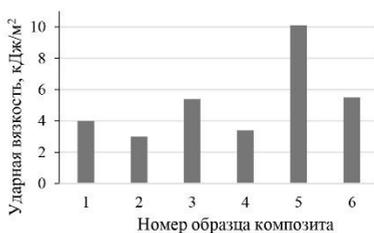


Рис. 1.15. Ударная вязкость композитов, кДж/м²

Композит с кострой конопли наиболее близок к композиту с древесной мукой по показателю водопоглощения по сравнению с другими композитами (см. рис. 1.16, 1.17).

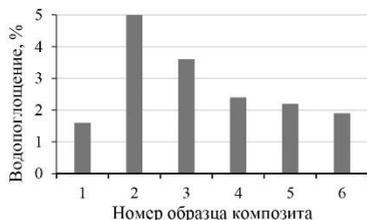


Рис. 1.16. Водопоглощение за сутки, %

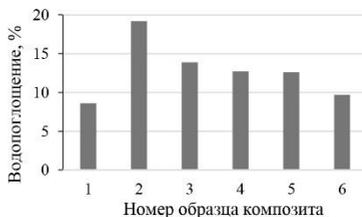


Рис. 1.17. Водопоглощение за 30 сут, %

Из исследованных видов наполнителей мука шелухи овса имеет значительно меньшее содержание целлюлозы (на 27–37 %) по сравнению с остальными наполнителями. Возможно, пониженное содержание целлюлозы в муке шелухи овса придаёт композитам с полимерной фазой ПВХ более низкие показатели механических свойств и водостойкости.

Для обеспечения необходимых технологических свойств при получении полимерных композиционных материалов и изделий на их основе необходимо вводить в их состав, помимо полимеров и наполнителей, химические добавки специального назначения (пластификаторы, лубриканты и др.).

Известно, что эти добавки влияют на физико-механические свойства композитов и могут повлиять на скорость их биоразложения. Доля добавок в составе полимерных композитов может быть существенной. Так, например, при получении некоторых изделий из ПВХ необходимо добавлять к полимеру до 30 мас. % пластификаторов.

В исследовании композитов с поливинилхлоридом марки СИ-67 и древесной мукой марки М-180 в качестве пластификаторов были использованы хорошо впитываемые ПВХ диметилфталат (ДМФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилтерефталат (ДОТФ), трихлорэтилфосфат (ТХЭФК), а в качестве лубриканта – полиэтиленовый воск. Рецептура компонентов композитов приведена в табл. 1.16, а их физико-механические свойства – в табл. 1.17.

Таблица 1.16

Рецептура компонентов композитов

Номер образца композита	Пластификатор	Доля компонента в образце композита, мас. %			
		ПВХ	ДМ-180	Пластификатор	ПЭ-воск
1	–	49,3	49,3	0	1,4
2	ДМФ	44,8	44,8	9	1,4
3		42,9	42,9	12,9	1,3
4		41,2	41,2	16,5	1,1
5	ДБФ	44,8	44,8	9	1,4
6		42,9	42,9	12,9	1,3
7		41,2	41,2	16,5	1,1
8	ДОТФ	44,8	44,8	9	1,4
9		42,9	42,9	12,9	1,3
10		41,2	41,2	16,5	1,1
11	ТХЭФ	44,8	44,8	9	1,4
12		42,9	42,9	12,9	1,3
13		41,2	41,2	16,5	1,1

С увеличением доли пластификатора в композите до 16,5 мас. % возрастают показатели ударной вязкости (рис. 1.18) и водопоглощения композитов за 30 сут (рис. 1.19) и уменьшается их прочность при изгибе (рис. 1.20). На величины этих показателей оказывают влияние вид пластификатора и его доля в композите.

Крайними членами ряда влияния пластификаторов на физико-механические свойства композитов с полимерной фазой ПВХ являются ДБФ и ДМФ.

Наибольшие величины ударной вязкости и водопоглощения демонстрируют композиты с пластификатором ДБФ, а наименьшие – с пластификатором ДМФ. Эти вещества находятся в противоположных концах ряда влияния пластификаторов на потерю массы образцов композитов при их выдержке в активном грунте в течение 120 сут (рис. 1.21).

Таблица 1.17

Физико-механические свойства полученных образцов композитов

Свойства	Номер образца композита												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Плотность, кг/м ³	1470	1232	1284	1274	1392	1299	1178	1409	1329	1274	1286	1142	1235
Твердость, МПа	118,1	106,2	35,8	21,4	36,4	22,4	11,9	57,4	34,7	16,8	69,1	83,5	56,8
Число упругости, %	67,1	65	55,1	57,8	53,7	58,1	66,6	59,6	60,0	54,9	60,9	73,2	61,7
Пластичность, %	32,9	35	44,9	42,2	46,3	41,9	33,4	40,4	40,0	45,1	39,1	26,8	38,3
Модуль упругости при сжатии, МПа	1448	1290	407	209	415	221	93	712	390	151	873	1060	703
Прочность при изгибе, МПа	73,3	66,2	24,3	15	24,6	15,6	8,7	37,6	23,5	12,0	44,7	53,2	37,2
Ударная вязкость кДж/м ²	4,2	3,9	4,3	5,2	6,6	7,2	11,2	6,5	6,7	9,8	4	5,1	7,6
Водопоглощение за 24 ч, %	0,8	0,7	0,9	1,1	1,1	1,1	1,4	0,9	1,1	1,3	1,2	1,2	1,1
Водопоглощение за 7 сут, %	2	1,6	2,2	2,6	2,6	2,5	3,5	2,3	2,4	2,8	2,6	2,5	2,7
Водопоглощение за 30 сут, %	3,9	3,5	4,5	5,3	5,4	5,2	6,2	4,7	4,9	5,4	5,1	4,9	5,3

Возможно, что одна из причин эффекта влияния ДБФ и МТФ на водопоглощение и потерю массы композитов при выдержке в активированном грунте связана с их способностью растворяться в воде (см. табл. 1.13) и миграцией из композита в воду и грунт.

При выдержке композитов в активном грунте 120 сут вид пластификатора и его доля в композите тоже оказывают заметное влияние на изменение некоторых их физико-механических свойств. Если у композита без пластификаторов ударная вязкость снижается на 82,2 %, а прочность при изгибе – на 52,8 % (см. рис. 1.18), то у композитов с пластификаторами проявляются другие тенденции с различными лидерами среди пластификаторов для конкретного свойства.

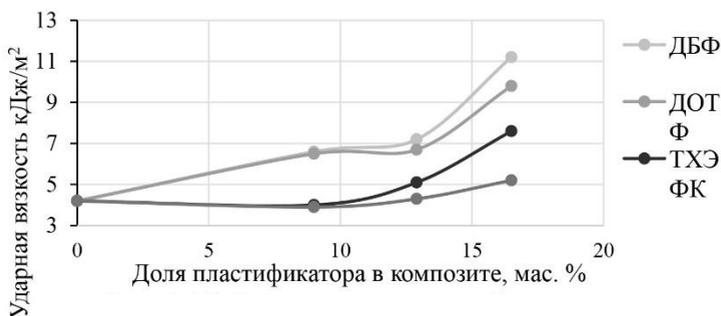


Рис. 1.18. Зависимости ударной вязкости композитов от полимерной фазы, пластификатора и его доли

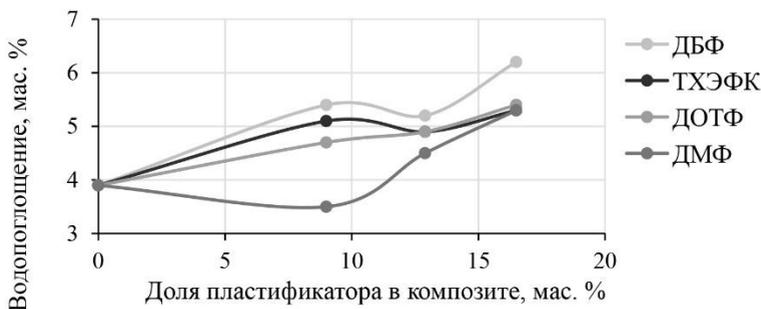


Рис. 1.19. Зависимости водопоглощения за 30 сут композитов от полимерной фазы, пластификатора и его доли

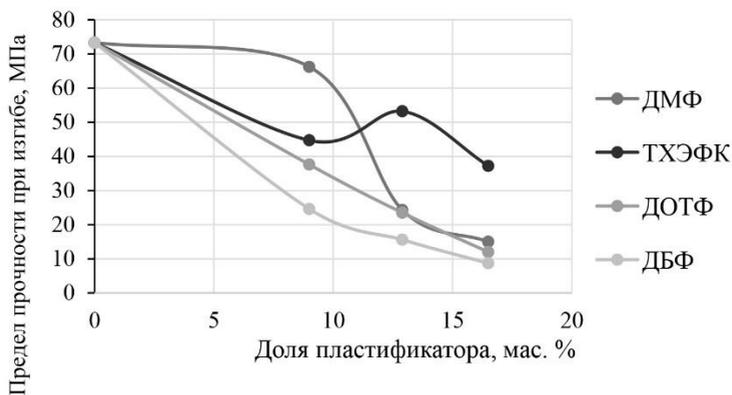


Рис. 1.20. Зависимости прочности композитов при изгибе от полимерной фазы, пластификатора и его доли

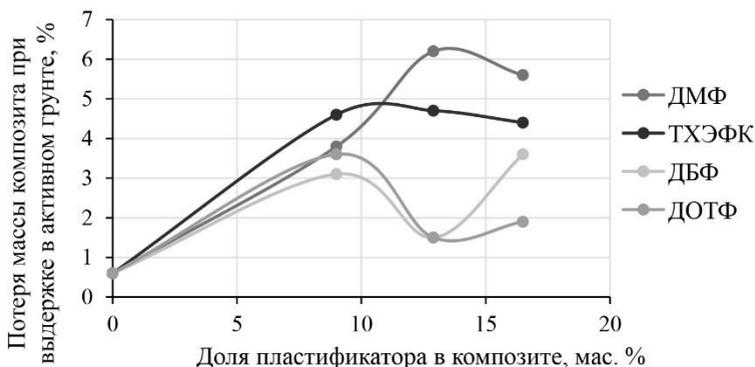


Рис. 1.21. Зависимости потери массы композита (при выдержке в активном грунте 120 сут) от полимерной фазы, пластификатора и его доли

Исходя из полученных результатов, можно считать, что вид и доля пластификаторов в композите с полимерной фазой ПВХ может быть одним из инструментов изменения показателей их физико-механических свойств и регулирования скорости их биоразложения в грунте (рис. 1.22–1.24).

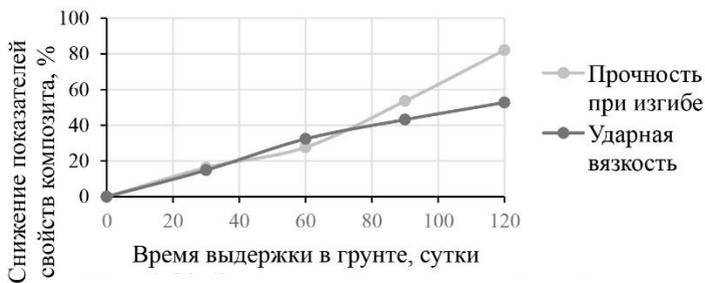


Рис. 1.22. Зависимости показателей свойств композита с полимерной фазой ПВХ без пластификатора от времени выдержки в активном грунте

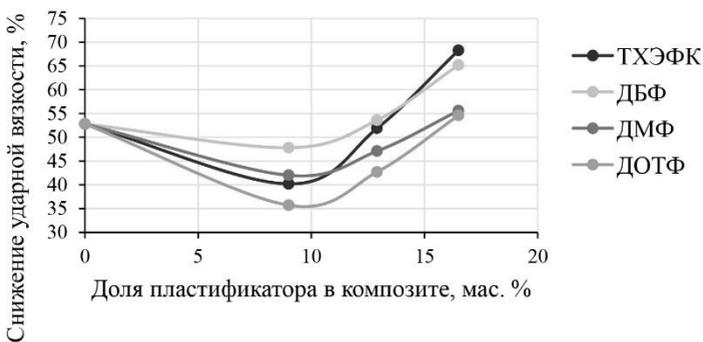


Рис. 1.23. Зависимости уменьшения ударной вязкости композитов (после их выдержки в активном грунте 120 сут) от пластификатора и его доли

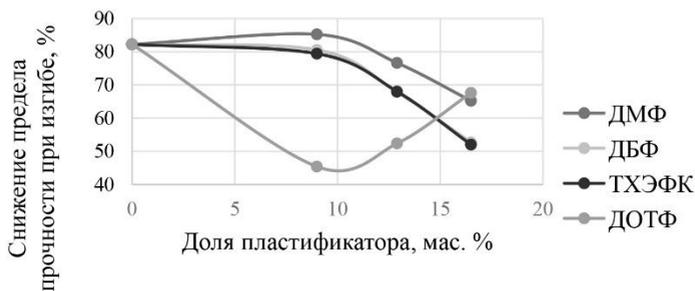


Рис. 1.24. Зависимости уменьшения прочности при изгибе композитов (после их выдержки в активном грунте 120 сут) от пластификатора и его доли

2.3.2. Влияние состава компонентов на скорость биоразложения и свойства композитов с ПВХ и измельчённым сеном луговых трав

В настоящее время актуальной является не только утилизация отходов заготовки и промышленной переработки деревьев, кустарников, сельскохозяйственных растений, но и отходов садово-паркового хозяйства.

С целью снижения себестоимости производства ДПКт предлагается множество альтернативных древесной муке видов наполнителей, обеспечивающих приемлемый уровень показателей свойств композиционных материалов [47–49]. Большой интерес в качестве сырьевой базы для получения КТПЛЦ представляет биомасса травянистых растений и кустарников [50–52].

Среди возобновляемых источников лигноцеллюлозных наполнителей отмечают слоновую траву (*Pennisetum purpureum*), используемую как армирующий наполнитель в составе композиционных материалов с полиэфирными, эпоксидными и полиуретановыми матрицами [53–55]. Считается, что введение в полимерную матрицу волокон слоновой травы приводит к увеличению значений прочности композитов при растяжении и изгибе, а также снижает их плотность. Сообщается также о высоких теплоизоляционных свойствах композитов, наполненных слоновой травой [56]. Установлены положительные технические и экономические эффекты использования в автомобилестроении, производстве мебели и офисной техники композиционных материалов с термопластичными полимерами и наполнителями из волокон и порошков других трав [57–59].

С учетом региональной специфики географических и климатических условий Российской Федерации одним из наиболее перспективных источников лигноцеллюлозных волокон растительного недревесного происхождения может стать биомасса смесей трав естественных сенокосов. Известно, что средняя урожайность сенокосов бобово-злаковых трав может достигать 2–5 т с гектара без использования удобрений и до 10 т с гектара при использовании удобрений [60–62]. Для оценки возможностей и практической целесообразности получения материалов на основе ПВХ и наполнителей биомассы российских трав естественных сенокосов нами было исследовано влияние состава композитов с синтетическими полимерами на их свойства и скорость биоразложения с использованием в качестве лигноцеллюлозного наполнителя измельчённого сена луговых трав. Для сравнения были получены композиты с древесной мукой марки М-180 (далее – ДМ). Из специальных добавок применяли пластификаторы и лубриканты.

Оценка способности образцов композитов к биодegradации производилась по величине потери массы после выдержки в активном грунте в течение 6 мес. Для эксперимента был использован грунт следующего состава: почва садовая (ГОСТ-Р 53381-2009) – 89 об. %, вода дистиллированная – 10 об. %, микробиологический препарат «Тамир» (ТУ 9291-002-70213832-2007) – 1 об. %. В состав препарата входят бактерии *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*, *Saccharomyces cerevisiae*, а также сапрофитные микроорганизмы, ферменты и другие биологически активные вещества, способствующие разложению органических соединений. Перед проведением эксперимента активный грунт выдерживался при комнатной температуре в течение 21 сут. Во время проведения эксперимента влажность грунта поддерживалась на уровне 30 мас. %.

Стандартный образец для испытаний в активном грунте представлял собой прямоугольную пластину размерами 15×10×5 мм. Перед экспонированием в грунте образцы композитов высушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы, после чего погружались в активный грунт на глубину 2 см. Через фиксированные промежутки времени образцы извлекались из грунта, тщательно очищались и промывались этиловым спиртом, а затем высушивались до постоянной массы, после чего определялось изменение массы (потеря) относительно исходных значений.

Первоначально в одинаковых условиях были получены и исследованы композиты из смесей компонентов с ПВХ и другими первичными синтетическими полимерами с содержанием в них древесной муки марки от 0 до 50 мас. %, 10 мас. % от количества полимера пластификатора дибутилфталата и 1,5 мас. % полиэтиленового воска (табл. 1.18).

В лабораторных условиях производилось изготовление образцов композитов в такой последовательности:

механическое смешение всех компонентов композитов;

сушка полученной смеси до постоянной массы при комнатной температуре;

экструдирование высушенной смеси на лабораторном экструдере при температуре 170–180 °С;

охлаждение полученных экструдированием стренгов до комнатной температуры, а затем их механическая грануляция;

получение дисков или пластин толщиной 4–5 мм горячим компрессионным прессованием в прогретой пресс-форме при температуре 170 °С в течение 15 мин при давлении 1 МПа;

охлаждение пресс-формы в холодном прессе до температуры 60–70 °С при давлении 12 МПа;

охлаждение пресс-формы до комнатной температуры и извлечение из неё полученного образца композита.

Таблица 1.18

Рецептуры образцов композитов

Номер образца композита	Марка полимера	Доля компонента в композите, мас. %			
		Полимер	Пластификатор	Древесная мука	ПВ-200
1	ПЭ марки ПЭНД-273	88,65	9,85	0	1,5
2		66,15	7,35	25	1,5
3		43,65	4,85	50	1,5
4	Сэвилен марки 12508-150	88,65	9,85	0	1,5
5		66,15	7,35	25	1,5
6		43,65	4,85	50	1,5
7	ПВХ марки СИ-67	88,65	9,85	0	1,5
8		66,15	7,35	25	1,5
9		43,65	4,85	50	1,5
10	ПП марки 01030	88,65	9,85	0	1,5
11		66,15	7,35	25	1,5
12		43,65	4,85	50	1,5

Физико-механические свойства полученных композитов приведены в табл. 1.19.

Таблица 1.19

Физико-механические свойства полученных композитов

Номер образца композита	Свойства				
	Плотность, кг/м ³	Твёрдость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение за 30 сут, мас. %
1	975	30,1	28,1	34,5	0,4
2	1176	39,3	17,4	32,8	3,2
3	1104	33,9	10,9	17,6	16,7
4	929	8,96	0,0	0,0	1,4
5	1190	13,03	0,0	0,0	5,1
6	1229	24,16	13,6	16,6	21,7
7	1294	76,81	6,5	39,3	0,1
8	1218	112,9	8,6	6,2	3,7
9	1295	40,0	6,6	43,2	8,4
10	987,5	31,4	16,6	26,9	0,1
11	1062,1	32,4	12,1	30,0	1,8
12	1012,7	33,3	11,2	20,9	10,1

У всех полученных композитов наблюдается рост водопоглощения за 30 сут с увеличением содержания в них древесной муки (рис. 1.25). Но величина их биоразложения в активированном грунте за 120 сут незначительная (потеря массы композитов не более 3,1 %) даже в образцах с содержанием древесной муки 50 мас. % (рис. 1.26). Однако некоторые показатели физико-механических свойств композитов после их биодеградации в грунте снижаются существенно (рис. 1.27, 1.28).

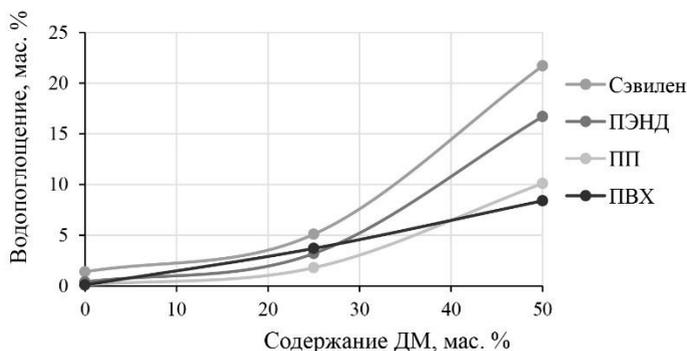


Рис. 1.25. Зависимости водопоглощения за 30 сут композитов от полимерной фазы и содержания в них древесной муки

Так, например, у композитов с полимерной фазой сэвилена показатель ударной вязкости снижается на 63 %, а предел прочности при изгибе – на 92 %.

Полученные результаты позволяют предположить, что продолжительность воздействия бактерий и микроорганизмов в грунте влияет на степень биоразложения фазы древесной муки в составе композита.

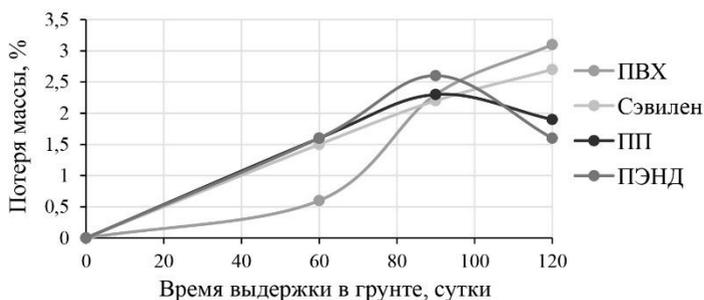


Рис. 1.26. Зависимости потери массы композитов (с содержанием в них древесной муки 50 мас. %) от полимерной фазы и времени выдержки в активированном грунте

За 120 сут выдержки в активированном грунте продукты биоразложения древесной муки не мигрируют из композитов и не приводят к уменьшению их массы. Более чувствительными к степени биоразложения древесной муки в составе композитов являются их свойства.

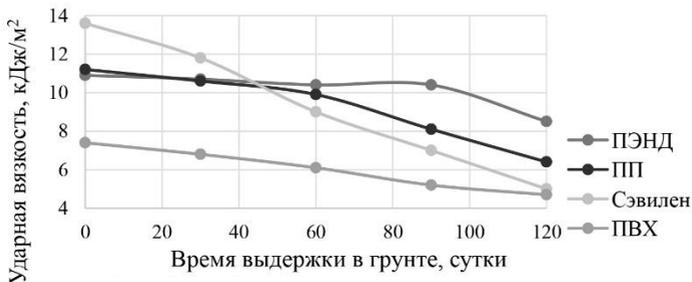


Рис. 1.27. Зависимости ударной вязкости композитов (с содержанием в них древесной муки 50 мас. %) от полимерной фазы и времени выдержки в активированном грунте

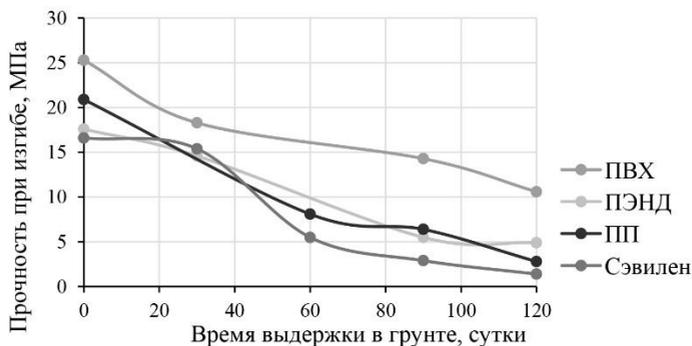


Рис. 1.28. Зависимости прочности при изгибе композитов (с содержанием в них древесной муки 50 мас. %) от полимерной фазы и времени выдержки в активированном грунте

Вероятно, в процессе биодеструкции фазы древесной муки изменяется не только химическое строение её компонентов, но и морфология частиц. Вследствие этого происходит снижение прочности связей в межфазном взаимодействии между полимерной фазой и фазой древесной муки. Повышенная чувствительность к биодеструкции древесной муки в составе композита с полимерной фазой сэвилена может быть обусловлена не только его более высокой способностью к водопоглощению (см. рис. 1.25) благодаря наличию в составе гидрофильных ацетатных

групп, но и их гидролизом с выделением уксусной кислоты. Наличие способных гидролизоваться функциональных групп в макромолекулах сэйлена может приводить под воздействием микроорганизмов и к изменению морфологии полимерной фазы композитов [53].

Для оценки возможности изменения скорости биоразложения композитов с синтетическими полимерами были проведены исследования по использованию в их составе в качестве лигноцеллюлозного наполнителя сена луговых трав (поставщик ООО «Идеал», Россия). Данный наполнитель отличается от древесной муки содержанием лигнина (14,2 мас. %) и целлюлозы (27,5 мас. %), что может повлиять на степень биоразложения полимерных композитов с лигноцеллюлозными наполнителями [66].

Сено луговых трав (далее – трава) сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы, затем измельчали при помощи лабораторной мельницы КА А1 Basic. Для дальнейшего использования в качестве наполнителей композитов отбирали фракцию со средним диаметром частиц, не превышающим 700 мкм.

При получении композитов с полимерными фазами смеси ПЭНД-273 с компатибилизатором – сополимером этилена и малеинового ангидрида марки Метален 1108 в массовом соотношении 100 : 2,5 (далее – ПЭ) и ПВХ марки SG-5 с пластификатором ДБФ в массовом соотношении 100 : 9 (далее – ПВХ) использовали добавки полиэтиленового воска с долей в композите 1,5 мас. %.

Свойства композитов с 50 %-ным содержанием травы представлено в табл. 1.20.

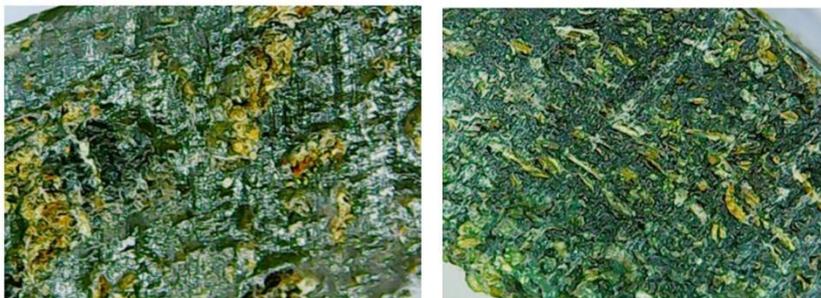
Таблица 1.20
Свойства композитов с долей травы 50 мас. %

Свойства	Фазы композита (полимер/наполнитель)	
	ПЭ / трава	ПВХ / трава
Плотность, кг/м ³	1118	1419
Твердость по Бринеллю, МПа	46	141
Модуль упругости при сжатии, МПа	557	1332
Ударная вязкость, кДж/м ²	10,9	3,1
Предел прочности при изгибе, МПа	24,5	51,5
Водопоглощение за сутки, мас. %	2,6	2,3

Замена в композитах с ПЭНД и ПВХ древесной муки на траву не приводит к ухудшению их свойств, в том числе и при выдержке в активированном грунте. Некоторые показатели свойств у композитов ПВХ/трава значительно выше, чем у композитов ПВХ/ДМ. Так, замена в композите древесной муки на траву повышает его твердость

по Бринеллю на 83 %, модуль упругости при сжатии на 57 %, предел прочности при изгибе на 24 %.

Возможно, этот положительный эффект связан с более однородной ориентацией частиц травы в полимерной фазе ПВХ в присутствии пластификатора ДБФ по сравнению с таковой в фазе ПЭ (рис. 1.29).



ПЭНД/трава

ПВХ/трава

Рис. 1.29. Фотографии среза образцов композитов с долей травы 20 мас. % с увеличением $\times 60$

Исходя из результатов исследований, можно считать, что для получения композитов с ПЭНД и ПВХ можно использовать в качестве их наполнителя измельчённое сено луговых трав. Это даст вклад в экологически безопасный способ утилизации скошенного сена луговых трав и снижение объёма рубок леса.

2.3.3. Влияние состава компонентов на скорость биоразложения и свойства композитов с ПВХ и измельчённой биомассой листьев

С полимерной фазой ПВХ были получены и исследованы свойства композитов с использованием измельчённой, высушенной и фракционированной биомассы листьев с преобладанием пород березы и тополя, опавших на территории лесопарка Уральского государственного лесотехнического университета (г. Екатеринбург). Была использована фракция измельчённых листьев со средним диаметром частиц не более 700 мкм с содержанием лигнина 35 мас. %, целлюлозы 11 мас. %, золы 19 мас. % (далее – листья). Из пластификаторов в данном исследовании были применены ДБФ, ДМФ и ДОТФ. В качестве смазывающего агента в композицию добавлялся полиэтиленовый воск. Рецептуры композитов с биомассой опавших листьев представлены в табл. 1.21. Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных композитов представлены в табл. 1.22.

Таблица 1.21

Рецептуры компонентов композитов

Номер образца композита	Доля компонента в образце композита, мас. %			
	ПВХ	Листья	ПВ-200	Пластификатор
1	93,5	0	1,5	5 (ДБФ)
2	73,5	20	1,5	5 (ДБФ)
3	63,5	30	1,5	5 (ДБФ)
4	53,5	40	1,5	5 (ДБФ)
5	43,5	50	1,5	5 (ДБФ)
6	43,5	50	1,5	5 (ДМФ)
7	43,5	50	1,5	5 (ДОТФ)

Таблица 1.22

Результаты измерений показателей физико-механических свойств, полученных композитов с биомассой опавших листьев

Свойства	Номер образца композита						
	1	2	3	4	5	6	7
Плотность, кг/м ³	1258	1364	1386	1391	1391	1398	1380
Твердость по Бринеллю, МПа	72,1	101,2	102,5	87,1	85,0	84,1	71,7
Пластичность, %	28,1	38,3	38,2	44,9	59,1	55,2	61,8
Предел прочности при растяжении, МПа	46,2	64,1	64,6	55,4	54,3	54,4	46,1
Модуль упругости при сжатии, МПа	757	1157	1169	960	933	922	739
Прочность при изгибе, МПа	29,6	50,1	54,5	59,1	43,1	42,9	29,8
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,0	2,5	4,2	3,0	2,5	2,6	2,3
Водопоглощение за 24 ч, %	0,2	0,6	0,7	2,0	2,3	3,2	2,8

Зависимости показателей твердости по Бринеллю и предела прочности при изгибе образцов композитов от содержания в них листьев имеют экстремальный характер. Наибольшей твердостью обладает композит, содержащий 30 мас. % листьев, а наибольшей прочностью при изгибе – композит с 40 мас. % листьев. По этим показателям образцы композитов с листьями сопоставимы с эталонами, полученными на основе ПВХ и древесной муки (табл. 1.23).

Дальнейшее увеличение содержания листьев в композите приводит к снижению их твердости и прочности при изгибе, возможно, вызванному снижением однородности распределения листьев в полимерной матрице. Зависимость показателя контактного модуля упругости при сжатии

от содержания в композите листьев в целом аналогична таковой по Бригеллю.

При увеличении содержания в композите листьев его способность к упругим деформациям уменьшается. Наиболее пластичным (пластичность 34,1 %) и в то же время твердым (твердость 39,1 МПа) и жестким (модуль упругости 457 МПа) является композит, содержащий 50 мас. % листьев.

Наполнение ПВХ листьями приводит к существенному снижению ударной вязкости композита. По этому показателю композиты на основе ПВХ и листьев уступают аналогам на основе ПВХ и древесной муки, а также композитам с полиэтиленовой полимерной матрицей (см. табл. 1.23).

Таблица 1.23

Свойства композитов со степенью наполнения 50 мас. %, доле ДБФ 5 мас. % и ПЭ-200 1,5 мас. %

Полимер / наполнитель	Твердость, МПа	Модуль упругости при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение за 24 ч, %
ПВХ / листья	85,0	933	43,1	2,5	1391	2,3
ПВХ / древесная мука	77,2	847	41,4	3,9	1320	3,5
ПЭ / древесная мука	42,8	470	25,1	5,5	1255	1,5

Сравнение пластификаторов, использованных при получении композитов на основе поливинилхлорида и листьев, показало, что наименьшие значения некоторых физико-механических свойств (рис. 1.30) имеют композиты, полученные с применением ДОТФ.

Свойства композитов (см. рис. 1.30) с пластификаторами ДМФ и ДБФ практически одинаковые.

Показатель водопоглощения композита за 24 ч увеличивается с ростом содержания листьев в его составе. Несмотря на это, водопоглощение композитов, полученных с использованием листьев, находится на сопоставимом уровне с образцами композитов с древесной мукой как с ПВХ, так и с полиэтиленом марки ПЭНД-273 (см. табл. 1.23).

Композиты с листьями имеют меньшее водопоглощение за 24 ч по сравнению с образцами с древесной мукой и по комплексу физико-механических свойств в целом не уступают композитам с древесной

мукой с полимерной фазой ПВХ и ПЭ. Исключением являются только более низкие показатели ударной вязкости, которые можно реально улучшить.

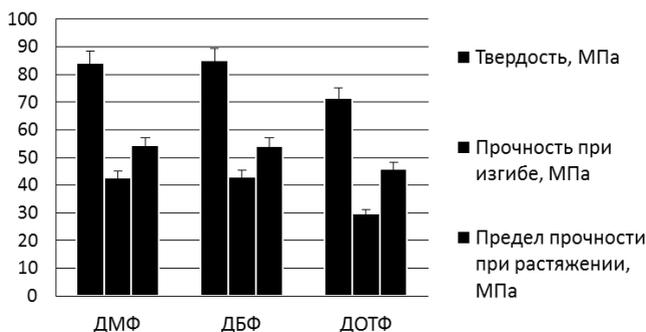


Рис. 1.30. Показатели свойств композитов с ПВХ, наполненным 50 мас. % листьев, с различными пластификаторами

Полученные результаты исследований показали, что опавшие листья могут быть заменителями древесной муки при производстве ДПКт, решая при этом проблему утилизации этого вида отходов [46].

Глава 3. Получение и свойства биокompозитов на основе ацетатов целлюлозы

Целлюлоза не является термопластичным полимером. Это обстоятельство в значительной степени ограничивает её применение в полимерной индустрии. Однако различные сложные и простые эфиры целлюлозы с легкостью поддаются пластификации под действием широкого ряда органических веществ. Несмотря на то, что пластифицированные эфиры целлюлозы были одними из первых открытых полимерных материалов (например, нитрат целлюлозы производится с 1878 г.), на сегодняшний день эта категория материалов по своему распространению в быту и промышленности значительно уступает синтетическим полимерам. Можно выделить две основные группы материалов на основе эфиров целлюлозы, широко используемых в настоящее время. Первая группа – это эфиры, применяемые для изготовления волокон, вторая – термопластичные производные эфиров целлюлозы (этролы), которые можно использовать для переработки методами экструзии и литья под давлением. Химическая структура эфира целлюлозы, его молекулярная масса,

тип и количество использованного пластификатора в значительной степени определяют физико-химические свойства каждого конкретного типа этролов. Также эти параметры оказывают влияние на скорость биоразложения материала. В зависимости от необходимых материалу свойств в состав этрола вводят смесь пластификаторов. Некоторые пластификаторы способны придавать композиции различные специальные свойства. Так, например, введение в состав этрола трифенилфосфата способствует повышению водостойкости материала, введение трихлорэтилфосфата – повышению огнестойкости, дибутилсебагината – морозостойкости. Использование цитратов (эфиров лимонной кислоты) позволяет получать нетоксичные этролы, пригодные для использования в пищевой упаковке. Наиболее широко в промышленности в качестве пластификаторов применяются различные органические эфиры фосфорной и фталевой кислот.

На сегодняшний день наиболее востребованным сложным эфиром целлюлозы, несмотря на общемировую тенденцию к падению интереса к сложным эфирам целлюлозы (и росту интереса к простым эфирам), остается ацетат целлюлозы. Благодаря комплексу эксплуатационных свойств и относительной доступности исходного сырья для их производства ацетилцеллюлозные этролы являются перспективной заменой крупнотоннажных синтетических полимеров полиолефинового ряда.

Как и во многих других областях полимерной промышленности, в переработке ацетилцеллюлозных этролов распространено применение различных типов наполнителей. Чаще всего в качестве наполнителей пластифицированных эфиров целлюлозы применяют туф, каолин, тальк, мел и некоторые другие минералы. Также возможно использование лигноцеллюлозных наполнителей растительного происхождения, в частности древесной муки, а также различных измельчённых отходов лесной и аграрной промышленности. Массовая доля наполнителя в составе композиций с пластифицированными эфирами целлюлозы не превышает 50 %, а наиболее часто составляет менее 30 %.

В работе [63] были рассмотрены вопросы получения термопластичного ацетата целлюлозы, была оценена эффективность действия пластификаторов – трибутилфосфата и диметилизофталата и исследованы физико-механические свойства серии образцов ацетилцеллюлозных этролов. На основании исследования было установлено, что полученные в результате работы образцы ацетилцеллюлозных этролов по комплексу физико-механических свойств превосходят большинство крупнотоннажных синтетических полимерных материалов.

Целью проведённых нами исследований являлось исследование скорости биоразлагаемости этролов в активированном грунте в зависимости от содержания в них пластификаторов.

В качестве сырья для получения образцов пластифицированных эфиров целлюлозы были использованы триацетат целлюлозы, пластификаторы диметиловый эфир изофталевой кислоты (ДМИ) и трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ), а также стеариновая кислота техническая [63]. Рецептуры, исследованных композиций приведены в табл. 1.24.

Таблица 1.24

Состав этролов

Номер образца	Содержание компонентов в образце этрола, %			
	ДМИ	ТБФ	Стеариновая кислота	Триацетат целлюлозы
1	22	16	0,5	61,5
2	22	0	0,5	77,5
3	14	8	0,5	77,5
4	6	16	0,5	77,5
5	22	8	0,5	69,5
6	6	8	0,5	85,5
7	14	0	0,5	85,5
8	6	0	0,5	93,5
9	14	16	0,5	69,5

Оценка способности образцов пластифицированного триацетата целлюлозы к биоразложению производилась исходя из величины потери массы после выдержки в активном грунте (Y). Для проведения эксперимента был подготовлен активный грунт следующего состава: грунт садовый (ГОСТ-Р 53381-2009) – 89 об. %, вода дистиллированная – 10 об. %, микробиологический препарат «Тамир» (ТУ 9291-002-70213832-2007) – 1 об. %.

Перед проведением эксперимента активный грунт выдерживался при комнатной температуре в течение 21 сут. Во время проведения эксперимента влажность грунта поддерживалась на уровне 30 мас. %.

Стандартный образец этрола для испытаний в активном грунте представлял собой прямоугольную пластину размерами $15 \times 10 \times 4$ мм. Перед экспонированием в грунте образцы этролов высушивались в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы, после чего погружались в активный грунт на глубину 2 см. Через определенные промежутки времени образцы извлекались из грунта, тщательно очищались и промывались этиловым спиртом, а затем высушивались до постоянной массы.

Динамика потери массы образцами пластифицированного ацетата целлюлозы при экспонировании в активном грунте показана на рис. 1.31 и 1.32.

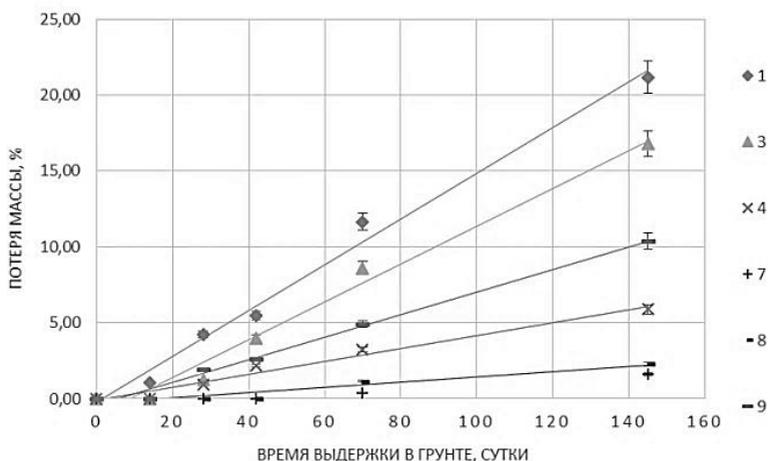


Рис. 1.31. Зависимость потери массы образцами этролов (номера опытов табл. 1.24 – 1, 3, 4, 7, 8, 9) от времени выдержки в активном грунте

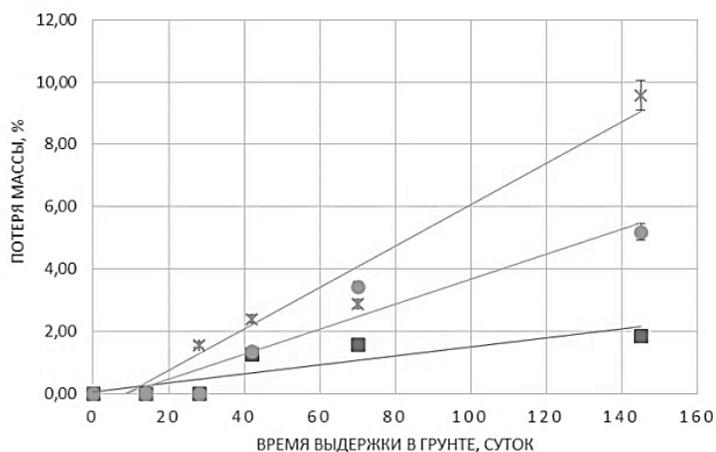


Рис. 1.32. Зависимость потери массы образцами этролов (номера опытов в табл. 1.24 – 2, 5 и 6) от времени выдержки в активном грунте

Установлено, что все полученные этролы склонны к разложению в активном грунте, однако скорость процесса разложения существенно различается и зависит от состава исследованных пластификаторов. Наибольшую склонность к биодegradации в грунте продемонстрировали образцы под номерами 1 и 3.

Для каждого образца этрола были найдены уравнения регрессии, описывающие динамику его потери массы от времени выдержки в активном грунте (x) с доверительной вероятностью 0,95 (табл. 1.25). На основании полученных уравнений регрессии был сделан прогноз о времени, необходимом для разложения образцов пластифицированного ацетата целлюлозы на 90 %. Результаты прогноза также приведены в табл. 1.25.

Таблица 1.25

Уравнения регрессии, описывающие динамику биоразложения образцов этролов

Номер образца этрола	Уравнение	Коэффициент детерминации R^2	Прогноз времени выдержки в активированном грунте, необходимом для достижения степени разложения 90 %, сут
1	$Y = 0,1507x - 0,2472$	0,9899	599
2	$Y = 0,0143x + 0,0657$	0,7407	6289
3	$Y = 0,1245x - 1,1053$	0,9816	732
4	$Y = 0,0427x - 0,0967$	0,9748	2110
5	$Y = 0,0665x - 0,5808$	0,9639	1362
6	$Y = 0,0402x - 0,3367$	0,9255	2247
7	$Y = 0,0117x - 0,2528$	0,9038	7714
8	$Y = 0,0174x - 0,3007$	0,9208	5190
9	$Y = 0,0744x - 0,4075$	0,9916	1215

Исходя из прогноза, ожидаемое время разложения на 90 % образцов этролов 1 и 3 составляет 599 и 732 сут соответственно, что является более высоким показателем по сравнению со временем разложения большей части синтетических полимерных материалов. Образец этрола 1 содержит 16 мас. % трибутилфосфата и 22 мас. % диметилизофталагата (максимальное содержание пластификаторов в эксперименте) и обладает физико-механическими свойствами, наиболее близкими к свойствам коммерчески доступных крупнотоннажных термопластов. Образец этрола 3

содержит 8 мас. % трибутилфосфата и 14 мас. % диметилизофталата, и показатели его жесткости и прочностных характеристик значительно превосходят таковые синтетических крупнотоннажных аналогов (предел прочности при изгибе – 47,9 МПа, твердость по Бринеллю – 199 МПа, модуль упругости при сжатии – 2869 МПа). Показано, что состав и содержание пластификаторов ДМИ и ТБФ в материале в значительной степени влияет на способность этролов к биоразложению.

Для оценки влияния содержания трибутилфосфата и диметилизофталата в составе образцов пластифицированного ацетата целлюлозы на скорость потери массы при выдержке в активном грунте был проведен регрессионный анализ экспериментальных данных. В результате установлено, что содержание ДМИ (Z_1 , мас. %) и ТБФ (Z_2 , мас. %) влияет на показатель потери массы за 145 сут выдержки в активном грунте в соответствии со следующим регрессионным уравнением: $Y = -4,76 + 1,25Z_1 + 1,49Z_2 - 0,04Z_1^2 - 0,086Z_2^2 + 0,000141$. Поверхность данной зависимости приведена на рис. 1.33.

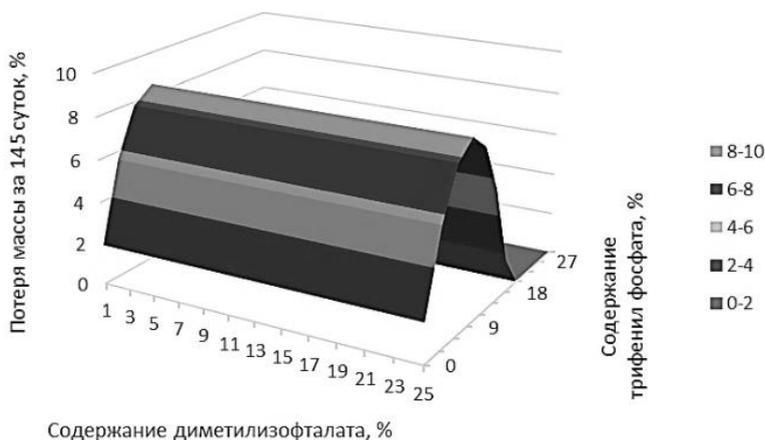


Рис. 1.33. Поверхность зависимости потери массы образцами этролов за 145 сут выдержки в активном грунте от содержания пластификаторов

Из рис. 1.33 следует, что изменение содержания диметилизофталата в этролах практически не оказывает влияние на их потерю массы после 145 сут выдержки в активном грунте. В то же время зависимость показателя потери массы от содержания в материале трибутилфосфата носит ярко выраженный экстремальный характер: наибольшему разложению в активном грунте после 145 сут экспонирования подверглись образцы

этролов, содержащие 9–9,5 мас. % ТБФ. Дальнейшее увеличение содержания трибутилфосфата в образцах пластифицированного ацетата целлюлозы приводит к замедлению скорости биоразложения материала. На рис. 1.34, *а* и 1.34, *б* приведены фотографии поверхности образцов наиболее динамично разлагающихся этролов после 140 сут выдержки в активном грунте при увеличении $\times 60$.

Поверхность образцов этролов 1 и 3 после выдержки в активном грунте значительно деградировала, потеряла гладкость и глянец, стала матовой. На ней появились достаточно глубокие борозды и поры. Деградация поверхности способствует процессам водопоглощения, протекающим во влажной среде активного грунта, которые, в свою очередь, являются промоторами микробиологического воздействия на материал этрола. На основании этого можно предположить, что в дальнейшем процесс биодegradации образцов пластифицированного ацетата целлюлозы будет проходить с возрастающим ускорением.

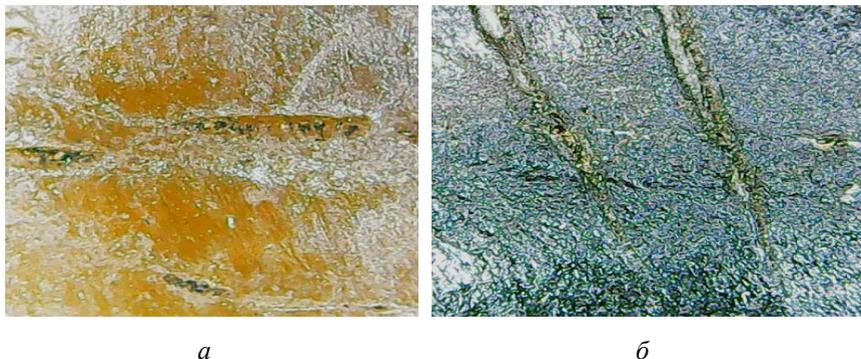


Рис. 1.34. Фотографии поверхности образцов этролов после 140 сут выдержки в активном грунте при увеличении $\times 60$:
а – образец 1, *б* – образец 3

Для армирования полимерных композиционных материалов широко используются различные волокна. Композиты на основе термопластов, армированные лигноцеллюлозными волокнами растительного происхождения, – это гибкие, прочные материалы с хорошими физико-механическими свойствами. Однако в композитах на основе термопластов волокна наполнителя, как правило, не ориентированы (ориентация является случайной), и поэтому улучшение свойств композита по сравнению со свойствами ненаполненных полимеров не так велико, как в композитах с термореактивными связующими. Расплавы термопластов характеризуются очень высокой вязкостью, поэтому их совмещение

с волокнами растительного происхождения представляется нетривиальной задачей. Известно, что показатель вязкости термопласта находится в обратной зависимости от его температуры. Однако повышение температуры может привести к деструкции волокон растительного происхождения [64].

Полиолефины являются наиболее широко применяемым типом термопластичных полимерных матриц для производства композитов, армированных волокнами растительного происхождения. При производстве таких материалов главной проблемой является низкое межфазное взаимодействие неполярной полимерной матрицы и полярного наполнителя. В работе [65] была определена полярность волокон конопли, стекловолокна и изучено влияние этого показателя на адгезию волокон к полимерной (полипропиленовой) матрице, а также физико-механические свойства полученных композитов. В результате исследования было обнаружено, что нерегулярная морфология поверхности конопли может улучшить адгезию волокон к матрице. Прочность на разрыв композитов полипропилена, наполненного коноплей, составляла 50 % от прочности композитов стеклонаполненного ПП, а модуль упругости при растяжении составлял 80 % от показателя стеклонаполненного ПП при степени наполнения 40 %. Использование малеинизированного полипропилена (МПП) в качестве агента совместимости (компатибилизатора) привело к значительному повышению показателей физико-механических свойств композитов.

В исследовании [66] рассмотрены механические свойства композитов из волокон растительного происхождения. В качестве наполнителей были использованы три вида нетканых материалов на основе кенафа (лат. *Hibiscus cannabinus*). В качестве матрицы применялся акриловый полимер. Соотношение смеси кенафа и конопли составляло 50:50. Препреги формовали прессованием. Предел прочности этих композитов варьировался от 28 до 75 МПа при давлении формования от 1,5 до 6 МПа. Модуль упругости при растяжении составлял 3,9–11 ГПа. Относительное удлинение до разрушения варьировалось от 0,8 до 1,4 %. Было проведено исследование микроструктуры разрушенных образцов, которое показало хорошее сцепление волокна с полимерной матрицей.

В работе [67] рассмотрены термические и механические свойства композитов из сополимера 1-пентена и полипропилена, армированных пеньковым (конопляным) волокном. При массовой доле волокна 30 % прочность при растяжении составляла 25 МПа, модуль упругости при растяжении – 2,5 ГПа, прочность при изгибе – 3,3 ГПа и ударная вязкость – 1,3 кДж/м². Результаты исследования свидетельствуют, что термостойкость композитов, армированных конопляным волокном, выше, чем у волокон или матрицы по отдельности.

Авторы исследования [68] описывают механические свойства композитов, полученных из волокон растительного происхождения и полипропилена. В качестве наполнителей растительного происхождения были использованы волокна кенафа, сизаля, конопли и джута. Степень наполнения полученных композитов составляла 40 мас. %. Композиты с конопляным волокном показали самую высокую прочность при разрыве (52 МПа). Прочность при разрыве композитов, армированных волокнами кенафа, сизаля и джута, составляла примерно 30 МПа. Композит с конопляным волокном также продемонстрировал наибольшее значение показателя прочности при изгибе.

Сообщается [69], что композиты на основе полипропилена и конопляных волокон демонстрируют высокие значения прочности при изгибе (54 МПа), которые сопоставимы с показателями композитов, полученных на основе стекловолокна и полипропилена (60 МПа). Отмечается также, что показатель прочности при изгибе для образца композита с коноплей (36,5 МПа) выше, чем у композита, армированного стекловолокном (24 МПа). Аналогичные тенденции демонстрируют показатели модулей упругости при растяжении. Максимальный модуль упругости при растяжении, зарегистрированный для композита с коноплей, составляет 6,8 ГПа и сопоставим с показателями композитов, армированных стекловолокном (6,2 ГПа). Ударная вязкость композитов с конопляным волокном оказалась довольно низкой по сравнению с таковой у композитов, армированных стекловолокном. Максимальная ударная вязкость (для композитов с волокнами растительного происхождения) была зарегистрирована для композитов с пенькой и сизалем и составляла 25 кДж/м². В то же время для композитов, армированных стекловолокном, показатель ударной вязкости составил 54 кДж/м².

Физико-механические свойства композитов на основе термопластов, армированных пеньковым волокном, показывают, что конопляное волокно является одним из наиболее перспективных типов волокон растительного происхождения в полимерной отрасли. Благодаря высоким показателям физико-механических свойств и коммерческой доступности в ближайшей перспективе конопляное волокно (пенька) способно частично заменить стеклянные волокна в качестве наполнителя для термопластичных полимеров.

Как было отмечено ранее, не каждый термопластичный полимер может стать матрицей для композиционного материала, армированного волокнами растительного происхождения. Из-за температурной нестабильности таких волокон список применимых термопластов достаточно мал. Одним из типов полимерных матриц, совместимых с волокнами растительного происхождения, являются пластифицированные эфиры целлюлозы, или этролы.

Целлюлоза не является термопластичным полимером. Это обстоятельство в значительной степени ограничивает её применение в полимерной индустрии. Однако различные сложные и простые эфиры целлюлозы с легкостью поддаются пластификации под действием широкого ряда органических веществ.

Как и во многих других областях полимерной промышленности, в переработке ацетилцеллюлозных этролов распространено применение различных типов наполнителей. Чаще всего в качестве наполнителей пластифицированных эфиров целлюлозы применяют туф, каолин, тальк, мел и некоторые другие минералы. Также возможно использование лигноцеллюлозных наполнителей растительного происхождения, в частности древесной муки, и различных измельчённых отходов лесной и аграрной промышленности. Массовая доля наполнителя в составе композиций с пластифицированными эфирами целлюлозы не превышает 50 %, а наиболее часто составляет менее 30 %.

Целью наших исследований являлось получение и исследование свойств композиционных материалов на основе пластифицированного триацетата целлюлозы и измельченной костры технической конопли. В задачи исследования входила оценка влияния содержания наполнителя на физико-механические свойства образцов полученных композиционных материалов.

В качестве сырья для получения пластифицированных эфиров целлюлозы использовался триацетат целлюлозы (ОАО «Ацетат Химволокно», ТУ 6-05-943-75), в качестве пластификаторов – диметилловый эфир изофталевой кислоты и трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ), ТУ 18-09-8783-87. В качестве лубриканта применялась техническая стеариновая кислота марки Т-32, а в качестве наполнителя была использована измельченная до состояния муки костра технической конопли. Мука костры технической конопли марки 180 (далее – КМ-180) была предоставлена ООО «Композит-Основа» (г. Волгоград).

Для исследования влияния содержания измельченной технической конопли на физико-механические свойства композиционных материалов на основе триацетата целлюлозы была получена серия образцов композитов в соответствии со следующими рецептурами (табл. 1.26).

Смешение компонентов композиционного материала производилось на вальцах марки ПД-320-160/160. Полученная смесь после вальцевания охлаждалась до комнатной температуры, а затем подвергалась измельчению. Затем методом горячего прессования изготавливались диски, использованные в качестве стандартных образцов для испытаний их физико-механических свойств. Для полученных в работе материалов были определены показатели следующих свойств: σ_n – прочность при изгибе, МПа; H_B – твёрдость по Бринеллю, МПа; MU – модуль упругости

при сжатии, МПа; σ_p – предел прочности при растяжении, МПа; ЧУ – число упругости, %; П – пластичность, %; УВ – ударная вязкость, кДж/м²; W_{24} – водопоглощение за 24 ч, мас. %; W_7 – водопоглощение за 7 сут, мас. %; W_{30} – водопоглощение за 30 сут, мас. %.

Таблица 1.26

Рецептуры композитов на основе триацетата целлюлозы,
наполненного мукой костры конопли

Номер образца	Содержание компонентов в образце композита, мас. %				
	Ацетат целлюлозы	ДМФ	ТФФ	Стеариновая кислота	КМ-180
1	55,0	12,0	12,0	1,0	20,0
2	48,1	10,5	10,5	0,9	30,0
3	41,2	9,0	9,0	0,8	40,0
4	34,3	7,5	7,5	0,7	50,0

Средние арифметические значения показателей физико-механических свойств образцов композитов, полученных совмещением пластифицированного триацетата целлюлозы и костры технической конопли, показаны в табл. 1.27.

Таблица 1.27

Свойства образцов композитов с конопляным волокном

Свойства	Номер образца композита			
	1	2	3	4
Прочность при изгибе, МПа	10,7	22,1	36,9	48,3
Твёрдость по Бринеллю, МПа	26,6	61,2	153,2	139,8
Модуль упругости при сжатии, МПа	193	631	1890	1705
Число упругости, %	52,2	7004	99,2	100
Пластичность, %	47,8	29,6	0,8	0
Ударная вязкость, кДж/м ²	6,1	5,8	3,6	5,7
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	8,6	4,1	7,3	6,5
Водопоглощение за 7 сут, мас. %;	19,2	12,9	14,7	13,3
Водопоглощение за 30 сут, мас. %	24,4	19,9	21,8	20,1

Были получены уравнения регрессии, описывающие зависимости физико-механических свойств полученных композитов от содержания в них муки технической конопли (X) с доверительной вероятностью 0,95 (табл. 1.28).

Зависимость показателя твердости по Бринеллю от содержания в образцах этролов конопляной муки экстремальная. Наибольшего значения (по прогнозу) твердость по Бринеллю композита достигает при содержании 52,9 мас. % муки технической конопли в его составе. Аналогичная тенденция характерна и для показателя модуля упругости при сжатии, характеризующего жесткость материала. Наибольшие значения твердости по Бринеллю (139,8 МПа) и модуля упругости (1,7 ГПа) в рассматриваемом интервале степеней наполнения продемонстрировали образцы композита, содержащего 50 мас. % муки технической конопли. Стоит отметить, что данные показатели значительно превосходят показатели твердости и жесткости древесно-полимерных композитов, полученных на основе термопластичных полимеров (полипропилена и полиэтилена) и конопляных волокон.

Для показателя предела прочности при изгибе композита в рассматриваемом интервале степеней наполнения характерна линейная зависимость от содержания в нём костры технической конопли. Максимальные значения этого показателя (48,3 МПа), характерные для композита со степенью наполнения мукой конопли 50 мас. %, также значительно превосходят аналоги, получаемые на основе полиолефинов.

Таблица 1.28

Уравнения регрессии, описывающие зависимость свойств образцов композитов на основе триацетата целлюлозы от содержания в них муки технической конопли

Свойство композита	Уравнение регрессии	Коэффициент детерминации R^2
Прочность при изгибе, МПа	$\sigma_{и} = 1,2756X - 15,174$	0,997
Твёрдость по Бринеллю, МПа	$H_{в} = -0,1203x^2 + 12,738x - 188,24$	0,882
Модуль упругости при сжатии, МПа	$MУ = 52,3x - 821,46$	0,900
Число упругости, %	$ЧУ = -0,0434x^2 + 4,7548x - 27,43$	0,955
Пластичность, %	$\Pi = 0,0434x^2 - 4,7548x + 127,43$	0,955

Увеличение показателей твердости по Бринеллю, контактного модуля упругости при сжатии и предела прочности при изгибе при повышении содержания конопляного волокна в материале косвенно свидетельствует о его однородном распределении в полимерной матрице. Такое распределение можно объяснить сродством матрицы и наполнителя, которое обусловлено их сходной химической структурой (в частности, высоким содержанием целлюлозы).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что число упругости образцов композитов на основе пластифицированного ацетата целлюлозы и костры технической конопли, увеличивается с ростом содержания костры технической конопли в составе композиционного материала. При содержании 50 мас. % наполнителя показатель числа упругости приближается к 100 %, что говорит о высокой способности к обратимым деформациям. В сочетании с высоким значением модуля упругости при сжатии (жесткостью) это потенциально характеризует наполненный конопляным волокном этрол как высококачественный конструкционный материал.

Наибольшей пластичностью обладает образец наполненного этрола, содержащий 20 мас. % муки технической конопли.

Зависимость показателя ударной вязкости образцов наполненных этролов от содержания костры технической конопли в настоящем исследовании не удалось описать с приемлемой точностью ($R^2 < 0,6$). Однако очевидно, что по этому показателю наполненные пластифицированные этролы сопоставимы с композитами на основе наполненных термопластов ($УВ = 5...10 \text{ кДж/м}^2$).

Для показателя водопоглощения за 30 сут характерна обратная зависимость от содержания муки конопли в составе образца. Более высокое водопоглощение композитов с низкими степенями наполнения объясняется высокой гидрофильностью полимерной матрицы, возможными миграциями пластификаторов (содержание которых в композите обратно пропорционально содержанию наполнителя) и большей плотностью высоконаполненных образцов, связанной с высокой однородностью распределения наполнителя. Высокие значения показателей водопоглощения за 30 сут выдержки являются индикатором потенциала наполненных этролов с мукой костры технической конопли к биоразложению в грунте.

В целом можно отметить, что по большинству физико-механических свойств образцы ацетилцеллюлозных этролов, наполненных кострой технической конопли, превосходят аналоги с полиолефиновыми матрицами и волокнистыми наполнителями растительного происхождения.

Увеличение показателей твердости по Бринеллю, контактного модуля упругости при сжатии и предела прочности при изгибе при повышении содержания муки конопли свидетельствует о её однородном распределении в полимерной матрице композита. Это явление объясняется сродством между матрицей и наполнителем, обусловленным сходством их химической структуры (в том числе высоким содержанием целлюлозы). Высокие значения показателей водопоглощения за 30 сут выдержки говорят о высоком потенциале этролов, наполненных мукой костры технической конопли, к биоразложению в грунте.

Библиографический список

1. Об отходах производства и потребления (с изм. и доп.) : федер. закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ // Собр. законодательства РФ. – 1998. – № 26 (29 июня). – Ст. 3009.
2. Satyanarayana K. G., Gregorio C. A., Fernando W. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview // *Progress in Polymer Science.* – 2009. – V.34. – P. 982–1021.
3. Костин А. Биопластики: перспективы в России // *Пластикс.* – № 3. – 2015. – С. 44–50.
4. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Биодеструкция и стабилизация природных полимерных материалов. – Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publising GmbH, 2012. – 150 с.
5. Готлиб Е. М., Голованова К. В., Селехова А. А. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы. – Казань : КНИГУ, 2011. – 132 с.
6. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Глоба А. И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. – Минск : БГТУ, 2014. – 105 с.
7. Попов А. А., Зыкова А. К., Масталыгина Е. Е. Биоразлагаемые композиционные материалы (Обзор) // *Хим. физика.* – 2020. – Т. 39. – № 6. – С. 71–80.
8. Progress and challenges in sustainability, compatibility, and production of eco-composites: A state-of-art review / M. M. A. Nassar, K. I. Alzebe-deh, T. Pervez, N. Al-Hinai, A. Munam // *J Appl. Polym. Sci.* 2021 ; e51284. – DOI: <https://doi.org/10.1002/app.51284>.
9. Review. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites / A. Vinod, M. R. Sanjay, S. Suchart, P. Jyotishkumar // *Journal of Cleaner Production.* – 2020, 258, 1–27. – DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978.
10. A literature review on life cycle tools fostering holistic sustainability assessment: An application in biocomposite materials / L. J. Rodriguez, P. Peças, H. Carvalho, C. E. Orrego // *Journal of Environmental Management.* – 2020, 262; 110308. – DOI: doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110308.
11. Effects of fungal decay on properties of mechanical, chemical, and water absorption of wood plastic composites / J. Feng, S. Li, R. Peng, T. Sun, X. Xie, Q. Shi // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020; e50022. – DOI: doi.org/10.1002/app.50022.
12. Material circularity and the role of the chemical sciences as a key enabler of a sustainable post-trash age / S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, L. Keßlerf, K. Kümmerer // *Sustainable Chemistry and Pharmacy.* – 2020, 17; 100312. – DOI: doi.org/10.1016/j.scp.2020.100312.

13. Braghiroli F. L., Passarini L. Valorization of Biomass Residues from Forest Operations and Wood Manufacturing Presents a Wide Range of Sustainable and Innovative Possibilities // *Current Forestry Reports*. – 2020. 6, 172–183. – DOI: doi.org/10.1007/s40725-020-00112-9.

14. Tajeddin B., Momen R. F. The effect of wheat straw bleaching on some mechanical properties of wheat straw/LDPE biocomposites // *Journal of Food and Bioprocess Engineering*. – 2020. – 3(1), 23–28. – DOI: 10.22059/JFABE.2020.75620.

15. Клёсов А. А. Древесно-полимерные композиты. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2010. – С. 461–512.

16. Effects of biocide treatments on durability of wood and bamboo/high density polyethylene composites against algal and fungal decay / J. Feng, J. Chen, M. Chen, X. Su, Q. Shi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017 ; 45148. – DOI: 10.1002/APP.45148.

17. Plastics : physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / V. V. Glukhikh, V. G. Buryndin, A. V. Artemov, A. V. Savinovskih, P. S. Krivonogov, A. S. Krivonogova // *Foods and Raw Material*. 2020. 8(1), 149–154. – DOI: doi.org/10.21603/2308-4057-2020-1-149-154.

18. Candelier K., Atli A., Alteyrac J. Termite and decay resistance of bioplast-spruce green wood-plastic composites // *European Journal of Wood and Wood Products*. – 2019. – 77, 157–169. – DOI: doi.org/10.1007/s00107-018-1368-y.

19. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bio-plastics : A review / E. M. N. Polman, G.-J. M. Gruter, J. R. Parsons, A. Tietema // *Science of the Total Environment*. – 2021, 753, 141953. – DOI: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953 0048-9697.

20. Marczak D., Lejcus K., Misiewicz J. Characteristics of biodegradable textiles used in environmental engineering : A comprehensive review // *Journal of Cleaner Production*. – 2020, 268, 122129. – DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122129.

21. Fujisawa S., Saito T., Isogai A. All-Cellulose (Cellulose–Cellulose) Green Composites // *Advanced Green Composites*. – 2018, 111–134. – DOI: 10.1002/9781119323327.

22. Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane : A review / H. Li, Y. Lianga, P. Li, C. He // *Journal of Bioresources and Bioproducts*. – 2020, 5(3), 163–179.

23. Lignin based nano-composites: Synthesis and applications / G. Parvathy, A. S. Sethulekshmi, Jitha S. Jayan, Akhila Raman, Appukuttan Saritha // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2021, 145, 395–410. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.017 0957-5820.

24. Gama N., Ferreira A., Evtuguin D. V. New poly(lactic acid) composites produced from coffee beverage wastes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021, 138(35), 51434. – DOI: https://doi.org/10.1002/app.51434.

25. Wolski K., Cichosz S., Masek A. Surface hydrophobisation of lignocellulosic waste for the preparation of biothermoelastoplastic composites // *European Polymer Journal*. – 2019, 118, 481–491.

26. Ionic liquid pretreatment of bagasse improves mechanical property of bagasse/polypropylene composites / K. Ninomiya, M. Abe, T. Tsukegi, K. Kuroda, M. Omichi, K. Takada, M. Noguchi, Y. Tsuge, C. Ogino, K. Takid, T. Taima, K. Uzawa, K. Takahashi // *Industrial Crops & Products*. – 2017, 109, 158–162. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.019>.

27. Lignin-containing Adhesion Enhancer for Wood-plastic Composites / G. Shulga, B. Neiberte, J. Jaunslavietis, A. Verovkins, S. Vitolina, V. Shakels, S. Livcha // *Bioresources*. – 2021, 16(2), 2804–2823. – DOI: 10.15376/biores.16.2.2804-2823.

28. Fungi Resistance of Organo-Montmorillonite Modified Lignocellulosic Flour / Polypropylene Composites // R. Liu, M. Liu, J. Cao, E. Ma, A. Huang // *Polymer Composites-2017*. – 2017. – DOI: 10.1002/pc.24413.

29. Луканина Ю. К., Попов А. А. Оксобиодеградируемые полимерные материалы (Обзор) // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021, № 3, 9–15. – DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-3-9-15.

30. An Overview of the Main Trends in the Creation of Biodegradable Polymer Materials / I. N. Vikhareva, E. A. Buylova, G. U. Yarmuhametova, G. K. Aminova, A. K. Mazitova // *Journal of Chemistry*. – 2021. – DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/5099705>.

31. Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green / A. Pellis, M. Malinconico, A. Guarneri, L. Gardossi // *New Biotechnology*. – 2020, 60, 146–158.

32. К вопросу оценки биодеградации модифицированных термопластов и полимерных композиций / Л. Н. Студеникина, М. В. Шелкунова, Т. Е. Кудина, В. О. Иушин, С. Ю. Домарева // *Модели и технологии природообустройства (региональный аспект)*. – 2020. – № 1. – С. 42–47.

33. Accelerated Weathering Effects on Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and PHBV/TiO₂ Nanocomposites / A. Antunes, A. Popelka, O. Aljarod, M. K. Hassan, A. S. Luyt // *Polymers*. – 2020, 12, 1743; doi:10.3390/polym12081743.

34. Accelerated weathering behavior of castor oil bio-based thermo-sets / A. E. David, A. P. William, C. I. Helen, A. R. Luis // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2020 ; e49509, doi.org/10.1002/app.49509.

35. Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its bio-composites : A review / M. E. Gonzalez-Lopez, A. S. Martin del Campo, J. R. Robledo-Ortiz, M. Arellano, A. A. Perez-Fonseca // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020 ; 109290, doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109290.

36. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. Введ. 1977-01-01. – URL : docs.cntd.ru

37. Об утверждении перечня видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронения которых запрещается : распоряжение Правительства РФ № 15 89-р от 25.07.17. – URL: docs.cntd.ru

38. Исследование биоразлагаемой добавки и её влияния на свойства древесно-полимерного композита / Т. С. Выдрина, А. Е. Шкуро, А. В. Артёмов, А. В. Савиновских // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2019. – Т. 22. – № 10. – С. 48–53.

39. Спиглазов А. В., Ставров В. П. Влияние размеров древесных частиц и степени наполнения на текучесть композиций с полипропиленом // Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 50–52.

40. Bledzki A., Faruk O. Creep and impact properties of wood fibre-polypropylene composites: influence of temperature and moisture content // Composites Science and Technology. – 2004. – V. 64. – № 5. – P. 693–700.

41. Sobczak L., Lang R. W., Haide A. Polypropylene composites with natural fibers and wood // Composites Science and Technology. – 2012. – V. 72. – № 5. – P. 550–557.

42. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers / E. Franco-Marquès, J. A. Méndez, M. A. Pèlach, F. Vilaseca, J. Bayer, P. Mutjé // Chemical Engineering Journal. – 2011. – P. 1170–1178.

43. Aurrekoetxea J., Sarrionandia M., Gomez X. Effects of microstructure on wear behaviour of wood reinforced polypropylene composite // Wear. – 2008. – V. 265. – № 5. – P. 606–611.

44. Effect of lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP / sawdust composites / H. S. P. Bettini, M. P. Pereirade, M. Josefovich, P. Andres, R. Muñoz, C. Lotti, L. Henrique, C. Mattoso // Carbohydrate Polymers Carbohydrate Polymers. – 2013. – V. 94. – № 2. – P. 800–806.

45. Nourbakhsh A., Ashori A., Tabrizi A. K. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish // Composites Part B : Engineering. – 2014. – P. 279–283.

46. Безруких А. Д., Веденский А. С. Исследование влияния на городскую среду опавших листьев // Юный ученый. – 2017. – № 4. – С. 84–85.

47. Thakur V. K., Thakur M. K., Gupta R. Review : Raw Natural Fiber – Based Polymer Composites // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2019. – V. 19. – № 3. – P. 256–271. – DOI: 10.1080/1023666X.2014.880016.

48. Mohammed L., Ansari M. N., Pua G., Jawaid M., Islam M. S. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications // International Journal of Polymer Science. – 2015. – P. 1–15. – DOI: 10.1155/2015/243947.

49. Ngo T.-D. Natural Fibers for Sustainable Bio-Composites // *Natural and Artificial Fiber-Reinforced Composites as Renewable Sources*. – 2018. – P. 107–126. – DOI: 10.5772/intechopen.71012.

50. Leao A. L., Souza S. F., Cherian B. M. Pineapple leaf fibers for composites and cellulose // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2010. – V. 522. – № 1. P. 36–41. – DOI: 10.1080/15421401003722930.

51. Mirmehdi S. M., Zeinaly F., Dabbagh F. Date palm wood flour as filler of linear low-density polyethylene // *Composites: Part B* 56. – 2014. – V. 56. – P. 137–141. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.08.008.

52. Lomelí-Ramírez M. G., Kestur S. G., Manríquez-González R., Iwakiri S., Bolzon G. de Muniz T. S. Flores-Sahag Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II – Structure and properties // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – V. 102. – P. 576–583. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.11.020.

53. Haameem J. A., Majid M. S. A., Afendi M., Marzuki H. F. A., Hilmi E. A., Fahmi I., Gibson A. G. Effects of water absorption on Napier grass fibre / polyester composites // *Composite Structures*. – 2016. – V. 144. – P. 138–146. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.02.067

54. Haameem J. A., Abdul Majid M. S., Afendi M., Marzuki H. F. A., Fahmi I., Gibson A. G. Mechanical properties of Napier grass fibre/polyester composites // *Composite Structures*. – 2016. – V. 136. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.09.051.

55. Bakar N. A., Sultan M. T. H., Azni M. E., Ariffin A. H. Investigation of the mechanical properties of Napier-grass reinforced composites for the aerospace industry: a review // *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*. – 2019. – P. 321–334. – DOI: 10.1016/B978-0-08-102290-0.00014-3.

56. Ramanaiah K. R., Prasad A.V., C. Reddy K. H. Thermo physical properties of elephant grass fiber-reinforced polyester composites // *Materials Letters*. – 2012. – V. 89. – P. 156–158. – DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.070.

57. Guna V., Ilangovan M., Adithya K., Koushik A. C. V., Srinivas C. V., Yogesh S., Nagananda G. S., Venkatesh K., Reddy N. Biofibers and bio-composites from sabai grass: A unique renewable resource // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – V. 218. – P. 243–249. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.085.

58. Hirunpraditkoon S., García A. N. Kinetic study of vetiver grass powder filled polypropylene composites // *Thermochimica Acta*. – 2009. – V. 482. – № 1. – P. 30–38. – DOI: 10.1016/j.tca.2008.10.004.

59. Suryanto H., Solichin S., Yanuha U. Natural Cellulose Fiber from Mendong Grass (*Fimbristylis globulosa*) // *Fiber Plants. Sustainable Development and Biodiversity*. – 2016. – V. 13. – P. 35–52. – DOI: 10.1007/978-3-319-44570-0_3.

60. Лазарев Н. Н., Кремин В. В., Виноградов Е. С. Урожайность кормовых угодий в зависимости от состава высеянных травосмесей и удобрений // Растениеводство, защита растений. – 2010. – № 5. – С. 31–38.

61. Иванов Д. А., Карасева О. В., Рублюк М. В. Изучение динамики продуктивности трав на основе данных многолетнего мониторинга // Аграрн. наука евро-северо-востока. – 2021. – Т. 22. – № 1. – С. 76–84. – DOI: 10.30766/2072-9081.2021.22.1.

62. Иванов Д. А., Карасева О. В., Рублюк М. В. Результаты многолетнего мониторинга урожайности травостоев разного возраста в Центральном Нечерноземье // Земледелие. – 2018. – № 7. – С. 39–41. – DOI: 10.24411/0044-3913-2018-10711.

63. Кудрявцев А. Д., Шкуро А. Е., Кривоногов П. С. Исследование физико-механических свойств ацетилцеллюлозных этролов // Вестник Технол. ун-та. – 2019. – Т. 22. – № 12. – С. 28–31.

64. Asim S. Hemp fiber and its composites – A review // Journal of Composite Materials. – 2012. – V. 4. – № 8. – P. 973–986.

65. Mutje P, Lopez J. P., Lopez A., Vallejos M. E., Vilaseca F. Full exploitation of cannabis sativa as reinforcement / filler of thermoplastic composite materials // Compos Part A-Appl S. – 2007. – V. 38. – P. 369–377.

66. Yamamoto T., Medina L., Schledjewski R. Tensile properties of natural fiber reinforced thermoset composites // Adv. Compos. Lett. – 2005. – V. 14. – P. 29–34.

67. Khoathane M. C., Vorster O. C., Sadiku E. R. Hemp fiber reinforced 1-pentene/polypropylene copolymer : The effect of fiber loading on mechanical and thermal characteristics of the composites // J. Reinf. Plast. Comp. – 2008. – V. 27. – P. 1533–1544.

68. Wambua P., Ivens J., Verpoest I. Natural fibers: Can they replace glass in fiber reinforced plastics? // Compos. Sci. Technol. – 2003. – V. 53. – P. 1259–1264.

69. Hull D., Clyne T. W. An introduction to composite materials. – New York, USA : Cambridge University Press, 1996. – 326 p.

ЧАСТЬ 2

ПЛАСТИКИ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В научно-исследовательских учреждениях, вузах и лабораториях промышленных предприятий был разработан ряд способов получения пластиков без применения синтетических связующих (ПБС), из них глубоко проработку и внедрение получили несколько технологий:

1) одностадийный способ получения пьезотермопластиков (ПТП), разработанный в Белорусском технологическом институте под руководством А. Н. Минина [1];

2) двухстадийный способ получения пластиков из гидролизованных опилок, разработанный в Ленинградской лесотехнической академии под руководством Н. Я. Солечника [2];

3) способ получения лигноуглеводных пластиков (ЛУДП), разработанный в Уральском ЛТИ под руководством В. Н. Петри [3];

4) технология парового взрыва, разработанная в Институте химии древесины Латвийской АН под руководством Я. А. Гравитис [4].

Несмотря на очевидные экологические и, казалось бы, экономические преимущества ПБС (ПТП, ЛУДП) перед другими древесными пластиками (ДП) (ДСтП, ДВП, фанера), внедрение технологии по производству ПБС (ПТП, ЛУДП) осуществляется очень медленно и в малых масштабах, хотя, например, назначение плит из ЛУДП и ДСтП примерно одинаково.

Данная технология не находит широкого внедрения из-за длительного цикла прессования, потому что процесс образования прочного пластика происходит при охлаждении изделия в пресс-форме и под давлением. В результате производительность оборудования получается низкой, а расход тепла большой.

В настоящее время ведется научный поиск по совершенствованию технологии производства ПБС:

– Алтайский государственный университет (г. Барнаул) – Катраков И. Б., Маркин В. И., Базарнова Н. Г., Скурыдин Ю. Г. [5, 6];

– Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва (г. Красноярск) – Ермолин В. Н., Баядин М. А., Казицин С. Н. [7, 8];

– Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань) – Сафин Р. Р., Просвирников Д. Б., Козлов Р. Р. [9, 10].

Производство ПБС открытыми и полузакрытыми пресс-формами показало свою экономическую нецелесообразность, которая связана

с низкой производительностью прессового оборудования и значительным расходом энергии. Для эффективного решения этих вопросов необходима разработка технологии для устранения данных недостатков.

На кафедре технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» разрабатываются технологии для совершенствования производства ПБС (под руководством Бурындина В. Г.) [11, 12].

Предложено совершенствование технологии изготовления и разработана установка для прессования изделий из ПБС [13].

Установка (рис. 2.1) состоит из двух прессов, соединенных двумя тепловыми тоннелями, и группы пресс-форм с замковыми устройствами.

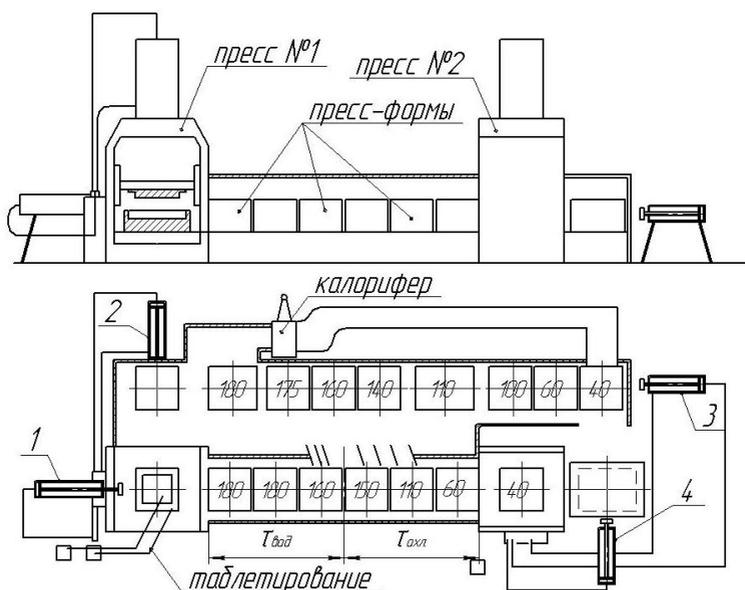


Рис. 2.1. Установка для прессования изделий ПБС:
1, 2, 3, 4 – вентиляторы

Для повышения производительности прессов предлагается использовать несколько пресс-форм с тарельчатыми пружинами (рис. 2.2). При этом один пресс работает только на смыкание последовательно подаваемых друг за другом пресс-форм, а выдержка при заданной температуре и последующее охлаждение пресс-форм с изделиями производится в тепловом тоннеле при давлении, создаваемом пружинами, находящимися в пресс-форме. В конце тоннеля на втором прессе пресс-формы

раскрываются и из них извлекаются охлажденные изделия, а пресс-формы по параллельному тоннелю возвращаются назад к первому прессу и по пути нагреваются до температуры прессования.

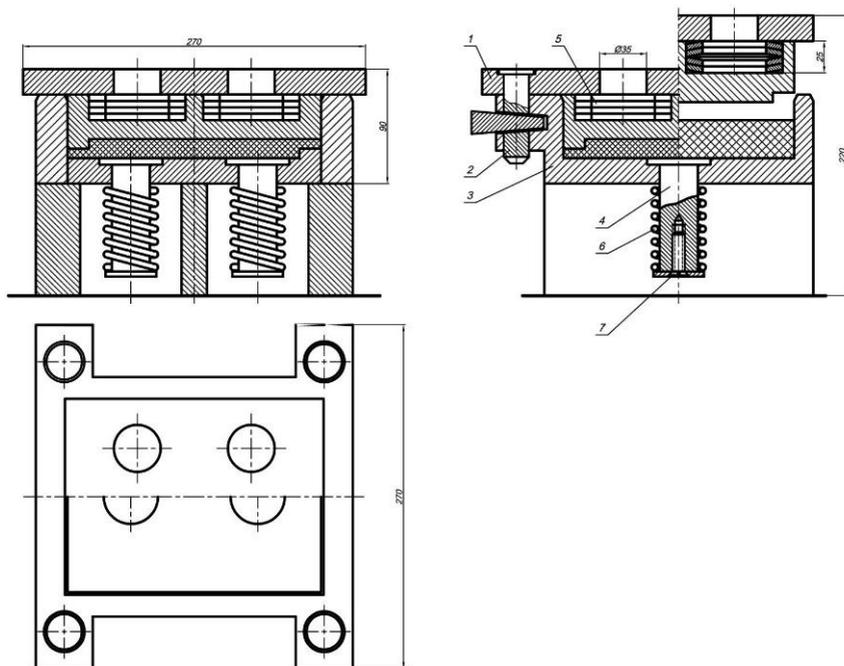


Рис. 2.2. Пресс-форма с тарельчатыми пружинами:
 1 – плита верхняя, 2 – колонка, 3 – пуансон, 4 – выталкиватель,
 5 – пружина тарельчатая, 6 – пружина винтовая, 7 – винт

Для уменьшения расхода тепла предлагается нагрев и охлаждение пресс-форм производить воздухом. При этом тепло от охлаждения форм в первом тоннеле будет передаваться на их обогрев во втором тоннеле. Такой способ нагрева и охлаждения пресс-форм значительно экономичнее электрообогрева и охлаждения водой, которая после нагрева сбрасывается в канализацию. В предлагаемой технологии исключаются расход воды на охлаждение пресс-форм и сложное подсоединение движущихся пресс-форм к электрической сети.

Экструзионный метод позволяет полностью механизировать и автоматизировать установку, обладает высокой производительностью, сокращает число технологических операций и технологических отходов при непрерывном производстве профильных изделий различного назначения

и формы. Применение изделий, изготавливаемых экструзионным методом, обеспечивает реальное снижение их материалоемкости.

Методом экструзии возможно также получать погонажные изделия с различной конфигурацией и сечениями (рис. 2.3).

Ниже приведены основные физико-механические свойства ПБС в сравнении с таковыми различных строительных материалов, которые ПБС могут заменить (табл. 2.1).

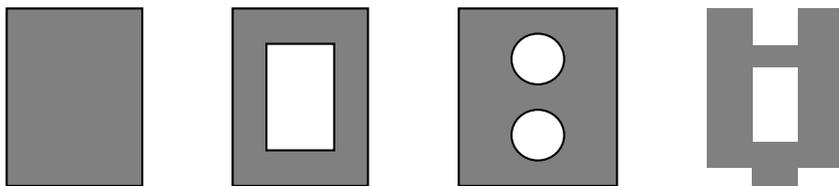


Рис. 2.3. Возможные варианты сечения изделий, получаемых методом экструзии

Таблица 2.1

Сравнительные физико-механические свойства различных строительных материалов

Показатель	ПБС*	ДСтП на КФС [14]	На минеральном вяжущем [15]	Цельная древесина [16]
Размеры сечения бруса, мм	200×150	150×200	250×150	200×150
Площадь сечения по материалу, см ²	147	147	250	300
Плотность материала, кг/м ³	1150	600	1150	600
Кажущаяся плотность, кг/м ³	550	300	770	600
Масса 1 м.п., кг	16,2	8,8	28,3	18,0
Масса 6 м.п., кг	97	53	173	108
Прочность при изгибе, МПа	20,0	1,2	3,0	85,0
Напряжения от собственного веса, МПа	1,55	0,73	0,78	0,73
Коэффициент запаса прочности	12,9	–	3,85	116,3
Прочность при сжатии, МПа	80,0	–	8,0	48,0

* Показатели рассчитаны по формулам.

Глава 1. Лигноцеллюлозное растительное сырьё пластиков без связующих

Несмотря на различия в технологическом оформлении способов, теоретические основы получения ПБС едины. Принцип получения ПБС заключается в том, что под влиянием воздействия давления и температуры прессования из древесных и других растительных пресс-материалов происходит образование пластика без добавления синтетических связующих.

1.1. Растительное сырьё древесного и недревесного происхождения

Для производства ПБС могут быть использованы различные виды растительного сырья, содержащие в своей структуре целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы.

Растительное сырьё подразделяется на древесные и травянистые растения. Содержание целлюлозы у них всегда отличается, и это во многом зависит от породы (хвойные, лиственные), климатической зоны произрастания, характера почвы, возраста (однолетние, двулетние и многолетние).

Кроме того, растительное сырьё может быть представлено в виде различных отходов – древесных (опил, стружка, неликвидная древесина с корой, ветки с хвоей и листвой) и самих растений или их шелухи.

При этом необходимо учитывать функциональный состав лигнинсодержащих веществ в исходном пресс-материале: в хвойных породах преобладает гваяцилпропановая структура, а у растительного сырья – гидроксифенилпропановая структура [11].

В табл. 2.2 представлены сведения по содержанию целлюлозы и лигнина в растительном сырье, произрастающем и образующемся в виде отходов в Свердловской области [17].

В качестве наполнителя в ПБС может использоваться древесное сырьё: древесина является возобновляемым и сравнительно дешевым источником природных высокомолекулярных соединений [18, 19].

Известно применение в составе ПБС следующих измельченных древесных наполнителей:

– отходы деревообработки (опилки, стружки, пыль). Объем древесных отходов при механической обработке древесного сырья предприятиями лесного комплекса Свердловской области составил 627,3 тыс. м³, или 38,3 % от объема перерабатываемого сырья, в том числе кусковых отходов – 405,94 тыс. м³ (24,75 %) и измельченных (опилки, стружки) – 221,36 тыс. м³ (13,55 %) [20];

– отсев, образующийся при сортировке древесной щепы. При сортировке технологической щепы и щепы из отходов лесозаготовок отделяется до 7–10 % мелочи. Для цеха по изготовлению ДСтП производительностью 100 тыс. м³ в год количество отсева может составлять 7–10 тыс. м³ [21];

– технологическая пыль, образующаяся при производстве ДСтП. Количество технологической пыли, содержащейся в общей массе стружки, колеблется от 10 до 50 % [21];

– шлифовальная пыль, образующаяся при производстве ДСтП. Количество пыли зависит от объема производства плит и припуска на шлифовку. Так, для цеха с объемом производства 100 тыс. м³ плит в год и припуске на шлифовку на обе стороны 1,5 мм количество шлифовальной пыли составляет около 7,5 тыс. т [21];

– шлифовальная пыль, образующаяся при производстве фанеры. Фанера высших сортов проходит стадию шлифования, в процессе чего образуется древесная шлифовальная пыль. До настоящего времени эта пыль, как правило, не находит эффективного применения и вывозится в отвалы [22]. Отходы фанерной промышленности составляют в балансе всех отходов деревообрабатывающей промышленности около 5 % [21];

– древесные отходы производства ДВП. Древесное волокно получают размолом щепы на волокна [23]. В производстве ДВП отходы составляют около 20 % [24].

Таблица 2.2

Химический состав различного растительного сырья [17]

Вид сырья	Содержание, %	
	Целлюлоза	Лигнин
Древесная мука (марка ДМ-250)	25,5	35,0
Опил сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvestris</i>)	44,6	31,4
Опил березы (<i>Betula</i>)	31,0	–
Листья березы (<i>Betula</i>)	10,7	30,1
Шишки сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvestris</i>)	36,7	30,3
Свежая хвоя сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvestris</i>)	34,6	–
Опавшая хвоя сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvestris</i>)	32,7	33,6
Кора сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvestris</i>)	18,0	53,5
Опавшая хвоя лиственницы сибирской (<i>Larix sibirica</i>)	14,5	53,7
Смесь опавших листьев деревьев	11,2	35,2
Шелуха пшеница (<i>Triticum</i>)	21,0	21,2
Шелуха овса обыкновенного (лат. <i>Avena sativa</i>)	18,3	21,5
Борщевик (<i>Heracleum</i>)	34,0	26,0
Смесь газонной травы (костер безостый, тимopheевка луговая, овсяница луговая и проч.)	27,5	14,2

Сырьё должно быть дешёвым, легко транспортируемым и т. п. От выбора сырья для производства ПБС также будут зависеть технологические и эксплуатационные свойства готовых изделий. При этом должна решаться одна из главных экологических проблем – это рациональное использование природных ресурсов.

Дополнительным сырьевым ресурсом является лигнинцеллюлозо-содержащие отходы сельскохозяйственного производства (костра льна, рапс, рисовая шелуха и др., а также самовозобновляемые растения: камыш, тростник и др.). Но из-за районов образования данных отходов и прорастания растительности, необходимой специальной подготовки на сегодняшнее время данным сырьевым ресурсам не уделяется должного внимания [1, 2, 25]:

- костра льна. Она представляет собой одревесневшие частицы стебля, получаемые как отходы при трепании и чесании льна. В основном костру получают из льна-долгунца. Лен-долгунец имеет гладкий стебель высотой 80–100 см, из которого получают обычно 22–24 мас. % волокна и в среднем 78–76 мас. % неочищенной костры. Количество очищенной костры составляет 55–65 мас. % стебля [26];

- костра конопли. Её получают при трепании и чесании конопли. Костра конопли гораздо крупнее льняной и больше похожа на частицы древесины, поэтому для получения частиц нужной формы костру приходится обрабатывать на истирающих мельницах [26];

- лузга подсолнечника. По своим размерам лузга лишь немного крупнее древесных частиц (2,6–5,0 мм). Наружный слой (кожура лузги) состоит из вещества, по своим свойствам напоминающего хитиновые перепонки насекомых, и покрыта растительным воском [27];

- шелуха пшеницы. В шелухе пшеницы массовая доля пентозанов составляет от 23 до 27 % [28];

- шелуха овса. Ежегодные валовые сборы этой культуры достигают 0,2–0,3 млн т. При производстве и переработке овса образуется значительное количество отходов в виде соломы и лузги, порядка 500–600 тыс. т [29].

1.2. Древесное сырьё

Исходя из анализа сырья, предполагаемого к переработке в ПБС, объёма производства, и должен разрабатываться технологический процесс и подбор оборудования.

Объектом исследования явились различные виды сырья, которые в больших количествах либо используются, либо образуются в виде отходов в лесной, деревообрабатывающей, гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности:

- отходы деревообработки – опилки, стружки, пыль, образующиеся в основном в лесопильной и деревообрабатывающей промышленности;

- шлифовальная пыль ДСтП, образуется при шлифовании древесно-стружечных плит;
- шлифовальная пыль фанеры образуется в производстве фанеры;
- гидролизный лигнин (ЛГ), получается в качестве остатка от гидролиза растительного сырья;
- древесная мука, является древесным наполнителем и служит основным сырьем для производства фенопластов.

Все указанные виды сырья, кроме древесной муки, являются непосредственно отходами производства, которые не находят должного применения.

Были исследованы следующие виды сырья: отходы деревообработки (ОДО); сосновый опил (СО); берёзовый опил (БО); шлифовальная пыль ДСтП (ШП-ДСтП); шлифовальная пыль фанеры (ШП-Ф); гидролизный лигнин (ЛГ); древесная мука (ДМ).

Из вышеприведенного сырья были получены образцы в форме дисков диаметром 30 мм при температуре 175–185 °С и давлении 35 МПа.

Технологические показатели исходного пресс-сырья и эксплуатационные свойства ПБС приведены в табл. 2.3.

Проведенные исследования показали, что большей плотностью обладают пластики из ДМ, ШП-ДСтП и ШП-Ф (см. табл. 2.3). Это связано с гранулометрическим составом композиции, т. е. чем меньше размер частиц материала, тем больше его плотность. Прочностные показатели и водостойкость ПБС зависят от плотности материала – ПБС образуется тогда, когда его плотность более 1150 кг/м³ [30]. При меньшей плотности образуется только спрессованный брикет.

Наихудшие показатели водопоглощения отмечены у изделий на основе ОДО, СО, БО – 69, 81, 58 % соответственно, наилучшие показатели – у образцов на основе ЛГ и ШП-ДСтП – 10 и 33 % соответственно. Высокая водостойкость ПБС на основе ЛГ объясняется тем, что лигнин является ароматическим полимером, придающим гидрофобность [18, 19].

Определение модуля упругости (как одного из прочностных показателей материала) проводилось на горячих и на холодных образцах. Модуль упругости на горячих образцах показывает прочность материала, а на холодных – степень отверждения материала (данный показатель является косвенным) [31]. Образцы на основе ДМ, ШП-Ф и ШП-ДСтП обладают примерно одинаковыми показателями модуля упругости, что объясняется высокой плотностью материала. Соответственно, ПБС на основе ДМ и ШП-Ф имеют наибольшие показатели сопротивлению сдвигу.

Текучесть по методу деформирования плоского образца (МДО) у лигнина лучше, чем у других материалов, это объясняется наличием большого количества остаточных кислот в лигнине (рН = 3,01), образовавшихся в результате гидролиза древесины.

Таблица 2.3
Технологические и эксплуатационные свойства ПБС
из различных видов сырья

Свойства	ПБС на основе						
	ОДО	ШП-ДСтП	ШП-Ф	ДМ	ЛГ	БО	СО
Показатель pH сырья	4,69	5,12	5,43	4,45	3,01	6,60	5,73
Плотность, кг/м ³	1300	1480	1380	1520	1140	954	1180
Модуль упругости (г), ГПа	0,45	0,67	0,93	0,61	0,61	0,77	0,52
Модуль упругости (х), ГПа	0,98	2,10	1,82	1,78	3,97	1,02	0,53
Предел текучести, МПа	1,5	1,3	1,8	1,7	1,0	1,5	1,6
Текучесть по Рашигу, мм	15	11	6	8	48	29	7
Текучесть по МДО, мм	77	78	68	70	86	75	74
Водопоглощение за 24 ч, %	69	33	36	38	10	58	81
Разбухание по толщине за 24 ч, %	54	56	35	41	5	51	91
Выделение формальдегида из сырья, мг/100 г	7,6	39,9	0,4	4,7	8,6	6,8	11,4
Выделение формальдегида из ПБС, мг/100 г	7,2	14,7	4,2	–	5,6	8,2	25,0

Практически у всех материалов очень низкая текучесть по Рашигу. Низкая текучесть не обеспечивает более полное заполнение пресс-формы. Для придания повышенной текучести пресс-материала необходимо использование модификаторов [32].

Наименьшее количество формальдегида из исходного сырья выделяется из ШП-Ф, и все показатели выделения формальдегида из всех видов сырья соответствуют классу токсичности Е-1 (выделение формальдегида < 10 мг/100 абс. сухой плиты) [21]. Исключением является шлифовальная пыль ДСтП (выделение формальдегида соответствует классу токсичности Е-3), что обусловлено гидролизом полностью или частично отвержденной смолы под влиянием температуры и влаги

из окружающей среды [21]. Такая же картина наблюдается и в ПБС: наименьшее количество формальдегида выделяется в пластиках на основе ШП-Ф.

Наилучшими показателями физико-механических свойств обладает пластик, полученный на основе ДМ (по плотности, модулю упругости, сопротивлению сдвигу, выделению формальдегида из сырья). Но при этом ДМ нельзя считать отходом производства. ДМ – это дорогой, специально изготавливаемый продукт, отвечающий определенным требованиям [33]. Тем более при её производстве ДМ подвергается значительному тепловому и механическому воздействию, что не может не сказаться на свойствах получаемых пластиков [33].

Поскольку в процессе нагрева древесины её химический состав и свойства изменяются, то необходимо обращать внимание на породу древесины и на то, подвергалась ли она термической обработке и при каких режимах.

Например, опилки от пилорамы при разделке брёвен на сортимент не подвергаются термическому воздействию, а опилки, образующиеся при механической обработке бруса и доски, термообработаны при сушке. Ещё большему температурному воздействию подвергался отсев стружек, используемых для получения древесностружечных плит. ШП-Ф и ШП-ДСтП подвергались термическому воздействию дважды: при сушке сырья и при прессовании фанеры или ДСтП.

При нагревании древесины из нее выделяются кислоты (в частности органические – уксусная и муравьиная) [18, 19]. Количество удаляющихся кислот зависит от температуры нагрева и породы древесины.

Как показано выше, кислоты оказывают благоприятное воздействие на процесс образования и свойства ПБС. Следовательно, удаление части кислот из древесины до начала пьезотермической обработки её в пресс-форме отрицательно скажется на качестве получаемого пластика [1].

Лигнин является в основном отходом гидролизных производств. В настоящее время разработан ряд технологий, позволяющих утилизировать этот вид отхода [34], в том числе и получение лигно-древесного пластика [3]. Значение рН лигнина равно 3,01, и чем выше кислотность, тем выше текучесть пресс-материала и тем лучше физико-механические показатели пластика. Высокой кислотностью исходного сырья и объясняется самый высокий показатель текучести. Проведенными ранее исследованиями [1, 3] предлагалось использовать лигнин в сочетании с древесным наполнителем. Поэтому необходимо рассматривать лигнин как модификатор, т. е. как реагент, который способен придавать те или иные свойства как исходному пресс-сырью (текучесть), так и готовому изделию (водостойкость) [3].

ПБС на основе ШП-ДСтП, обладая по ряду свойств неплохими показателями, не может быть рекомендован для получения изделий, поскольку обладает повышенной токсичностью, и тем самым изготовление изделий ПБС на основе ШП-ДСтП предполагается экологически и санитарно-опасным.

Хорошим сырьем для получения ПБС можно считать ШП-Ф. Токсичность сырья низкая, модуль упругости при изгибе образцов в 2 раза выше, чем у ОДО, и водостойкость также высокая. Но к существенным недостаткам можно отнести то, что это сырьё образуется только в местах производства фанерных плит, проблематично его концентрирование в связи с несовершенством аспирационных и пылеулавливающих устройств промышленных предприятий, при этом древесный шпон подвергается термообработке при получении фанеры.

Пластики из ОДО и СО обладают сравнительно одинаковыми свойствами, и это объясняется тем, что в деревообработке в большинстве используются хвойные породы древесины. В свою очередь, отличные свойства пластиков из ОДО и СО от пластиков из БО объяснимы различным химическим составом хвойных и лиственных пород древесины [18, 19], который и предопределяет свойства ПБС [35, 36]. В общем же показатели свойств пластиков, полученных из древесного наполнителя, ниже по сравнению с таковыми у пластиков на основе ДМ, ГЛ и ШП-Ф. Однако дешевизна, масштабы образования и универсальность древесного наполнителя позволяют изыскивать альтернативные пути совершенствования и повышения качества ПБС, полученных из этого вида сырья.

Таким образом, из всех видов рассматриваемого сырья, возможного для получения ПБС, с учетом стоимости древесного сырья, объемов образования и приемлемых технологических параметров производства и физико-механических свойств готовых изделий преобладают древесные отходы деревообработки.

При производстве изделий на основе древесных отходов основное значение приобретают свойства, характерные лишь для самих отходов. Для кусковых отходов характерны свойства исходной цельной древесины, мягкие отходы отличаются специфическими свойствами.

Одно из свойств связано с гранулометрическим составом, к которому предъявляются определенные требования.

Для получения ПБС предполагается использовать отходы деревообработки – мелкие (опилки, пыль) или крупные, кусковые, которые вначале измельчают.

Предполагается применять фракции опилок менее 1,4 мм, общее содержание которых составляет порядка 92 % [37, 38].

При распиловке исходной неокоренной древесины получаемые опилки имеют примесь коры, содержание которой зависит от фракции

опилок. Содержание коры в опилках, полученных на лесопильной раме, возрастает с увеличением размера фракции опилок.

Пригодность коры для различных видов производства зависит в первую очередь от химического состава и её физико-механических свойств. Кора хвойных деревьев отличается большим содержанием экстрактивных веществ, лигнина, золы и пентозанов [38].

Результаты определения лигнина и целлюлозы в коре сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*): целлюлоза – 18 %, лигнин – 58,6 % (для примера: сосновые опилки отходов деревообработки: 27 и 32,5 % соответственно).

Высокое содержание лигнина [39] в коре дает основание для исследования физико-механических свойств ПБС, полученных из отходов деревообработки с примесью коры.

Исследование выполнялось с использованием регрессионного двухфакторного математического планирования полного факторного эксперимента [40].

В качестве независимых факторов были приняты: содержание сосновой коры Z_1 (10–30 %); фракционный состав пресс-композиции Z_2 (0,7–1,4 мм).

В качестве выходных параметров принимались следующие физико-механические свойства: $Y(P)$ – плотность, г/см³; $Y(II)$ – прочность при изгибе, МПа; $Y(T)$ – твердость по Бринеллю, МПа; $Y(B)$ – водопоглощение за 24 ч, %; $Y(L)$ – разбухание по толщине за 24 ч, %; $Y(A)$ – ударная вязкость, кДж/м².

В соответствии с принятой матрицей планирования эксперимента методом плоского горячего прессования были изготовлены образцы-диски. Условия получения образцов ПБС и их характеристика представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Характеристика и условия изготовления ПБС
на основе отходов деревообработки и коры сосны

№	Характеристика и условия изготовления	Показатель
1	Влажность исходного пресс-сырья, %	12
2	Диаметр образцов, мм	90
3	Толщина образцов, мм	2
4	Температура прессования, °С	180
5	Давление прессования, МПа	40
6	Время прессования, мин	10
7	Время охлаждения под давлением, мин	10
8	Время кондиционирования, ч	24

После кондиционирования образцы подвергались испытаниям на определение физико-механических свойств (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Результаты испытаний на определение физико-механических свойств ПБС на основе отходов деревообработки и коры сосны

№	Физико-механические свойства					
	$Y(P)$, г/см ³	$Y(II)$, МПа	$Y(T)$, МПа	$Y(B)$, %	$Y(L)$, %	$Y(A)$, кДж/м ²
1	1046	13,3	56	110	9,0	0,9
2	1201	18,1	46	41	4,0	1,3
3	1079	12,7	72	141	13,0	0,7
4	1205	18,3	45	50	13,0	1,4

Используя регрессионный анализ, получили экспериментально-статистические модели зависимости свойств ПБС в виде полинома второй степени с линейными и смешанными эффектами факторов [40]. По результатам регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии:

$$Y(P) = 1253,33 - 2,09Z_1Z_2 + 0,03Z_1^2 - 75,517Z_2^2,$$

$$Y(II) = 19,96 - 0,001Z_1^2 - 4,11Z_2^2 + 0,07Z_1Z_2,$$

$$Y(T) = 43,2 - 0,99Z_1Z_2 + 0,02Z_1^2 + 20,9Z_2^2,$$

$$Y(B) = 30,85 + 0,04Z_1^2 + 78,23Z_2^2 - 3,33Z_1Z_2,$$

$$Y(L) = 2,775 - 0,4Z_1Z_2 + 0,005Z_1^2 + 7,7Z_2^2,$$

$$Y(L) = 2,775 - 0,4Z_1Z_2 + 0,005Z_1^2 + 7,7Z_2^2,$$

$$Y(A) = 1,49 + 0,03Z_1Z_2 - 0,0007Z_1^2 - 70,53Z_2^2.$$

На основании адекватных уравнений регрессии были выполнены графические поверхности зависимости прочности при изгибе (рис. 2.4, а) и водопоглощения (рис. 2.4, б) ПБС от содержания коры и фракционного состава пресс-сырья.

Можно сделать вывод о том, что при увеличении фракционного состава прочность при изгибе снижается до 12,7 МПа.

При минимальном значении содержания коры (10 %) и максимальном значении фракционного состава (1,4 мм) наибольшее водопоглощение составляет 141 %. А при максимальном значении содержания коры (30 %) и минимальном значении фракционного состава (0,7 мм) водопоглощение уменьшается до 41 %.

С помощью метода нелинейной оптимизации [40] по полученным уравнениям регрессии для заданных параметров была подобрана наиболее рациональная рецептура для ПБС на основе отходов деревообработки и коры сосны. Исходные данные, ограничения и результаты проведенной оптимизации показаны в табл. 2.6.

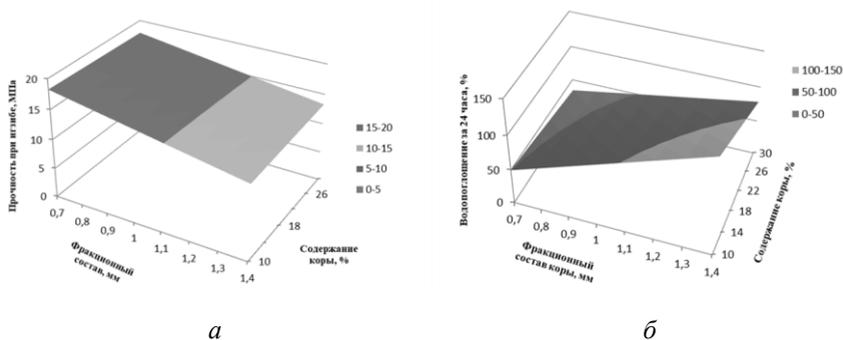


Рис. 2.4. Поверхность зависимости:
а – прочность при изгибе; *б* – водопоглощение за 24 ч

Ограничения по оптимизации приняты исходя из условий максимальных прочностных показателей (прочности при изгибе и твердости) и минимальных показателей водопоглощения и разбухания.

Таблица 2.6

Оптимизация получения ПБС на основе отходов деревообработки и коры сосны

Целевая функция, условие	Ограничения	Рациональные условия	
		Содержание сосновой коры в пресс-композиции, %	Фракционный состав пресс-композиции, мм
$Y(I) \rightarrow \max$	$10 \leq Z_1 \leq 30$ $0,7 \leq Z_2 \leq 1,4$	25	0,7
$Y(B) \rightarrow \min$	$10 \leq Z_1 \leq 30$ $0,7 \leq Z_2 \leq 1,4$	29	0,7

Используя полученные уравнения регрессии, определили расчетные значения физико-механических свойств образцов ПБС при рациональных условиях (табл. 2.7).

С целью подтверждения теоретических условий получения ПБС с рациональными физико-механическими свойствами был выполнен

эксперимент при данных условиях. Полученные образцы ПБС при рациональных условиях были испытаны на определение физико-механических свойств. Результаты экспериментальных данных и их сопоставление с расчетными представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.7

Расчетные свойства ПБС при оптимальной рецептуре при заданной целевой функции

Физико-механические свойства	Расчетные значения при заданной целевой функции	
	$Y(I)$	$Y(B)$
Модуль упругости при изгибе, МПа	5420	2371
Прочность при изгибе, МПа	18,5	12,8
Твердость, МПа	72	47
Водопоглощение за 24 ч, %	36	36
Разбухание по толщине за 24 ч, %	12,8	2,6
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,4	0,8

Таблица 2.8

Физико-механические свойства ПБС при рациональной рецептуре

Физико-механические свойства	$Y(I) \rightarrow \max$		$Y(B) \rightarrow \min$	
	Значения			
	экспериментальные	Расхождение, %	экспериментальные	Расхождение, %
Модуль упругости при изгибе, МПа	2164	60	2114	11
Прочность при изгибе, МПа	16,6	10	11,2	13
Твердость, МПа	71,2	1	47,6	0
Водопоглощение за 24 ч, %	32	11	39	-11
Разбухание по толщине за 24 ч, %	12,2	5	2,8	-8
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,3	7	0,9	-13

Достигнутые значения физико-механических свойств образцов ПБС при оптимальной рецептуре в целом совпадают с прогнозируемыми. Таким образом, подтверждается значительная достоверность описания экспериментально-статистическими моделями, полученными в результате исследования данных.

Показано, что возможно формирование материала на основе ПБС из отходов деревообработки в виде опилок с добавлением сосновой коры с приемлемыми физико-механическими свойствами.

1.3. Недревесное растительное сырьё

Результаты исследования получения ПБС на основе древесного и растительного сырья требуют учитывать функциональный состав лигнинсодержащих веществ в исходном пресс-материале [35]. Лигнины однолетних растений отличаются высоким содержанием поксифенилпропановых звеньев [41]. Кроме того, остатки недревесного растительного сырья характеризуются относительно высоким содержанием минеральных веществ [42].

Таким образом, для получения ПБС на основе недревесного растительного сырья необходимо учитывать вышеуказанные свойства.

Характеристики неизмельчённых и измельчённых (муки) шелухи пшеницы (ШПШ, ПШМ), шелухи овса (ШО, ОМ) и шелухи проса (ШП, ПРМ) в сравнении с таковыми древесной муки (ДМ) марки 180 определяли аналитическим, гравиметрическим методами и методом Фурье-ИК-спектроскопии.

Результаты определения химического состава сухих аграрных отходов аналитическими методами приведены в табл. 2.9 и на рис. 2.5 [43, 44].

Таблица 2.9
Химический состав шелухи овса и древесной муки

Марка	Содержание веществ, мас. %				
	Целлюлоза	Лигнин	Смолы и жиры	Зола	Гемицеллюлозы и другие вещества
ОМ 180	29,79	19,12	6,14	8,32	36,63
ОМ 250	42,22	15,54	3,30	8,53	30,41
ОМ 560	53,58	23,99	1,87	6,17	14,39
ДМ 180	50,02	27,84	4,44	0,92	16,78

Из результатов определения химического состава аграрных отходов следует, что наиболее близкие к древесной муке значения содержания целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз имеет мука шелухи овса марки ОМ 560. Мука шелухи овса марок ОМ 180 и ОМ 250 содержит гемицеллюлоз и других веществ в 2 раза больше, чем древесная мука (ДМ).

Все марки муки шелухи овса имеют значительно большее содержание минеральных веществ (золы) по сравнению с древесной мукой.

Литературные данные свидетельствуют [45, 46], что основным компонентом золы шелухи овса (при её общем выходе 3,5 %) так же, как шелухи риса, является двуокись кремния (70 %) в отличие от шелухи гречихи (4 %) и лузги подсолнечника (2 %).

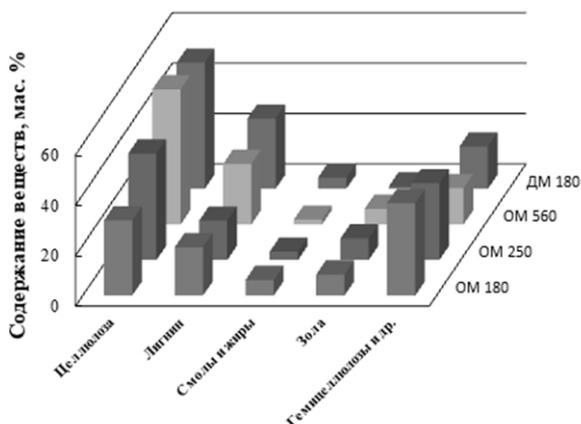


Рис. 2.5. Химический состав муки шелухи овса и древесной муки

Схожесть функционального состава древесной муки с таковым шелухи пшеницы и овса подтвердили данные их Фурье-ИК-спектров.

Для определения фракционного состава промышленных образцов муки шелухи овса и древесной муки был проведён их просев на ситах с размером ячеек 0,25, 0,18 и 0,125 мм. Массовый состав фракций муки, остающихся на ситах, приведён в табл. 2.10.

Таблица 2.10
Фракционный состав древесной муки и муки шелухи овса

Размер ячеек сит, мм	Массовая доля фракций, %			
	ДМ 180	ОМ 180	ОМ 250	ОМ 560
0,25	32,3	58,4	45,5	89,0
0,18	56,4	31,7	40,4	9,4
0,125	7,7	5,7	9,5	0,5
Поддон	3,3	2,1	2,9	0,1

Для определения линейных размеров промышленных образцов древесной муки и муки шелухи овса были использованы их фотографии, полученные с помощью цифрового микроскопа с 2,0 мегапикселями

и 500-кратным увеличением. Образцы муки рассматривались под микроскопом с увеличением в 60 раз и фотографировались (образцы фотографий приведены на рис. 2.6 и 2.7). На фотографиях штангенциркулем (с точностью измерения 0,01 мм) замерялись размеры 100 частиц муки и далее рассчитывались средние арифметические значения их действительных линейных размеров, которые представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Линейные размеры частиц промышленных образцов древесной (без включений частиц коры) и овсяной муки (без включений частиц ядра зёрен овса)

Линейный размер частиц муки, мм	Мука			
	ДМ 180	ОМ 180	ОМ 250	ОМ 560
Длина	0,14	0,17	0,17	3,28
Ширина	0,05	0,09	0,06	0,92

На фотографиях (рис. 2.6), кроме светлых частиц древесины, видно присутствие в составе древесной муки небольшого количества тёмных частиц её коры. На фотографиях шелухи овса ОМ 180 и ОМ 250 (рис. 2.7) имеется небольшое количество тёмных частиц ядра зёрен овса. Несмотря на равенство средних арифметических значений длины частиц овсяной муки ОМ 180 и ОМ 250, в составе последней присутствуют частицы более крупные по длине и ширине (см. рис. 2.7).



Рис. 2.6. Фотография древесной муки ДМ 180 с увеличением $\times 60$

На фотографиях муки ОМ 560 отсутствуют включения тёмных частиц ядра зёрен овса и видно, что длина большинства частиц этой муки значительно превосходит длину частиц муки ОМ 180 и ОМ 250.

С целью определения воздействия температуры на измельчённые аграрные отходы была проведена оценка их термической устойчивости динамическим методом термогравиметрии (ТГ) в сравнении с таковой

у древесной муки марки 180. Термические характеристики растительного сырья определялись с помощью прибора для термогравиметрического анализа TGA/SDTA 851e фирмы Mettler Toledo. Скорость нагрева образцов наполнителей массой 3–10 мг составляла 20 °С/мин в условиях атмосферного воздуха в температурном интервале 25–600 °С. Полученные интегральные кривые ТГ приведены на рис. 2.8.

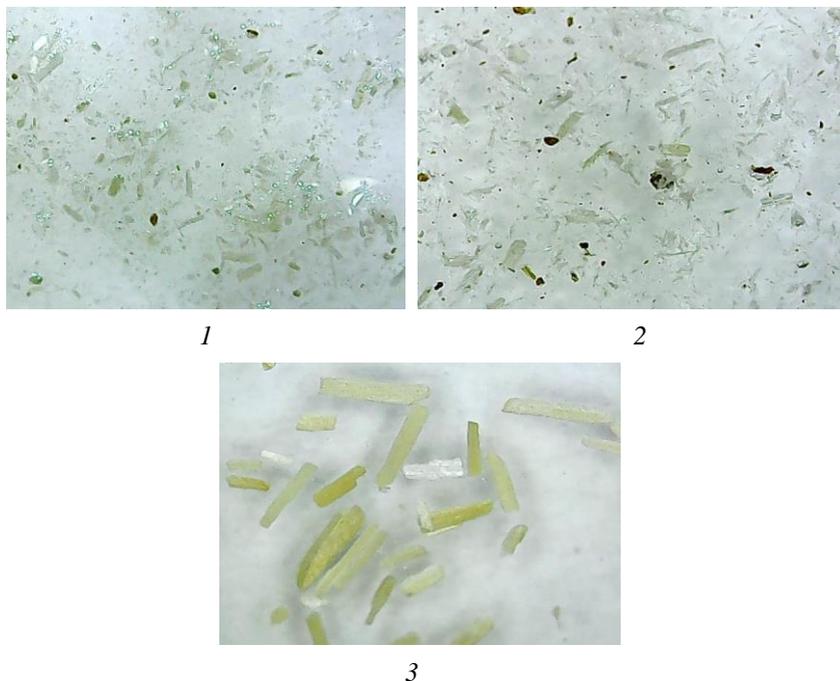


Рис. 2.7. Фотография овсяной муки с увеличением $\times 60$:
1 – ОМ 180, 2 – ОМ 250, 3 – ОМ 560

Из данных рис. 2.8 следует, что потеря массы ДМ 180 наблюдается в трёх температурных интервалах: 25–100 °С (потеря массы образца 5 %), 100–370 °С (65 %) и 370–600 °С (20 %). Общая потеря массы в исследованном диапазоне температур 50–600 °С составляет 90 %. Максимальная скорость потери массы при термической деструкции у ДМ 180 наблюдается при 365 °С, и общая потеря массы при этой температуре составляет 50 % от исходной массы образца (табл. 2.12). В зоне рабочих температур (150–250 °С) потеря массы ДМ 180 составляет 3 %.

По термической устойчивости в зоне температур до 120 °С (см. табл. 2.12) мука шелухи овса марок 180, 250 и 560 незначительно

уступает древесной муке, шелухе риса и пшеницы. При температурах от 50 до 250 °С общая потеря массы шелухи пшеницы и овса больше, чем у древесной муки и шелухи риса. Общие потери массы при нагревании до 600 °С у аграрных отходов заметно меньше, чем у древесной муки, видимо, из-за более высокого содержания в них минеральных веществ.

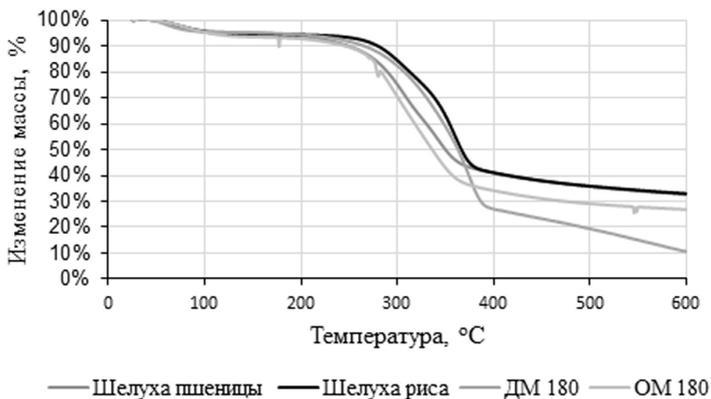


Рис. 2.8. Изменение массы растительного сырья при нагревании

Таблица 2.12

Термические характеристики растительного сырья

Растительное сырьё	Температурный интервал, °С (потеря массы, %)			Температура максимальной скорости потери массы, °С (общая потеря массы, %)
	50–120 (5 %)	150–250 (3 %)	250–600 (82 %)	
ДМ 180	50–110 (5 %)	150–250 (2 %)	250–600 (60 %)	350 (35 %)
Мука шелухи риса	50–140 (5 %)	150–250 (5 %)	250–600 (57 %)	310 (69 %)
Мука шелухи пшеницы	50–170 (7 %)	150–250 (3 %)	250–600 (62 %)	310 (40 %)
ОМ 180	35–140 (7 %)	150–250 (3 %)	250–600 (60 %)	370 (40 %)
ОМ 250	40–180 (8 %)	150–250 (2 %)	250–600 (61 %)	350 (50 %)
ОМ 560				

Полученные характеристики растительного сырья необходимо будет учитывать в анализе свойств лигноцеллюлозных материалов на их основе.

Глава 2. Закономерности образования пластиков без связующих в герметичных пресс-формах

2.1. Предварительная обработка древесного сырья

Для получения ПБС могут использоваться отходы деревообработки: мелкие (опилки, пыль) или крупные, кусковые, которые вначале измельчают.

Поскольку в процессе нагрева древесины её химический состав и свойства изменяются, то необходимо обращать внимание на породу древесины и на то, подвергалась ли она термической обработке и при каких режимах.

Так, например, опилки от пилорамы при разделке брёвен на сортаменты не подвергаются термическому воздействию, а опилки, образующиеся при механической обработке бруса и доски, термообработаны при сушке бруса или доски. Ещё большему температурному воздействию подвергался отсев стружек, используемых для получения древесностружечных плит. Шлифовальная пыль фанеры и шлифовальная пыль древесностружечных плит (ДСтП) подвергались термическому воздействию дважды: при сушке сырья и при прессовании фанеры или ДСтП.

В процессе нагрева древесины из неё удаляются летучие и в частности органические кислоты. Количество удаляющихся кислот зависит от температуры нагрева и породы древесины [1–3].

На рис. 2.9 показано, какое количество кислот (уксусной и муравьиной) удаляется из древесины сосны, ели и берёзы во время термообработки при температурах 125, 150, 175 и 200 °С [34].

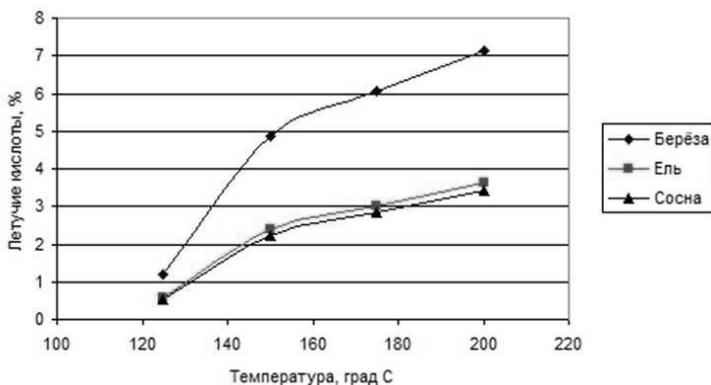


Рис. 2.9. Выделение летучих кислот (уксусной и муравьиной) в зависимости от температуры нагревания древесины

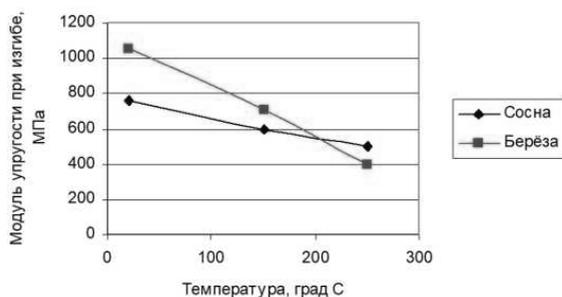
Как установлено [1–3, 47], кислоты оказывают благоприятное воздействие на процесс образования и свойства ПБС. Следовательно, удаление части кислот из древесины до начала пьезотермической обработки её в пресс-форме отрицательно скажется на качестве получаемого пластика.

При прессовании плит в открытых пресс-формах [3] материал периферийной части плиты подвергался только температурной обработке. Пластик, полученный из частиц периферийной части плиты, имел прочность при изгибе на 20–50 % ниже, чем пластик из исходных опилок.

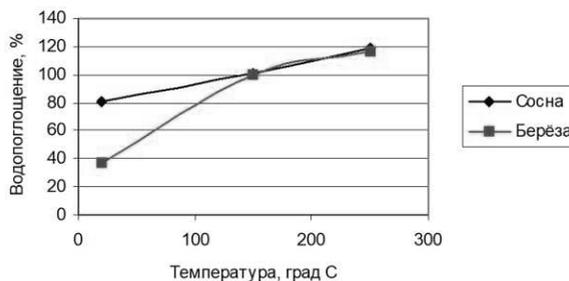
При термообработке древесного сырья реакционная способность компонентов древесины (лигнин, полисахариды) частично расходуется, и, вероятно, поэтому из термообработанной древесных частиц не получаются пластики с хорошими свойствами.

Для подтверждения вышесказанного были отпрессованы образцы – диски из нетермообработанных и термообработанных при температуре 150 и 250 °С опилок сосны и берёзы.

Результаты исследований представлены на рис. 2.10.



а



б

Рис. 2.10. Изменение физико-механических свойств ПБС, полученных из нетермообработанного и термообработанного пресс-сырья:
а – модуль упругости при изгибе, б – водопоглощение

Из рис. 2.10 следует, что все свойства пластиков, полученных из термообработанных опилок, значительно хуже таковых у пластиков, полученных из нетермообработанных опилок. Так, модуль упругости при изгибе ПБС из берёзы снизился с 1050 до 720 МПа (температура обработки 150 °С) и до 400 МПа (при температуре 250 °С), для ПБС из сосны – соответственно 760; 600 и 500 МПа. Более резкое падение прочности пластика из сосны (в 1,53 раза) можно объяснить тем, что при термообработке берёзовых опилок из них улетучилось большее количество кислот, чем из опилок сосны (см. рис. 2.9). Кислотность этой среды значительно уменьшилась. Исходное значение рН нетермообработанных опилок берёзы было 6,6; опилок сосны – 5,73.

Водопоглощение пластиков, полученных из термообработанных опилок, больше, чем пластиков из нетермообработанных опилок. При этом, как и для модуля упругости, более существенные изменения наблюдаются для пластика из берёзовых опилок (см. рис. 2.10).

Масса материала (навеска), загруженная в пресс-форму, при прессовании уменьшается. Это уменьшение зависит от породы и влажности пресс-сырья и от условий прессования: закрытая или открытая пресс-форма.

Ниже приводятся результаты изменения массы материала при прессовании образцов Рашига (закрытая пресс-форма) и образцов дисков (открытая пресс-форма) из опилок берёзы и сосны нетермообработанных и термообработанных при температурах 150 и 250 °С (рис. 2.11).

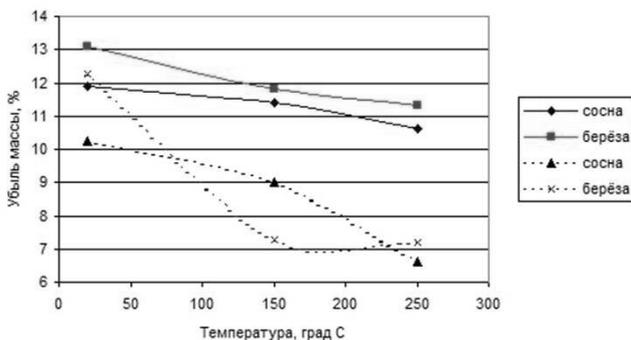


Рис. 2.11. Убыль массы образцов при прессовании отпрессованных из нетермообработанных и термообработанных древесных частиц берёзы и сосны: — образцы-диски, - - - образцы Рашига

Из рис. 2.11 видно, что убыль масс при изготовлении образцов дисков в открытой пресс-форме больше, чем при прессовании образцов Рашига в закрытой пресс-форме. Образцы из термообработанных опилок убыли в массе меньше, чем образцы из нетермообработанных опилок.

Из вышеизложенного следует, что свойства пластиков без добавления связующих в закрытых пресс-формах зависят не только от породы древесины, гранулометрического состава частиц, режимов прессования, но и от того, подвергалась ли используемая древесина термическим воздействиям и если подвергалась, то каким.

2.2. Кинетика образования ПБС на основе древесного сырья

Для определения кинетических параметров образования ПБС на основе древесного сырья использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы MettlerToledo марки DSC 823e/700.

Измерения проводились в потоке газообразного аргона, обеспечивающего необходимый теплообмен и защиту от конденсации воды и окисления образца. Образцы в количестве 5–10 мг помещали в небольшие стандартные алюминиевые тигли с выпуклой крышкой. При исследовании процесса образования ПБС в замкнутом пространстве тигель герметизировали [48]. Скорость теплового потока нагрева принималась 5, 10 и 20 К/мин.

Для подтверждения образования ПБС только в герметизированном пространстве (в закрытых пресс-формах) были рассмотрены спектры ДСК в открытых и закрытых тиглях (рис. 2.12).

Установлено, что на кривой ДСК (см. рис. 2.12, кривая 1) в открытых тиглях имеется эндотермический минимум ($T_1 \approx 60^\circ\text{C}$), который соответствует испарению воды и летучих. Об этом свидетельствует кривая термогравиметрии (ТГ) – уменьшение массы образца.

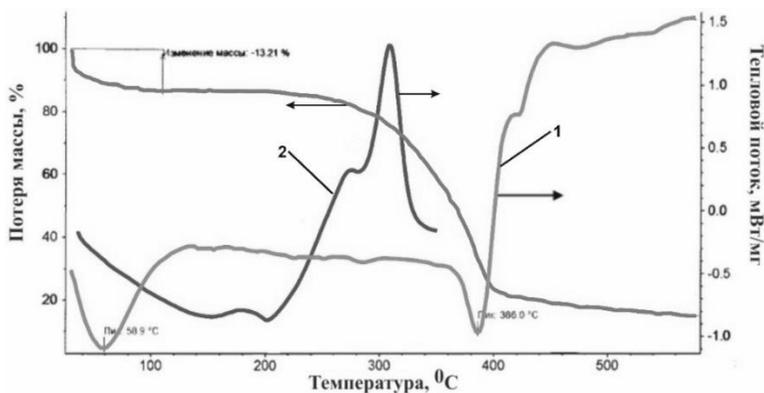
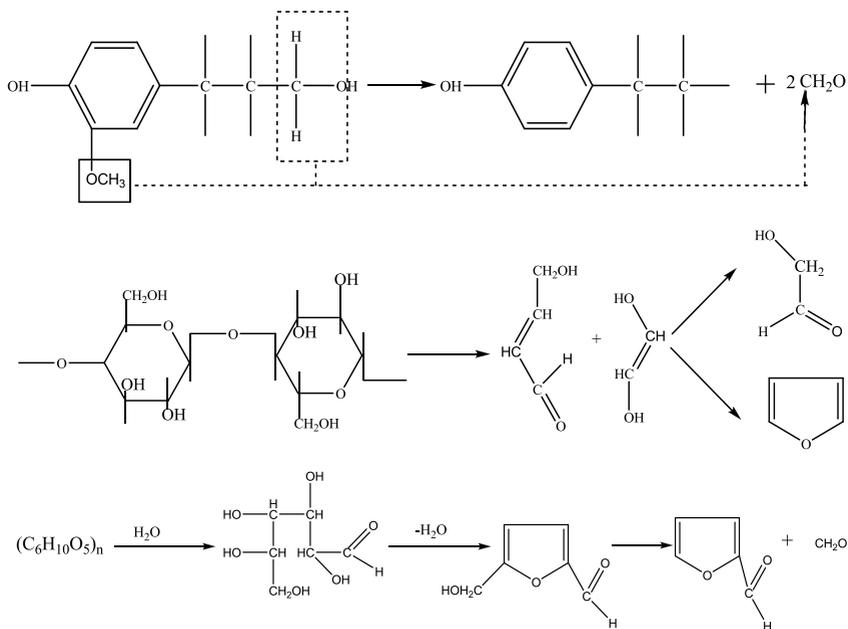


Рис. 2.12. Зависимость теплового потока w при образовании ПБС из отходов деревообработки (сосна, влажность – 8 %) от температуры в открытых (1) и закрытых (2) тиглях (скорость нагрева – 20 К/мин)

Второй эндотермический пик ($T_2 \approx 386 \text{ }^\circ\text{C}$) соответствует деструкции древесины, при этом углеродный остаток состоит из двух частей (углеводной и ароматической), что подтверждает два различных значения теплоемкости.

Совсем другой вид имеет кривая ДСК в закрытых тиглях (см. рис. 2.12, кривая 2). Имеется эндотермический экстремум при температуре $140\text{--}190 \text{ }^\circ\text{C}$ и экзотермический максимум при $245\text{--}310 \text{ }^\circ\text{C}$.

Считаем с учетом монографии Г. Н. Кононова [19], что можно выделить следующие реакции термогидролитической деструкции компонентов древесины под действием температуры, давления и влаги, отвечающие процессу гидролиза лигнин-углеводного комплекса и легкогидролизуемой части целлюлозы:

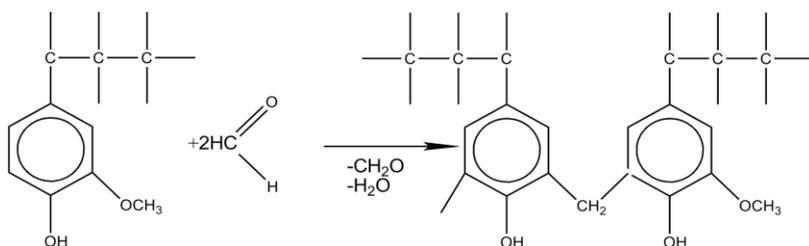
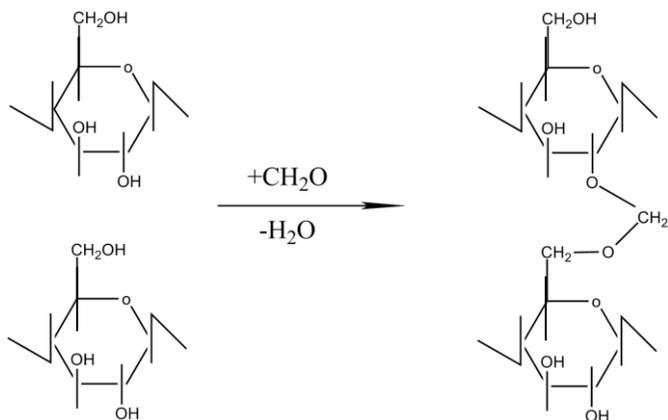
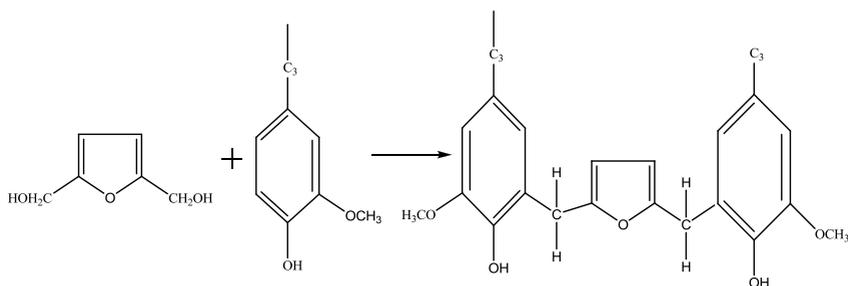


Проведенные исследования методом ДСК показывают, что наилучшей моделью, описывающей процесс гидротермического гидролиза древесины, является процесс вида **A – 1 → B**.

Так как процесс катализируется кислотами, которые образуются при пиролизе древесины, а также за счет наличия смоляных кислот, содержащихся в составе экстрактивных веществ, – это реакция n -го порядка с автокатализом.

Экзотермический максимум соответствует процессам поликонденсации, которые и обуславливают процесс образования ПБС.

Поликонденсация фрагментов компонентов древесины с многофункциональными компонентами древесины может быть описана следующими реакциями:



Изучение процесса образования ПБС методом ДСК в закрытых тиглях при разных скоростях нагрева с применением программного продукта Netzsch (термокинетика) показало, что наиболее достоверной моделью является $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$. При этом первый этап – реакция n -го порядка с автокатализом, второй этап – реакция n -го порядка. Результаты расчетов приведены в табл. 2.13.

Таблица 2.13
Кинетические параметры процесса образования ПБС

№ п/п	Показатель	Влажность пресс-материала, %	
		8	14
Первый этап процесса			
1	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_1, c^{-1}$	3,46	8,53
2	Энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$	83,6	101,3
Второй этап процесса			
3	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_2, c^{-1}$	9,82	12,54
4	Энергия активации $E_2, \text{кДж/моль}$	111,2	85,64
5	Порядок реакции, n	0,94	1,4
6	Коэффициент корреляции, r^2	0,91	0,98

Из табл. 2.13 видно, что для первого этапа процесса образования пластика наибольшей энергией активации обладает немодифицированная композиция влажностью 14 % – 101,3 кДж/моль. Такое значение энергии активации для немодифицированной композиции можно объяснить тем, что на стадии первого этапа происходит только деструкция компонентов древесины под действием температуры и давления.

Используя найденные значения кинетических параметров образования ПБС, рассчитали время, необходимое для достижения степени превращения 50 и 90 % (t_{50} и t_{90}) немодифицированного пресс-материала при влажности 8 % и различных температурах термической обработки (табл. 2.14).

Таблица 2.14
Расчетные значение времени достижения степени превращения 50 и 90 % при различных температурах и влажности пресс-материала 8 %

№ п/п	Температура, °С	Степень превращения, мин	
		t_{50}	t_{90}
Первый этап процесса			
1	90	6,8	–
2	120	6,8	6,9
3	150	0,85	2,7
Второй этап процесса			
1	170	14	–
2	180	7,2	16
3	190	3,2	8,7

Для выявления влияния влажности исходного пресс-сырья на технологические и эксплуатационные свойства были проведены испытания свойств ПБС (табл. 2.15).

Изучено методом ДСК влияние влажности на процесс образования ПБС: чем влажность больше, тем меньше прочностные показатели.

Таблица 2.15

**Физико-механические свойства ПБС,
полученные при различной влажности пресс-материала**

№ п/п	Физико-механические свойства	Влажность пресс-материала, %		
		8	12	16
1	Модуль упругости при изгибе, МПа	116,7	71,1	46,1
2	Прочность при изгибе, МПа	11,9	8	6,9
3	Твердость, МПа	44,4	29,7	25,7
4	Число упругости, %	71,2	67,1	58,9
5	Водопоглощение, %	76,5	59,1	65,7
6	Разбухание, %	7,8	6	5,8

2.3. Закономерности образования ПБС на основе шелухи пшеницы

В работе для получения пластика из шелухи пшеницы для химической активации лигнина использована смесь пероксида водорода и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия (МВМФН) с брутто-формулой $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$.

Для изучения формальной кинетики химических реакций лигнина шелухи пшеницы в присутствии пероксида водорода и МВМФН с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведены измерения тепловых потоков в закрытых стальных тиглях [49–52]. ДСК измерения проводились при скоростях нагрева 2,5; 5,0; 10,0 и 20,0 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 300 °С.

Исходная влажность пресс-материала w составляла 8 и 16 %, расход пероксида водорода – 1 и 6 мас. % (от содержания лигнина в пресс-сырье), расход МВМФН – 6 % (от массы пероксида водорода).

Анализ кинетических зависимостей по Friedman указывает, что процесс гидротермической деструкция лигнин-углеводного комплекса достаточно сложный (это свидетельствует о непостоянстве энергии активации в зависимости от степени превращения).

Поэтому для расчета кинетических параметров применялась формальная кинетика с использованием зависимостей для реакции

1-го порядка, 2-го порядка, n-порядка и n-порядка с автоускорением. Наилучшей моделью является реакция 2-го порядка.

Кинетические параметры представлены в табл. 2.16. На стадии формирования пластика проведены аналогичные расчеты по кривым ДСК.

Таблица 2.16

Кинетические параметры процесса образования ПБС
на основе шелухи пшеницы в присутствии пероксида водорода

№ п/п	Показатель	Шелуха пшеницы	
		1 % H ₂ O ₂ w = 8 %	6 % H ₂ O ₂ w = 16 %
Первая стадия процесса (гидротермическая деструкция лигнин-углеводного комплекса)			
1	Предэкспоненциальный множитель lgA ₁ , с ⁻¹	3,54	7,19
2	Эффективная энергия активации E ₁ , кДж/моль	52,3	82,1
3	Порядок реакции, n	0,9	1,1
4	Коэффициент корреляции процессов, r	0,87	0,97
Вторая стадия процесса (формирование пластика)			
1	Предэкспоненциальный множитель lgA ₂ , с ⁻¹	6,02	8,61
2	Эффективная энергия активации E ₂ , кДж/моль	92,5	115,2
3	Порядок реакции, n	3,1	2,9
4	Коэффициент корреляции процессов, r	0,94	0,95

Таким образом, скорость процесса гидротермической деструкции лигнин-углеводного комплекса и стадии формирования ПБС зависит не только от расхода пероксида водорода, но и от химического строения лигнина.

В качестве объектов исследования использовали шелуху пшеницы фракцией 0,4–5 мм различной влажности w (8, 12 и 16 %) и химические модификаторы (пероксид водорода Н и гидролизный лигнин L).

Для определения кинетических параметров образования растительного пластика использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы MettlerToledo марки DSC 823e/700.

Измерения проводились в потоке газообразного аргона, обеспечивающего необходимый теплообмен и защиту от конденсации воды и окисления образца по методике, приведенной в работах [48–53].

Снятие ДСК кривых проводили в закрытых тиглях при трёх скоростях нагрева (5, 10 и 20 К/мин), что позволило рассчитать кинетические параметры формальной кинетики образования ПБС. Для расчета использовали программный продукт фирмы Netzsch (термокинетика).

становлено, что наиболее достоверной моделью (коэффициент корреляции более 0,91, табл. 2.17) является модель вида: $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$. При этом первый этап – реакция n -го порядка с автокатализом, второй этап – реакция n -го порядка.

Таблица 2.17

Кинетические параметры процесса образования ПБС на основе шелухи пшеницы и гидролизного лигнина в присутствии пероксида водорода

№ п/п	Показатель	Свойства ПБС		
		w = 12 %	L = 3 %, H = 0,1 %, w = 12 %	L = 35 %, H = 5 %, w = 12 %
Первый этап процесса				
1	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_1, c^{-1}$	6,29	7,55	11,89
2	Энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$	89,5	100,8	140,0
Второй этап процесса				
3	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_2, c^{-1}$	6,84	4,87	–
4	Энергия активации $E_2, \text{кДж/моль}$	102,6	83,1	–
5	Порядок реакции, n	1,15	1,16	–
6	Коэффициент корреляции, r^2	0.993	0.987	0.918
Примечание. L – лигнин, %, H – пероксид водорода, %, w – влажность, %.				

Из табл. 2.17 видно, что для первого этапа процесса образования пластика наименьшей энергией активации обладает немодифицированная пресс-композиция с влажностью 12 %, которая составляет 89,5 кДж/моль, а наибольшей (140 кДж/моль) – модифицированная пресс-композиция с влажностью 12 %, расходом лигнина 35 % и пероксида водорода 5 %.

На втором этапе процесса образования пластика наименьшей энергией активации обладает модифицированная композиция с пероксидом водорода 0,1 % и расходом лигнина 3 %, которая составляет 83 кДж/моль.

Введение гидролизного лигнина в пресс-композицию приводит к увеличению энергии активации, что обусловлено его меньшей химической активностью.

Таким образом, методом ДСК исследован процесс образования ПБС на основе шелухи пшеницы в герметичной пресс-форме. Полученные кинетические данные показывают, что наблюдается двухступенчатый режим превращения компонентов растительного сырья в пластик.

Глава 3. Модификация сырья пластиков без связующих

Одним из недостатков ПБС являются низкие показатели пластично-вязкостных свойств исходного древесного пресс-сырья. Данная проблема может быть решена несколькими путями. Тем не менее все существующие методы сводятся к модификации исходного пресс-материала.

На основании анализа литературных данных можно выделить следующие виды модификации при получении ПБС:

- химическая – за счет введения непосредственно в пресс-композицию как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных химических веществ-модификаторов [54–56];

- механическая – за счет гидродинамической деструкции полимера – кавитации древесного пресс-сырья [57, 58];

- химико-механическая – за счет гидролиза слабых связей в матрице растительной биомассы и механического разрыхления твердого сырья при резком падении давления – взрывного автогидролиза [59, 60];

- биологическая – за счет трансформации лигноцеллюлозной составляющей микроорганизмами или ферментами – биодеструкции древесного и растительного субстрата [61, 62];

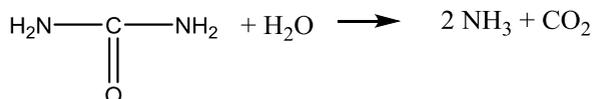
- физическая – за счет изменения физических свойств полимеров и преобразования их надмолекулярной структуры под влиянием физических воздействий, таких как УФ-облучение, вибрация, электромагнитное излучение, ультра- и инфразвук и т. п. Возможность структурной модификации обусловлена тем, что надмолекулярная структура полимеров является подвижной системой: в зависимости от условий одна форма может переходить в другую [63, 64].

Несмотря на все очевидные преимущества использования модификации исходного пресс-сырья, имеются и её недостатки. Основным недостатком всех видов модификации – это удорожание материалов на основе ПБС. При этом каждый вид модификации имеет и свои индивидуальные недостатки. Так, например, использование химических веществ может быть экологически небезопасно. Механическая и физическая модификация имеет сложное аппаратное исполнение. Биологическая модификация требует выполнения и соблюдения санитарно-эпидемиологических мероприятий.

3.1. Химическая модификация низкомолекулярными веществами

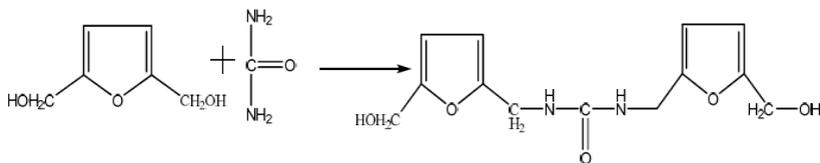
Для древесных отходов, обработанных модификаторами (например, уротропином, карбамидом и сульфатом меди), максимумы пиков на кривых ДСК сдвигаются влево, что указывает на то, что данные соединения выступают в качестве катализаторов вышеуказанных процессов ($T_1 \approx 70-90$ °С, $T_2 \approx 150-170$ °С), ускоряя процесс гидролиза полисахаридов древесины (особенно гексазанов).

Уротропин (гексаметилентетрамин) и карбамид под воздействием температуры, давления и влаги разлагаются по следующим схемам:

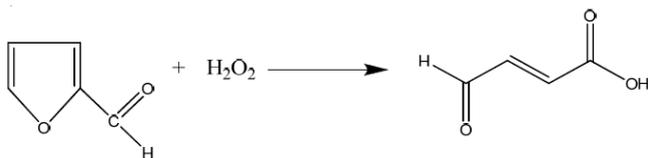


Образующие продукты при гидротермической обработке пресс-материала, в частности формальдегид, могут участвовать в реакциях поликонденсации с компонентами древесины по вышеуказанным схемам.

При этом модифицирующие вещества могут самостоятельно участвовать в процессах образования пластика. Например, карбамид может участвовать в поликонденсационных процессах взаимодействия с компонентами древесины по схеме



Авторами работ [65] установлено, что реакция взаимодействия фурфурола с пероксидом водорода приводит к преимущественному образованию 2(5H)-фуранона или 5-гидрокси-2(5H)-фуранона. Образовавшие продукты могут участвовать в реакциях поликонденсации при образовании ПБС:



Взаимодействие мочевины с древесиной в принципе может протекать не только с участием карбонильных и гидроксильных групп лигнина, но и полисахаридов. Учитывая это, можно полагать, что подвергнутая гидротермической обработке древесина должна более интенсивно взаимодействовать с мочевиной, чем нативная древесина [54].

С целью изучения влияния модификатора в виде карбамида (мочевины) на физико-механические свойства ПБС на основе сосновых опилок использовались опилки сосны обыкновенной с фракционным составом 0,7–1,2 мм и абсолютной влажностью 6 %.

Для выполнения исследования были изготовлены образцы диаметром 40 мм и толщиной 2 мм. Изготовление образцов осуществлялось методом плоского горячего прессования в герметичной пресс-форме при постоянных значениях параметров прессования: давлении 35 МПа, температуре 180 °С.

В качестве модификатора использовался 15 %-ный раствор карбамида (мочевины).

Для исследования свойств пластиков, полученных на основе модифицированных опилок сосны, в работе использовался двухуровневый трехфакторный эксперимент математического планирования (табл. 2.18) [40].

Таблица 2.18

Матрица планирования эксперимента

№ опыта	Факторы в натуральных значениях			Факторы в кодированных значениях		
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	9	4	0,4	1	-1	-1
2	3	4	0,4	-1	-1	-1
3	9	10	0,4	1	1	-1
4	3	10	0,4	-1	1	-1
5	9	4	1,2	1	-1	1
6	3	4	1,2	-1	-1	1
7	9	10	1,2	1	1	1
8	3	10	1,2	-1	1	1
9	6	7	0,7	0	0	0
10	6	7	0,7	0	0	0
11	6	7	0,7	0	0	0

В качестве независимых факторов были использованы: расход карбамида (Z₁, по а. с. в., %), влажность исходных древесных частиц (Z₂, %), а также фракционный состав древесных частиц (Z₃, мм).

За выходные параметры были приняты: плотность (P , кг/м³), модуль упругости при изгибе (E , МПа), твёрдость (T , МПа), водопоглощение (B , %) и разбухание (L , %).

Физико-механические свойства полученных ПБС на основе модифицированных карбамидом сосновых опилок представлены в табл. 2.19.

По полученным экспериментальным данным с использованием средств ПП Microsoft Excel были определены уравнения регрессий для значимых параметров оптимизации с оценкой их достоверности [40].

Таблица 2.19

Физико-механические свойства ПБС
на основе модифицированных опилок

№ п/п	$Y(P)$, кг/м ³	$Y(E)$, МПа	$Y(T)$, МПа	$Y(B)$, %	$Y(L)$, %
1	1210	3365	53,3	59	45,1
2	1175	3146	57,7	46	35,2
3	1124	3074	53,8	39	26,5
4	1179	3019	47,6	44	28,1
5	1171	2692	68,3	62	47,8
6	1162	2125	72,9	51	21,7
7	1160	2371	19,8	48	40,4
8	1053	2323	18,4	48	36,6
9	1183	2702	58,6	41	31,4
10	1148	2455	52,1	43	28,8
11	1157	2554	47,2	40	27,2

Высокие значения достоверности для параметров оптимизации (E , B) дают основание для применения системы линейных уравнений для описания изучаемых процессов влияния переменных факторов на параметры оптимизации в виде полинома первой степени с учётом взаимодействия факторов:

$$Y(E) = 3245,29 + 75,07Z_1 + 34,33Z_2 - 1178,81Z_3 - 9,48Z_1Z_2 + 35,4Z_1Z_3$$

при $1 - \alpha = 0,95$;

$$Y(B) = 35,58 + 3,36Z_1 + 0,79Z_2 + 4,69Z_3 - 0,40Z_1Z_2 + 0,31Z_1Z_3$$

при $1 - \alpha = 0,95$.

Неадекватные уравнения получились по параметрам оптимизации: P , T , L ($1 - \alpha < 0,95$).

При использовании адекватных уравнений регрессии были построены графические поверхности зависимости (рис. 2.13–2.14).

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. У модуля упругости при изгибе пластика наблюдается 2 точки максимума:

- при минимальной влажности пресс-сырья и максимальном расходе модификатора (при фиксированном значении фракционного состава пресс-сырья 0,7 мм);

- при минимальной фракции пресс-сырья и максимальном расходе модификатора (при фиксированном значении влажности пресс-сырья 7 %).

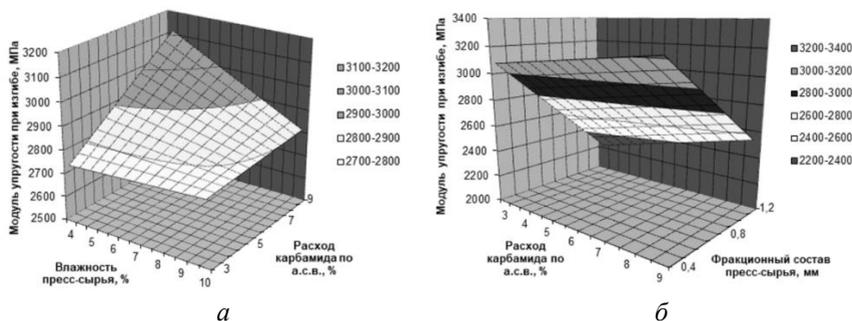


Рис. 2.13. Зависимость модуля упругости при изгибе ПБС:
 а – от расхода карбамида и влажности пресс-сырья;
 б – от расхода карбамида и фракционного состава пресс-сырья

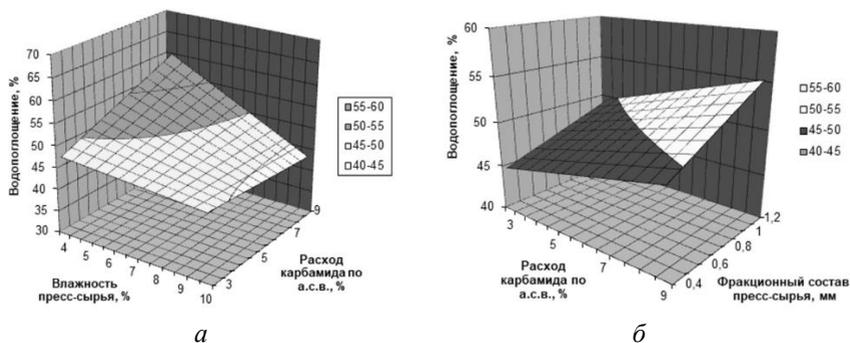


Рис. 2.14. Зависимость водопоглощения за 24 ч ПБС:
 а – от расхода карбамида и влажности пресс-сырья;
 б – от расхода карбамида и фракционного состава пресс-сырья

При этом максимальные значения модуля упругости при изгибе достигаются для первой точки в 3115 МПа, а для второй – в 3220 МПа. То есть на прочностные показатели пластика в большей степени оказывает влияние фракционный состав модифицированной карбамидом пресс-композиции.

2. У показателя водопоглощения наблюдается 2 точки минимума:

- при максимальной влажности пресс-сырья и максимальном расходе модификатора (при фиксированном значении фракционного состава пресс-сырья 0,7 мм);

- при минимальной фракции пресс-сырья и минимальном расходе модификатора (при фиксированном значении влажности пресс-сырья 7 %).

Минимальные значения водопоглощения достигаются для первой точки в 43 %, а для второй – 45 %. Таким образом, для достижения минимального водопоглощения необходимо учитывать и влажность пресс-композиции, и её фракционный состав.

С помощью анализа данных поверхностей и решения системных уравнений был найден оптимальный режим прессования для получения ПБС исходя из условий максимального модуля упругости при изгибе и минимального водопоглощения.

Результаты выполненной оптимизации:

1) целевая функция «Модуль упругости при изгибе»: $Z_1 = 9\%$ (по а. с. в.); $Z_2 = 4\%$; $Z_3 = 0,7$ мм; $Y(E) = 3115$ МПа; $Y(B) = 60\%$;

2) целевая функция «Водопоглощение»: $Z_1 = 9\%$ (по а. с. в.); $Z_2 = 10\%$; $Z_3 = 0,7$ мм; $Y(E) = 809$ МПа; $Y(B) = 43\%$.

С учетом найденных условий получения ПБС с оптимальными физико-механическими свойствами был проведен эксперимент при этих условиях (табл. 2.20). Были приняты расчетные условия исходя из наибольшего модуля упругости при изгибе [66].

Параллельно были определены физико-механические свойства у образцов, не подвергнутых модификации (контроль).

Таблица 2.20

Физико-механические свойства ПБС по оптимальной рецептуре

Физико-механические свойства	ПБС на основе сосновых опилок	
	Контроль	с карбамидом
Плотность, кг/м ³	1020	1110
Модуль упругости при изгибе, МПа	2860	3620
Твердость по Бринеллю, МПа	22	24
Водопоглощение за 24 ч, %	68	52
Разбухание по толщине за 24 ч, %	7,6	7,2

Приведенные результаты (см. табл. 2.20) показывают хорошую схожимость рассчитанных и экспериментальных данных.

По результатам проведенных испытаний можно констатировать следующее.

1. В изучаемых интервалах параметров оптимизации влияние модификатора в виде 15 %-ного раствора карбамида на прочностные

показатели имеет прямую зависимость – с повышением расхода модификатора они увеличиваются. Основными факторами, оказывающими влияние на показатели водостойкости ПБС на основе модифицированных карбамидом сосновых опилок, являются в первую очередь влажность и фракционный состав исходной пресс-композиции.

2. Использование карбамида в качестве модификатора исходного пресс-сырья в виде сосновых опилок, позволяет получать ПБС с более высокими физико-механическими показателями свойств.

Известно [18], что скорость гидролиза гемицеллюлоз и лигнина зависит от температуры и кислотности среды.

Сульфат меди при гидролизе даёт кислую среду, и это ускоряет поликонденсационный процесс, кроме того, он является антисептиком.

Целью данной работы являлось изучение влияния модификатора в виде сульфата меди (медного купороса) на физико-механические свойства ПБС на основе опилок лиственницы.

В качестве исходного пресс-сырья использовались опилки лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). Содержание лигнина в исходном сырье составляло 38 %, целлюлозы – 36 %.

В качестве модификатора использовался 5 %-ный раствор сульфата меди (медного купороса).

Для исследования свойств пластиков, полученных на основе модифицированных опилок лиственницы, с целью оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов при получении данных пластиков в работе был проведен двухфакторный эксперимент со звездными точками ($-\alpha$ и $+\alpha$) [40].

Области изменения факторов:

– расход раствора медного купороса по а.с.в. опилок ($Z_1, \%$) – $\min(-1) = 3, \max(+1) = 7, \min(-\alpha) = 2,68, \max(+\alpha) = 7,32$;

– влажность исходного пресс-сырья ($Z_2, \%$) – $\min(-1) = 8, \max(+1) = 16, \min(-\alpha) = 7,36, \max(+\alpha) = 16,64$.

Постоянными факторами являлись: давление прессования – 40 МПа; температура прессования – 180 °С; продолжительность прессования – 10 мин; продолжительность охлаждения пресс-формы под давлением – 10 мин; фракционный состав пресс-сырья – 0,7 мм.

Образцы изготавливались в виде дисков диаметром 90 мм и толщиной 2 мм в закрытых пресс-формах методом плоского горячего прессования.

Матрица планирования с натуральными и кодированными значениями полного факторного эксперимента со звездными точками представлена в табл. 2.21.

За выходные параметры были взяты следующие свойства ПБС: $Y(P)$ – плотность, г/см³; $Y(E)$ – модуль упругости при изгибе, МПа;

$Y(I)$ – прочность при изгибе, МПа; $Y(T)$ – твердость по Бринеллю, МПа; $Y(B)$ – водопоглощение за 24 ч, %; $Y(L)$ – разбухание по толщине за 24 ч, %; $Y(A)$ – ударная вязкость, кДж/м².

Таблица 2.21

Матрица планирования эксперимента

№ опыта	Кодированные значения факторов		Натуральные значения факторов	
	X_1	X_2	Z_1	Z_2
1	-1	-1	3	8
2	1	-1	7	8
3	-1	1	3	16
4	1	1	7	16
5	+ α	0	7,32	12
6	- α	0	2,68	12
7	0	+a	5	16,64
8	0	-a	5	7,36
9	0	0	5	12

Примечание. При $n_0 = 2$; $\alpha^2 = 1,66$; $\alpha = \sqrt{1,66} = 1,29$; $+\alpha = 1,29$; $-\alpha = -1,29$.

Физико-механические свойства полученных ПБС на основе модифицированных медным купоросом опилок лиственницы представлены в табл. 2.22.

Таблица 2.22

Физико-механические свойства ПБС
на основе модифицированных опилок лиственницы

№ п/п	$Y(P)$, г/см ³	$Y(E)$, МПа	$Y(\Pi)$, МПа	$Y(T)$, МПа	$Y(B)$, %	$Y(L)$, %	$Y(A)$, кДж/м ²
1	1188	2121	7,8	71	24	1,7	0,9
2	1210	2953	11,5	38	25	2,8	0,9
3	1181	9685	10,9	25	9	1,8	0,8
4	1190	2633	7,7	15	13	1,7	0,8
5	1220	8323	6,6	31	18	1,0	0,9
6	1221	3429	7,4	15	28	1,7	1,9
7	1221	8457	9,4	20	16	0,6	0,9
8	1164	6538	12,1	17	9	2,0	1,4
9	1216	2039	9,4	41	11	1,8	0,8

Полученные экспериментальные данные физико-механических свойств образцов были подвергнуты регрессионному анализу. По результатам регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии:

$$Y(P) = 1147 + 7,2Z_1 + 3,5Z_2 - 0,4Z_1Z_2,$$

$$Y(E) = -13693 + 2915,8Z_1 + 1585,6Z_2 - 246,4Z_1Z_2,$$

$$Y(\Pi) = -1,9 + 2,6Z_1 + 0,9Z_2 - 0,2Z_1Z_2,$$

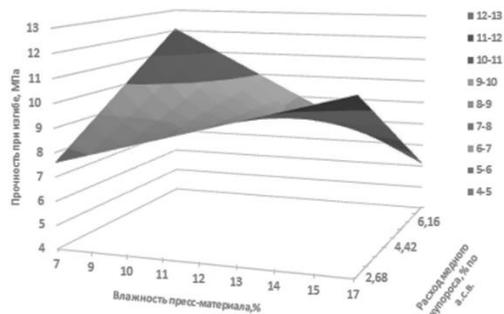
$$Y(T) = 113,2 - 10,7Z_1 - 6,1Z_2 + 0,7Z_1Z_2,$$

$$Y(B) = 32 - 1,4Z_1 - 1,1Z_2 + 0,1Z_1Z_2,$$

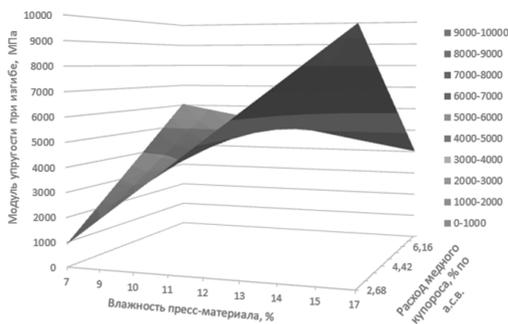
$$Y(L) = 0,6 + 0,4Z_1 + 0,1Z_2 - 0,03Z_1Z_2,$$

$$Y(A) = 1,7 - 0,06Z_1 - 0,02Z_2 - 0,002Z_1Z_2.$$

По полученным уравнениям регрессии были построены поверхности отклика изученных свойств в зависимости от величины варьируемых факторов (рис. 2.15–2.16).

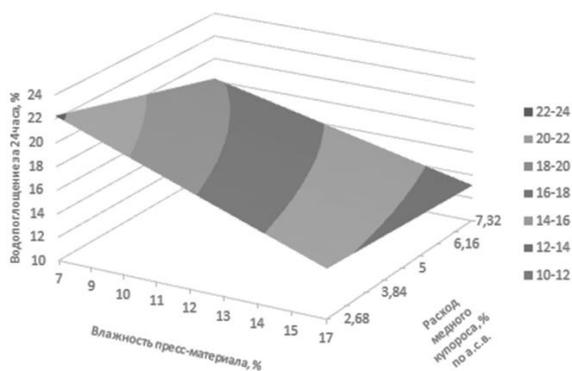


а

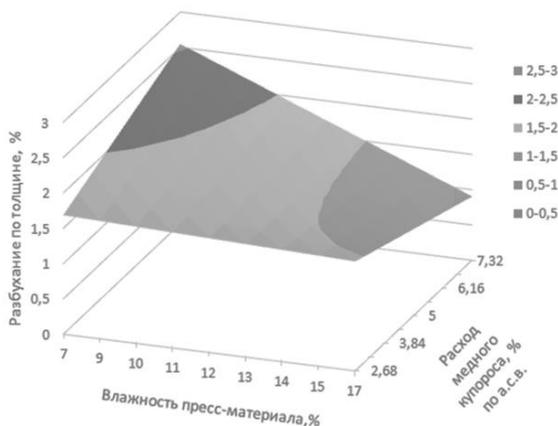


б

Рис. 2.15. Поверхность зависимости прочности при изгибе (а) и модуля упругости при изгибе (б) ПБС от расхода медного купороса и влажности пресс-сырья



а



б

Рис. 2.16. Поверхность зависимости водопоглощения за 24 ч (*а*) и разбухания по толщине (*б*) ПБС от расхода медного купороса и влажности пресс-сырья

Проведенными исследованиями установлено:

1) у прочностных показателей пластика наблюдается 2 точки максимума:

- при минимальной влажности пресс-сырья и максимальном расходе модификатора;
- при максимальной влажности пресс-сырья и минимальном расходе модификатора.

При этом максимальные значения достигаются для прочности при изгибе в первой точке (12,1 МПа), а для модуля упругости при изгибе – во второй (9685 МПа);

2) у показателей водостойкости пластика имеется четкая зависимость: увеличение влажности пресс-сырья и расхода модификатора в изучаемых интервалах приводит к снижению водопоглощения за 24 ч и разбухания по толщине, которое достигает 28 и 0,6 % соответственно.

Для нахождения рациональных рецептур был применен метод нелинейной оптимизации исходя из условий максимальной прочности при изгибе и минимального водопоглощения материала.

Для получения однозначного решения были введены ограничения как по диапазону изменения изучаемых факторов, так и на физико-механическим свойствам пластика:

- расход раствора медного купороса по а. с. в. опилок – 2,68–7,32 %;
- влажность исходного пресс-сырья – 7,36–16,64 %.

Результаты выполненной оптимизации представлены в табл. 2.23.

Таблица 2.23

Рациональная рецептура

Фактор	Целевая функция	
	Прочность при изгибе	Водопоглощение
Z_1	3,87	2,68
Z_2	7,36	12,27

Результаты расчетной оптимизации были сопоставлены с результатами экспериментальных данных (с наилучшими значениями физико-механических свойств). Результаты сопоставления приведены в табл. 2.24.

Таблица 2.24

Расчетные и экспериментальные значения физико-механические свойства ПБС

№	Физико-механические свойства	Целевая функция					
		Прочность при изгибе			Водопоглощение		
		Значения					
		расчётные	экспериментальные	Разница, %	расчётные	экспериментальные	Разница, %
1	Прочность при изгибе, МПа	9,1	12,1	+33	9,5	6,6	-31
2	Модуль упругости при изгибе, МПа	2247	9685	+331	5470	2039	-63
3	Водопоглощение за 24 ч, %	21	28	+33	18	9	-50
4	Разбухание по толщине, %	2,8	2,8	0	2,8	0,6	-78

В изучаемых интервалах параметров оптимизации невозможно достигнуть получения образцов, обладающих высокими показателями прочности и водостойкости. Основным фактором, оказывающим влияние на прочностные показатели ПБС на основе модифицированных опилок лиственницы, является в первую очередь влажность исходного пресс-сырья, а на показатели водостойкости – расход модификатора.

По результатам проведенных испытаний, можно констатировать следующее.

1. Возможно получение ПБС на основе модифицированных сульфатом меди опилок лиственницы с удовлетворительными показателями физико-механических свойств (табл. 2.25).

Таблица 2.25

Сводная таблица физико-механических свойств ПБС
на основе различного пресс-сырья

№ п/п	Показатель	ПБС			
		Сосна	Лиственница		
		w = 12 %	w = 12 %	w = 7,4 %; P = 5 %	w = 12,3 %; P = 5 %
1	Прочность при изгибе, МПа	8	25	12,1	9,4
2	Твердость, МПа	29	11	17	41
3	Модуль упругости при изгибе, МПа	1038	3597	818	476
4	Водопоглощение, %	59,1	96,6	8,5	11
5	Разбухание, %	6,0	10,1	2,0	1,8
Примечание. w – влажность пресс-сырья, P – расход раствора медного купороса по а. с. в. опилок.					

2. Физико-механические свойства ПБС, полученного из модифицированного пресс-сырья на основе опилок лиственницы, не уступают, а по некоторым показателям даже и превосходят свойства ПБС, полученного из традиционного пресс-сырья – отходов деревообработки в виде сосновых опилок.

3. Модификация опилок лиственницы сульфатом меди позволяет получать ПБС с высокими показателями водостойкости.

3.2. Использование катализаторов типа полиоксометаллатов

Активация лигнина при получении ПБС возможна в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов (например, марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$), которые

позволяют повысить эффективность процесса частичной деструкции лигнин-углеводного комплекса [67] 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 (H_2O_2), что положительно отражается на кинетике и глубине процесса окисления фенолсодержащих соединений [68–70].

Изучена возможность получения ПБС с использованием системы пероксида водорода и катализатора ванадомолибденофосфата натрия в более «мягких» условиях за счет снижения температуры прессования.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-диски диаметром 90 мм и толщиной 2 мм методом горячего прессования в закрытых пресс-формах, согласно технологическому режиму, представленному в табл. 2.26.

Таблица 2.26

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, ч	24

В качестве пресс-сырья использовались древесные отходы на основе сосновых опилок. Исходная влажность пресс-материала составляла 12 %; фракция пресс-материала – 0,7 и 1,3 мм. Расход пероксида водорода – 5 мас. % (от содержания лигнина в пресс-сырье), расход катализатора – 1 % (от массы пероксида водорода).

После кондиционирования образцы были испытаны на физико-механические свойства: твердость, водопоглощение, разбухание, прочность при изгибе, ударная вязкость, модуль упругости при изгибе.

В результате проведенных исследований показано, что получение ПБС возможно на основе древесных отходов при введении в реакционную смесь катализатора ванадомолибденофосфата натрия (табл. 2.27).

При снижении температуры горячего прессования показатели механических свойств увеличиваются, и это более заметно при использовании фракции древесных отходов размером 0,7 мм.

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

(см. табл. 2.27). Это может быть связано с тем, что используемый катализатор способствует образованию большего количества функциональных групп.

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

Таблица 2.27

Физико-механические свойства ПБС
с добавлением катализатора $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$

Физико-механические свойства	Катализатор											
	отсутствует (контроль)			при наличии			отсутствует (контроль)			при наличии		
	Фракция 0,7 мм						Фракция 1,3 мм					
Температура прессования, °С	180	170	160	180	170	160	180	170	160	180	170	160
Плотность, кг/м ³	1088	1115	1088	1063	1139	1149	1014	1163	1094	1136	1132	1070
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,3	1,3	1,5	1,6	2,2	1,8	1,4	1,2	1,1	0,9	0,9	1,7
Модуль упругости при изгибе, МПа	1477	1654	1551	1387	1678	1618	1044	2669	972	2417	1991	4645
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
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
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
Водопоглощение, %	45	53	78	119	132	150	35	61	84	77	159	244
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

При использовании более крупной фракции пресс-материала (1,3 мм) прочностные показатели (модуль упругости при изгибе, прочность при изгибе, твердость) образцов ПБС без использования катализатора ниже по сравнению с таковыми у образцов, полученных при использовании катализатора (см. табл. 2.27).

Но при этом наблюдается снижение физико-механических показателей при уменьшении температуры прессования как у образцов, полученных с использованием катализатора, так и у полученных без его участия.

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

3.3. Комплексное использование модификаторов

В качестве объектов исследования использовали сосновые опилки фракцией 0,4–0,7 мм с влажностью 8, 12, 18 % и комплекс химических модификаторов: изометилтетрагидрофталевоый ангидрид (ИМТГФА), гидролизный лигнин (ГЛ), кавитационный лигнин (КЛ) и активный лигнин (АИ).

Для изучения влияния исходной влажности пресс-материала и его химической модификации на физико-механические свойства были изготовлены образцы ПБС методом горячего прессования в закрытой пресс-форме в виде диска диаметром 90 мм и толщиной 2 мм. Режимы изготовления образцов: давление прессования – 40 МПа, температура прессования – 165–195 °С, время прессования – 10 мин и охлаждения под давлением – 10 мин, время кондиционирования – 24 ч.

В качестве переменных факторов были выбраны содержание ГЛ (Z_1) – 3–77 мас. %, температура прессования (Z_2) – 165–195 °С, содержание ИМТГФА (Z_3) – 1–7 мас. % и влажность пресс-композиции (Z_4) – 6–18 мас. %.

Для нахождения оптимальных условий получения ПБС проведено математическое планирование эксперимента с использованием плана Бокса – Уилсона типа 2^{4-1} [40].

Используя результаты, получили уравнения регрессии в виде полинома второй степени по каждому определенному свойству ПБС с оценкой значимости коэффициентов по критерию Стьюдента и адекватности уравнений по критерию Фишера.

С помощью пакета ППП Microsoft Excel «Поиск решения» были рассчитаны рациональные режимы прессования ПБС исходя из условий максимальных прочностных показателей и водостойкости.

Для нахождения рационального режима получения ПБС с высокими прочностными свойствами в качестве целевой функции использовалось

уравнение твердости, так как оно более достоверно по критерию Фишера, чем уравнения прочности при изгибе:

$$Y(T) = 2094,682 - 22,7082Z_2 + 0,01001 Z_1^2 + 0,070731 Z_2^2 + 2,867344 Z_3^2 + 0,528836 Z_4^2 - 0,01464Z_1Z_2 + 0,119196Z_1Z_3 + 0,096814Z_1Z_4 - 0,20282Z_2Z_3 - 0,12712Z_2Z_4 + 1,004348Z_3Z_4.$$

Кроме того, для получения однозначного решения были введены ограничения как по диапазону изменения изучаемых факторов, так и по другим определенным свойствам пластика. При нахождении рационального режима получения ПБС с высокими показателями водостойкости в качестве целевой функции использовалось уравнение водопоглощения:

$$Y(B) = 579,66 - 5,164643621Z_2 + 0,004302 Z_1^2 + 0,015717 Z_2^2 + 0,508606 Z_3^2 + 0,083767 Z_4^2 - 0,00697946Z_1Z_2 + 0,058506239Z_1Z_3 + 0,03344138Z_1Z_4 - 0,0922069Z_2Z_3 - 0,0418828Z_2Z_4 + 0,749358107Z_3Z_4.$$

Результаты расчета рациональных значений получения ПБС приведены в табл. 2.28.

Таблица 2.28

Рациональные значения факторов получения ПБС

Факторы	Целевая функция	
	Твердость	Водопоглощение
Z_1	3	68
Z_2	180	195
Z_3	4	2
Z_4	6	17

Проведенные расчеты показали, что для изготовления ДБС с заданными свойствами требуется различная рецептура (см. табл. 2.28) пресс-композиции и условия его получения. При найденных рациональных значениях были изготовлены образцы и определены их физико-механические свойства (табл. 2.29).

Исходя из анализа данных поверхностей и решений систем уравнений, используя средства ПП Microsoft Excel, подобрали рациональный режим биоактивации древесного пресс-сырья активным илом для ПБС исходя из условий получения максимальных прочностных показателей и показателя водостойкости.

В качестве переменных факторов были выбраны содержание КЛ (Z_1) – 3–77 мас. %, температура прессования (Z_2) – 165–195 °С, количество ИМТГФА (Z_3) – 1–7 мас. % и влажность пресс-композиции (Z_4) – 6–18 мас. %, продолжительность активации (Z_5) – 7–20 сут, расход иловой смеси (Z_6) – 10–20 %.

Таблица 2.29

Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств ПБС при рациональных условиях

Свойство	Прочностные показатели		Показатели водопоглощения	
	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Расчетное значение	Экспериментальное значение
Прочность при изгибе, МПа	14	12	–	–
Модуль упругости, МПа	2066	2154	2123	1402
Твердость, МПа	99	42	40	20
Водопоглощение, %	74	59	18	34
Разбухание, %	4,0	5,0	0,5	1,0

При нахождении рационального режима получения ПБС с использованием активного ила с высокими показателями водостойкости в качестве целевой функции использовалось линейное уравнение водопоглощения:

$$Y(B) = 166,67 + 0,11Z_1 - 0,74Z_2 - 0,21Z_6 - 0,22Z_5 + 0,97Z_4.$$

При найденных рациональных значениях были изготовлены образцы и определены их физико-механические свойства (табл. 2.30).

Таблица 2.30

Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств ПБС из биоактивированного пресс-сырья при рациональных условиях

Свойство	Прочностные показатели	
	Расчетное значение	Экспериментальное значение
Прочность при изгибе, МПа	5,2	3,4
Модуль упругости, МПа	2275	2154
Твердость, МПа	64	49
Водопоглощение, %	31	73
Разбухание, %	3	3

Показано, что путем модификации древесных частиц уротропином, пероксидом водорода, кавитационным лигнином можно улучшить эксплуатационные свойства древесных пластиков, которые можно получать из этих пресс-материалов без добавления связующих в закрытых пресс-формах. При этом возможно использование смесей модификаторов.

В табл. 2.31 приведены сводные данные ПБС с использованием различных модификаторов.

Таблица 2.31

Физико-механические свойства

№ п/п	Физико-механические свойства	Влажность			Модификатор, w = 12 %			
		8	12	16	4 % C ₆ H ₁₂ N ₄	1,8 % H ₂ O ₂	КЛ 15 %	КЛ 40 % Расход АИ 15 %*
1	Модуль упругости при изгибе, МПа	1734	1038	1272	3101	1355	1576	2154
2	Прочность при изгибе, МПа	12	8	7	12,8	10,3	9,1	3,4
3	Твердость, МПа	44	29	25	29,8	27,7	15	49
4	Водопоглощение, %	76,5	59,1	65,7	148	121,7	29	73
5	Разбухание, %	7,8	6	5,8	12	7,92	2	3

* По количеству пресс-сырья.

Установлено влияние влажности пресс-материала на процесс образования ПБС: чем больше влажность, тем меньше показатели физико-механических свойств, такие как прочность при изгибе, твердость, модуль упругости при изгибе.

Глава 4. Биостойкость и биоразлагаемый потенциал пластиков без связующих

4.1. Оценка биоразлагаемости ПБС

Проведены исследования основных физико-механических свойств ПБС и анализ их потенциала биоразложения.

Задачами исследования являлись сравнительный анализ физико-механических характеристик и потенциала биоразложения опытных партий растительных пластиков без связующего на основе шелухи пшеницы и проса и партий древесного пластика без связующего на основе опилок.

Для проведения исследований были изготовлены образцы пластиков без связующего на основе древесного и растительного сырья. Контрольная партия образцов была изготовлена из древесных опилок технологических (ГОСТ 18320-78), опытные партии – из шелухи проса и шелухи пшеницы, являющихся отходами крупяного производства. Использовали пресс-материал с влажностью 12 %, затем прессованием в лабораторных условиях получали диски толщиной 2,0 и 4,0 мм, диаметром 90 мм.

Анализ физико-механических характеристик образцов выполняли до испытания на биостойкость и биодеструкцию и после него. Определяли показатели прочности (плотность, прочность при изгибе, твердость, число упругости, модуль упругости при сжатии, модуль упругости при изгибе, разрушающее напряжение, предел текучести) и водопоглощения. Исследование потенциала биоразложения проводили следующим образом: испытуемые образцы выдерживали в течение 21 сут в активном грунте, затем оценивали основные визуальные морфологические признаки биодеструкции образцов; кроме того, проводили тест с прорастанием семян овса и клевера на субстрате, содержащем образцы.

Почва для выдержки образцов была приготовлена в соответствии с ГОСТ 9.060-75, рН почвенной вытяжки составлял 7,0 на начало испытаний, коэффициент биологической активности 0,8. Микробиоценоз почвы сформирован нативными полевыми штаммами микроорганизмов исходных компонентов почвенной смеси.

При анализе визуальных признаков биодеструкции оценивали расслоение, разбухание, разрыхление, появление макро- и микрополостей, изменение формы и размера частиц основного растительного компонента, фибрилляцию и фрагментацию частиц, изменение окраски участков образца, наличие колоний микроорганизмов, гифов, плодовых тел грибов внутри или на поверхности образца, ослизнение поверхности. Образцы, не разрушенные во время теста на биоразложение, исследовали на прочность и водопоглощение.

Для теста с растениями готовили субстрат из двух слоёв универсального грунта, чередующихся с двумя слоями образцов, соотношение по объему составляло 60 и 40 %. Контрольная проба была представлена универсальным грунтом. В субстрат высевали семена овса и клевера, проращивали в течение 21 сут, далее оценивали состояние растений: скорость роста, сформированность стебля, листьев опытных и контрольных проб. Состояние корневой системы растений определяли визуально в видимом свете и в ультрафиолетовом свете.

Исследование потенциала биоразложения ПБС на основе древесных опилок, шелухи проса и шелухи пшеницы показало, что все исследуемые материалы обладали сравнительно одинаковым высоким потенциалом биоразложения.

Анализ морфологических признаков биодеструкции материалов после 21 сут экспозиции в активном грунте обнаружил значительные изменения у всех исследованных образцов. Так, 100 % образцов имели признаки ослизнения поверхности, краевое разбухание и очаговое изменение цвета поверхности (рис. 2.17).



Рис. 2.17. Внешний вид образцов ПБС (на основе древесных опилок, шелухи пшеницы и проса) после 21 сут экспозиции в активном грунте

Продольное и поперечное расслоение, разрыхление в толще образца, а также наличие макрополостей в краевой области и вдоль расслоений выявили у 60 % образцов пластика на основе шелухи проса, у 58 % образцов пластика на основе шелухи пшеницы и у 47 % пластиков на основе древесных опилок (рис. 2.18). Участки расслоения и разрыхления имели размеры от 1,5 до 5,5 мм.



Рис. 2.18. Фрагмент ПБС (на основе древесных опилок) с признаками расслоения, разбухания, краевой и продольной фрагментации

При микроскопии образцов выявили следующие признаки деструкции: краевую волокнистость, фрагментацию и разрушение отдельных частиц растительного компонента; очаговое потемнение частиц; микрополости между частицами растительного материала. На 100 % образцов выявлены признаки роста плесневых грибов. Множественные крупные колонии плесневых грибов в разной фазе зрелости обнаружили на 74 % образцов ПБС с шелухой проса, на 85 % образцов ПБС с шелухой пшеницы и на ПБС 62 % образцов с древесными опилками (рис. 2.19).



Рис. 2.19. Фрагмент ПБС на основе шелухи пшеницы с признаками интенсивного роста плесневых грибов

Морфологические макро- и микропризнаки биологической деструкции были наиболее выражены у образцов на основе шелухи проса и пшеницы. Для них были характерны изменения на всем протяжении пластинок. У образцов на основе древесных опилок выявляли преимущественно краевые и поверхностные изменения.

Тест с растениями показал, что скорость развития и формирования органов растений на опытном и контрольном субстратах не имела статистически значимой разницы. Морфологических признаков задержки и отклонения в развитии овса и клевера не выявили. Степень сформированности корневой системы также была сравнительно одинакова. Корни свободно прорастали в толщу образцов ПБС, фрагментируя их. Исследование почвенно-корневого конгломерата в ультрафиолетовом свете показало характерную для данных видов растений картину, зависимости от наличия образцов ПБС в субстрате не обнаружили (рис. 2.20).

В целом степень биодеструкции по сумме обнаруженных признаков была максимальной у пластиков на основе шелухи пшеницы, наименьшей – у пластиков на основе шелухи проса.

После 3 недель выдержки испытуемых партий образцов ПБС в активном грунте отмечали ухудшение физико-механических свойств всех образцов. Так, среднее значение показателя твердости уменьшилось у образцов ПБС с древесными опилками на 66 %, ПБС с шелухой проса – на 70 %, ПБС с шелухой пшеницы – на 62 %. Значения числа упругости и модуля упругости при сжатии снизились на 43 и 76 % у ПБС с древесными опилками, 47 и 80 % – у ПБС с шелухой проса, 46 и 73 % – у ПБС с шелухой пшеницы соответственно. Значения разрушающего напряжения и предела текучести уменьшились на 64 и 63 % для ПБС с древесными опилками, на 60 и 68 % для ПБС на основе проса и пшеницы.

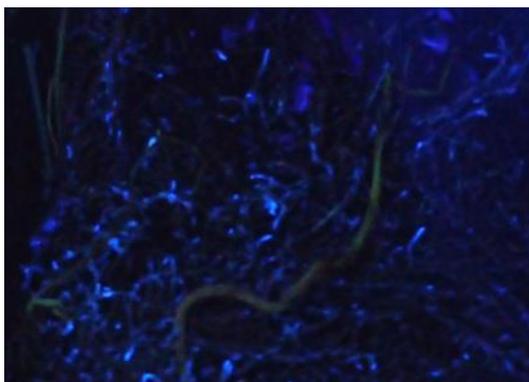


Рис. 2.20. Корневая система овса на субстрате с ПБС на основе шелухи пшеницы в ультрафиолетовом свете с очагами люминесценции

Сравнение опытных образцов пластика без связующего по прочности при изгибе показало, что наибольшее среднее значение данного показателя имели образцы пластика на основе древесного сырья (4 МПа), а наименьшее – на основе шелухи пшеницы (1 МПа). Показатели водопоглощения и разбухания по толщине, наоборот, проявили противоположную динамику. Так, наименьшее среднее значение водопоглощения выявили у ПБС на основе проса (85 %), наибольшее – у ПБС с шелухой пшеницы (96 %). Среднее значение показателя водопоглощения у ПБС на основе опилок составляло 94 %.

Таким образом, ПБС на основе технологических опилок имеют высокий потенциал биоразложения. Высокий потенциал биоразложения свидетельствует о низкой биостойкости материалов на основе ПБС. Эксплуатация изделий из ПБС возможна либо в специальных условиях – при низкой влажности воздуха, без частого контакта с водой и почвой, либо при соответствующей защите материалов антисептиками и гидрофобизаторами [71–77].

4.2. Биостойкость ПБС при использовании гидрофобизаторов

В работе была использована гидрофобизирующая жидкость 136-41 (Hydrophobizing liquid 136-41), которая представляет собой полимер этилгидросилоксана. Данный гидрофобизатор относится к группе кремнийорганических соединений, которые широко используются в промышленности для пропитки капиллярных и волокнистых твердых поверхностей (в том числе и для древесины) [74].

Для исследования влияния гидрофобизирующей добавки Hydrophobizing liquid 136-41 на физико-механические свойства ПБС выполнено два независимых последовательных эксперимента:

- исследование влияния гидрофобизирующей жидкости на физико-механические свойства ПБС.

- исследование влияния гидрофобизирующей жидкости на биостойкость ПБС.

Для исследований влияния гидрофобизирующей добавки на физико-механические свойства изготавливались образцы ПБС с толщиной 2 мм и диаметром 90 мм в закрытой пресс-форме методом плоского горячего прессования. Режимы изготовления образцов: давление прессования – 40 МПа, температура прессования – 170–180 °С, время прессования – 10 мин и охлаждения под давлением – 10 мин, время кондиционирования – 24 ч.

После кондиционирования проводилось определение физико-механических свойств (для поверхностно обрабатываемых образцов испытания проводились после нанесения гидрофобизирующего покрытия и его сушки в течение 24 ч) по утвержденным методикам.

В качестве наполнителя для получения ПБС были использованы основные опилки с фракционным составом 0,4–1,5 мм и абсолютной влажностью 6 %.

В качестве гидрофобизирующей добавки была принята «Гидрофобизирующая жидкость 136-41» (Hydrophobizing liquid 136-41). Плотность жидкости – 1,00 г/см³. Внешний вид: бесцветная жидкость без механических примесей. Расход гидрофобизатора в пресс-композицию и на поверхностное покрытие – 1 г/образец.

Для оценки биостойкости использовался активный грунт, подготовленный в соответствии с ГОСТ 9.060-75 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению» из следующих компонентов:

- земля: почвогрунт для комнатных цветов «КАКТУС». Изготовлено фирмой «Гумимакс» по ТУ0392-001-59264059-03;

- песок: класс I – средней крупности по ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия (с поправкой)»;
- навоз конский: удобрение органическое «Конский помет „Оргавит“».

Оценка активности грунта проводилась по коэффициенту биологической активности в соответствии с ГОСТ 9.060-75.

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных ПБС представлены в табл. 2.32.

Наихудшие показатели физико-механических свойств показали пластики, полученные при введении гидрофобизатора непосредственно в пресс-композицию: падение прочности при изгибе составило в среднем 49 % (по отношению к контролю), твердости – 14 %, водопоглощение по объему за 24 ч – 30 %, разбухание по толщине за 24 ч – 1,5 % (см. табл. 2.32).

При этом при поверхностной обработке образцов ПБС гидрофобизатором наблюдается улучшение их физико-механических свойств: прочность при изгибе составила в среднем 1 % (по отношению к контролю), твердость – 5 %, водопоглощение по объему за 24 ч – 2 %, разбухание по толщине за 24 ч – 10 % (см. табл. 2.32).

Таблица 2.32

Свойства образцов ПБС с гидрофобизатором

Физико-механические свойства	Образцы		
	контроля	поверхностно обработанные гидрофобизатором	полученные путем введения гидрофобизатора в пресс-композицию
Плотность, кг/м ³	1099	1131	1014
Прочность при изгибе, МПа	15,0	15,2	7,6
Твердость, МПа	21,9	23,1	18,6
Разбухание по толщине за 24 ч, %	7,8	8,5	7,9
Водопоглощение за 24 ч, %	69	71	90

Результаты испытаний влияния гидрофобизатора на биостойкость ПБС приведены в табл. 2.33.

За три недели выдержки происходит снижение прочностных показателей и водостойкости.

Наибольшее снижение прочности при изгибе продемонстрировали контрольный образец (не подверженный гидрофобизирующей обработке) – 39 % и образец с гидрофобизирующим покрытием – 26 %.

Таблица 2.33

Физико-механические свойства ПБС
после испытания на биостойкость

Физико-механические свойства	Контроль			Покрытие образцов гидрофобизатором			Введение гидрофобизатора в пресс-композицию		
	Неделя								
	1-я	2-я	3-я	1-я	2-я	3-я	1-я	2-я	3-я
Прочность при изгибе, МПа	3,4	2,6	2,0	3,5	2,8	2,6	1,1	1,1	0,8
Твердость, МПа	8,6	8,6	8,6	17,2	9,1	9,0	8,9	8,4	8,4
Разбухание по толщине за 24 ч, %	6,1	6,8	8,4	3,7	6,5	7,5	7,5	7,7	9,8
Водопоглощение за 24 ч, %	82	82	95	49	55	56	110	115	115

По твёрдости наблюдается следующая картина: наибольшие показатели у образцов с покрытием гидрофобизатором – 17,2 МПа после одной недели выдержки. И именно у данных образцов происходит наибольшее снижение показателя твердости за три недели – на 48 %.

По показателям водостойкости самые низкие значения у образцов с добавлением гидрофобизатора – за три недели выдержки он составил 115 % (см. табл. 2.33).

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы.

1. Использование гидрофобизатора в качестве пропиточной жидкости ухудшает физико-механические показатели пластиков. Это объясняется тем, что в процессе прессования происходит формирование надмолекулярных связей между частицами смеси за счет лигнина. Лигнин присутствует в жидкой фазе смеси. При введении (добавлении) гидрофобизатора в смесь происходит его распределение на поверхности частиц. Вследствие этого частицы приобретают гидрофобные свойства. Подобная модификация системы мешает процессу образования связей между частицами, так как появляется мешающий структурно-механический фактор.

2. При использовании гидрофобизатора невозможно получить материал, в котором удачно сочетаются максимальная прочность с минимальным водопоглощением и разбуханием, т. е. свойства, определяющие основную роль в условиях эксплуатации и хранения изделий из пластиков.

3. Выявлены относительно высокие прочностные свойства и водостойкость после биодеградации у изделий ПБС с использованием гидрофобизатора. Это косвенно подтверждает возможную эксплуатацию ПБС в местах, подверженных влажностным воздействиям и биологической деградации, только после соответствующей гидрофобизирующей обработки.

4. Полученные результаты исследований по влиянию гидрофобизатора дают основание для проведения специальных экспериментов, направленных на разработку методов гидрофобизации пресс-материала и изделий на основе ПБС.

4.3. Биостойкость ПБС при использовании антисептиков

Исследовали влияние сульфата меди на физико-механические свойства ПБС и оценивали биостойкость пластика на основе шелухи пшеницы.

Был использован метод 2-факторного математического планирования эксперимента на основе плана Бокса – Уилсона (табл. 2.34) [40].

В качестве основных факторов были использованы: влажность пресс-материала Z_1 (8–16 %); расход модификатора Z_2 (2–4 % по а. с. в).

Таблица 2.34

Матрица планирования 2-факторного эксперимента
на основе плана Бокса – Уилсона

№ опыта	Кодированные входные факторы		Натуральные значения факторов	
	X_1	X_2	$Z_1, \%$	$Z_2, \%$
1	1	1	16	4
2	1	-1	16	2
3	-1	1	8	4
4	-1	-1	8	2
5	0	1,47	12	4,5
6	0	-1,47	12	1,5
7	1,47	0	18	3
8	-1,47	0	6	3
9	0	0	12	3

С учетом специфики эксплуатации материалов на основе ПБС за выходные параметры были приняты следующие физико-механические свойства: $Y(P)$ – плотность, г/см³; $Y(II)$ – прочность при изгибе, МПа; $Y(T)$ – твердость, МПа; $Y(V)$ – число упругости, %; $Y(B)$ – водопоглощение за 24 ч, %; $Y(L)$ – разбухание по толщине, %.

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

В качестве наполнителя для получения ПБС была использована шелуха пшеницы в виде агропромышленных отходов. Перед использованием шелуха пшеницы не подвергалась дополнительной обработке (измельчению и фракционированию).

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

После кондиционирования проводилось определение физико-механических свойств.

Для оценки биостойкости использовался активный грунт, подготовленный в соответствии с ГОСТ 9.060-75 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению» из следующих компонентов:

- земля (почвогрунт по ТУ 0392-001-59264059-03);
- песок (средней крупности по ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»);
- навоз конский (удобрение органическое ТУ 20.15.80-001-75210117-2017).

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

В качестве образцов для оценки биостойкости использовались:

- образец 1: контрольный образец ПБС на основе шелухи пшеницы (влажность пресс-материала – 6 %);
- образец 2: ПБС, полученный на основе шелухи пшеницы по оптимальной рецептуре (влажность пресс-материала – 6 %, расход модификатора – 4,5 % (по а. с. в));
- образец 3: образец сравнения 1 – ПБС на основе шелухи пшеницы, подверженный поверхностной обработке сульфатом меди (расход $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ – 0,6 кг/100 м², влажность исходного пресс-материала – 6 %);
- образец 4: образец сравнения 2 – ПБС, полученный на основе шелухи пшеницы по оптимальной рецептуре (влажность пресс-материала – 6 %, расход модификатора – 4,5 % (по а. с. в)) и дополнительно подверженный поверхностной обработке сульфатом меди (расход $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ – 0,6 кг/100 м²).

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

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов, полученных для исследования влияния сульфата меди на свойства ПБС на основе шелухи пшеницы, представлены в табл. 2.35.

Таблица 2.35

Значения физико-механических показателей ПБС
на основе шелухи пшеницы

№ п/п	$Y(P)$, г/см ³	$Y(I)$, МПа	$Y(T)$, МПа	$Y(Y)$, %	$Y(B)$, %	$Y(L)$, %
1	1125	9,2	23,0	65	86	9,2
2	1086	6,1	18,3	59	102	12,5
3	1082	9,8	22,9	61	82	10,8
4	1032	5,6	14,1	51	109	14,5
5	1132	10,1	23,3	65	79	9,3
6	1056	5,3	16,4	48	121	16,3
7	1115	9,0	21,5	56	86	10,3
8	1110	8,1	20,8	55	93	12,1
9	1150	8,9	24,8	64	104	13,0

С целью установления математических моделей изменения свойств ПБС в зависимости от величин варьируемых факторов с использованием пакета анализа программы Microsoft Excel был проведён регрессионный анализ результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей экспериментальным данным по коэффициенту аппроксимации R^2 [40].

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

$$Y(P) = 583,6 + 34,52Z_1 + 199Z_2 - 1,22Z_1Z_1 - 27,81Z_2Z_2 - 0,69Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,77);$$

$$Y(I) = -6,5 + 0,56Z_1 + 6,1Z_2 - 0,01Z_1Z_1 - 0,59Z_2Z_2 - 0,07Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,97);$$

$$Y(T) = -32,2 + 3,6Z_1 + 20,0Z_2 - 0,11Z_1Z_1 - 2,35Z_2Z_2 - 0,26Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,92);$$

$$Y(Y) = -23,8 + 6,5Z_1 + 26,5Z_2 - 0,22Z_1Z_1 - 0,3,11Z_2Z_2 - 0,25Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,89);$$

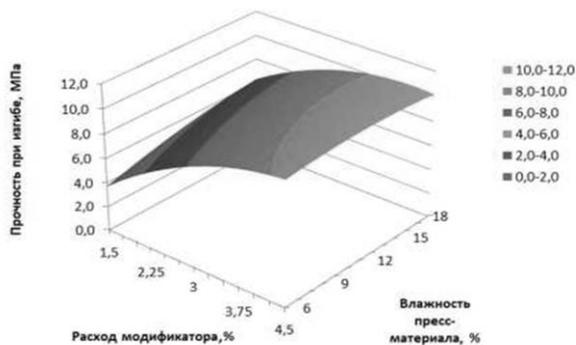
$$Y(B) = 94,7 + 7,4Z_1 - 9,4Z_2 - 0,41Z_1Z_1 - 1,89Z_2Z_2 + 0,69Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$Y(L) = 13,5 + Z_1 - 1,6Z_2 - 0,05Z_1Z_1 - 0,13Z_2Z_2 + 0,03Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,97).$$

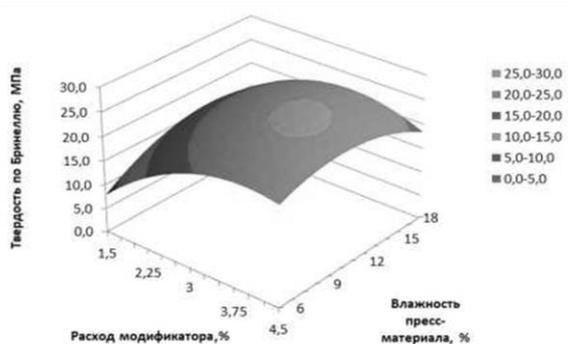
Адекватность полученных уравнений статистических моделей осуществлялась по коэффициенту аппроксимации R^2 , который принимался $\geq 0,92$ [40].

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

На основании адекватных уравнений регрессии ($Y(IT)$, $Y(T)$, $Y(B)$, $Y(L)$) были построены графические поверхности зависимости. Результаты графического анализа полученных уравнений регрессии для физико-механических свойств образцов ПБС представлены на рис. 2.21–2.22.



a



б

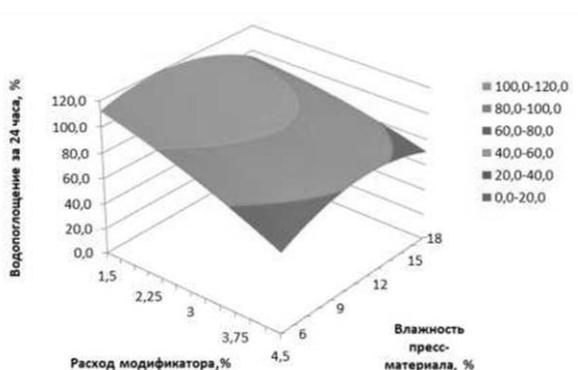
Рис. 2.21. Поверхность зависимости прочностных показателей образцов ПБС от влажности исходного пресс-сырья и расхода сульфата меди:
a – прочность при изгибе, *б* – твердость по Бринеллю

Можно сделать следующие выводы.

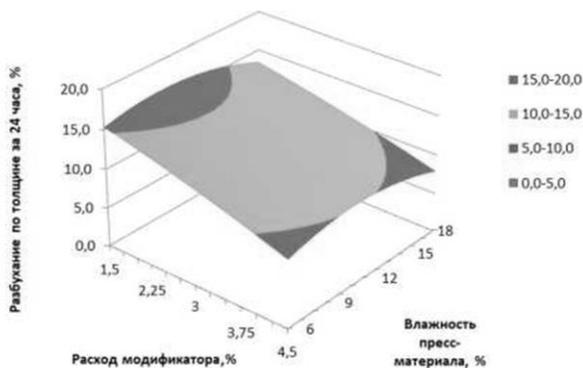
1. Прочность при изгибе закономерно и сильно (на 6,5 МПа) возрастает с увеличением расхода модификатора и влажности исходной пресс-композиции. Это можно объяснить тем, что в данном случае

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

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



a



б

Рис. 2.22. Поверхность зависимости показателей водостойкости образцов ПБС от влажности исходного пресс-сырья и расхода сульфата меди:

a – водопоглощение за 24 ч, *б* – разбухание по толщине

2. Показатель водостойкости имеет четко выраженную закономерность, частично напоминающую изменение прочности при изгибе. С увеличением расхода модификатора и влажности исходной пресс-композиции водопоглощение стабильно снижается, особенно сильно влияет содержание сульфата меди в композициях. Например, при максимальном расходе модификатора и минимальной влажности пресс-сырья водопоглощение составляет 62,4 %. А при таком же содержании модификатора и максимальной влажности пресс-сырья водопоглощение увеличивается до 70,4 %, т. е. на 13 %. Скорее всего, это связано с тем, что необходимо меньше влаги, чем её требуется для пластификации исходного пресс-сырья на протекание химических процессов по образованию пластика, а не спрессованного брикета (показатель водостойкости применяется для оценки по образованию именно пластика без связующего [30]).

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

По полученным уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации для ПБС на основе шелухи пшеницы с модификацией сульфатом меди была подобрана наиболее рациональная рецептура. Исходные данные, ограничения и результаты проведенной оптимизации показаны в табл. 2.36. Ограничения по оптимизации приняты исходя из условий максимальных прочностных показателей (прочности при изгибе и твердости) и минимальных показателей водопоглощения и разбухания.

Таблица 2.36
Исходные данные, ограничения и результаты проведенной оптимизации получения ПБС на основе шелухи пшеницы с рациональными физико-механическими свойствами

Целевая функция, условие	Ограничения	Рациональные условия	
		Влажность пресс-сырья, %	Расход модификатора, % (по а. с. в)
$Y(I) \rightarrow \max$	$3,7 \leq Y(I) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	13	4,4
$Y(T) \rightarrow \max$	$3,7 \leq Y(I) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	12	3,6

Окончание табл. 2.36

Целевая функция, условие	Ограничения	Рациональные условия	
		Влажность пресс-сырья, %	Расход модификатора, % (по а. с. в)
$Y(B) \rightarrow \min$	$3,7 \leq Y(I) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	6	4,5
$Y(L) \rightarrow \min$	$3,7 \leq Y(I) \leq 10,5$ $7,8 \leq Y(T) \leq 25,5$ $62,4 \leq Y(B) \leq 119,7$ $7,9 \leq Y(L) \leq 16,3$	6	4,5

По полученным уравнениям регрессии были определены расчетные значения физико-механических свойств образцов ПБС при оптимальных условиях (табл. 2.37).

Таблица 2.37

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

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

С учетом поставленного эксперимента были приняты расчетные условия исходя из наименьших (минимальных) водопоглощения и разбухания. Для подтверждения найденных условий получения ПБС с оптимальными физико-механическими свойствами был проведен эксперимент при этих условиях (табл. 2.38).

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов ПБС, полученных по оптимальной рецептуре, в целом совпадают с прогнозируемыми. Таким образом, подтверждается высокая точность описания экспериментально-статистическими моделями.

Таблица 2.38
Физико-механические свойства ПБС при оптимальной рецептуре

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

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов, полученных для исследования влияния сульфата меди на биостойкость ПБС на основе шелухи пшеницы, представлены в табл. 2.39.

Таблица 2.39
Свойства образцов ПБС до испытаний на биостойкость

Физико-механические свойства	Номер образца			
	1	2	3	4
Плотность, кг/м ³	1152	1132	1109	1128
Прочность при изгибе, МПа	8,9	10,1	8,0	10,5
Твердость, МПа	24,8	23,3	29,6	26,7
Число упругости, %	64	65	54	60
Водопоглощение за 24 ч, %	104	79	96	80
Разбухание по толщине за 24 ч, %	13,0	9,3	13,1	9,0

Модификатор сульфат меди, введенный непосредственно в пресс-композицию (образец 2), увеличивает прочностные показатели (при сравнении с образцом 1 прочность при изгибе увеличилась на 13 %) и показатели водостойкости (при сравнении с образцом 1 водопоглощение снизилось на 24 %, разбухание – на 29 %) (см. табл. 2.39).

При поверхностной обработке образцов ПБС сульфатом меди (образец 3) свойства образцов ухудшаются по сравнению со свойствами образцов 1 и 2: происходит снижение прочности при изгибе (на 11 и 21 % соответственно). Показатели водостойкости снижаются при сравнении с таковыми образца 1 и образца 2.

Поверхностная обработка антисептиком образцов РП-БС из модифицированного пресс-сырья (образец 4) приводит к улучшению физико-механических свойств: прочность при изгибе составила в среднем 1 % (по отношению к таковой у образцов 2 и 3 соответственно), твердость – 5 %, водопоглощение – 2 %, разбухание – 10 %.

Таким образом:

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

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

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

Результаты испытаний влияния сульфата меди на биостойкость ПБС приведены в табл. 2.40.

Таблица 2.40

Физико-механические свойства ПБС при испытании на биостойкость

Физико-механическое свойство	Образец 1			Образец 2			Образец 3			Образец 4		
	Неделя											
	1-я	2-я	3-я									
Прочность при изгибе, МПа	2,0	1,8	1,3	2,0	0,6	0,3	2,1	2,0	1,6	2,1	2,0	1,7
Твердость, МПа	8,7	8,7	8,3	8,9	8,8	8,7	8,8	8,6	8,5	8,9	8,7	8,6
Водопоглощение за 24 ч, %	89	113	158	135	135	171	103	119	151	109	120	153
Разбухание по толщине за 24 ч, %	7,5	7,9	9,6	5,3	5,4	5,6	5,2	6,0	7,5	6,0	6,2	7,0

За три недели выдержки происходит снижение прочностных показателей и водостойкости у всех образцов.

Наибольшее снижение прочности (в 33,7 раза) и уменьшение водопоглощения (в 2,2 раза) наблюдается у образца 2. Наименьшее снижение прочности при изгибе (в 5 раз) – у образца 3, а увеличение водопоглощения (в среднем в 1,5 раза) – у образцов 1 и 3. Для образца 4 снижение прочности при изгибе – в 6,2 раза, а увеличение водопоглощения – в 1,9 раза.

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

Наименьшая сохранность свойств – у образцов ПБС, которые были получены только путем модификации исходного пресс-сырья. Предположительно, особенное влияние оказывает сам наполнитель – шелуха пшеницы. Наличие полярных и гидрофильных соединений (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) в её составе в первую очередь сказывается на показателях водопоглощения и разбухания и, как следствие, на показателе биостойкости.

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

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1. Использование сульфата меди в качестве модификатора пресс-сырья позволяет получать ПБС на основе шелухи пшеницы с относительно высокими показателями физико-механических свойств. При использовании данного модификатора невозможно получить материал, в котором удачно сочетаются максимальная прочность с минимальными водопоглощением и разбуханием, т. е. свойствами, определяющими основную роль в условиях биodeградации изделий из пластиков.

2. Использование сульфата меди в качестве антисептика позволяет повысить биостойкость ПБС на основе шелухи пшеницы. При этом

на биостойкость влияет способ введения антисептика в пластик. Это косвенно подтверждает возможную эксплуатацию ПБС в местах подверженных биологической деградации только после соответствующей антисептической обработки.

3. Полученные результаты исследований по влиянию сульфата меди дают основание для проведения специальных экспериментов, направленные на разработку методов модификации пресс-материала и антисептической обработки изделий на основе ПБС.

Библиографический список

1. Минин А. Н. Технология пьезотермопластиков. – М. : Лесн. пром-сть, 1965. – 296 с.

2. О получении древесного пластика без связующего / Н. Я. Солежничник [и др.] // Деревообр. пром-сть. – 1963. – Вып. 3. – С. 9–11.

3. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревеневших остатков без добавления связующих / В. Н. Петри [и др.]. – М. : Лесн. пром-сть, 1976. – 360 с.

4. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы : обзор // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 3–21.

5. Катраков И. Б., Маркин В. И., Базарнова Н. Г. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья // Изв. Алтайск. гос. ун-та. – 2014. – С. 204–208.

6. Скурыдин Ю. Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Скурыдин Юрий Геннадьевич. – Барнаул, 2000. – 20 с.

7. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки / В. Н. Ермолин, М. А. Баяндин, С. Н. Казицин, А. В. Намятов // Изв. высш. учеб. завед. Лесн. жур. – 2019. – № 5 (371). – С. 148–157. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.148.

8. Казицин С. Н. Получение древесных плит без связующих веществ из механоактивированных древесных частиц : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.05 / Казицин Сергей Николаевич. – Екатеринбург, 2018. – 20 с.

9. Просвирников Д. Б., Сафин Р. Р., Козлов Р. Р. Исследование физико-химических свойств и структуры лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой // Деревообр. пром-сть. – 2019. – № 2. – С. 60–71.

10. Козлов Р. Р. Разработка технологии производства плитных древесно-композиционных материалов с использованием активированных

лигноцеллюлозных волокон : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.05 / Козлов Рустем Равилович. – Казань, 2021. – 20 с.

11. Савиновских А. В. Получение пластиков из древесных и растительных отходов в закрытых пресс-формах: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03) / Савиновских Андрей Викторович. – Екатеринбург, 2015. – 20 с.

12. Артёмов А. В. Разработка технологии получения изделий экструзией из древесных отходов без добавления синтетических связующих : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Артёмов Артём Вячеславович. – Екатеринбург, 2010. – 16 с.

13. Дедюхин В. Г., Мухин Н. М. Получение изделий из экологически чистого древесного пластика без добавления связующего // Информ. листок № 58 / Свердловский ЦНТИ. – Свердловск, 1998. – 4 с.

14. Корчаго И. Г. Экструзионные древесностружечные плиты. – М. : Лесн. пром-сть, 1972. – 136 с.

15. Пат. № 2163542 Российская Федерация, МПК В27N 3/02, С04В 28/00. Способ и состав для изготовления строительных древесно-композиционных материалов / И. Н. Липунов [и др]; заявитель и патентообладатель И. Н. Липунов и ОАО «Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение». – № 2000108407/13 ; заявл. 04.04.00 ; опубл. 27.02.01.

16. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. – М. : Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с.

17. Артёмов А. В., Савиновских А. В., Бурындин Б. Г. Лигноуглеродное сырьё для получения биоразлагаемых материалов // Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики : матер. XII Междунар. науч.-техн. конф. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2019. – С. 470–473.

18. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов. – СПб. : СПбЛТА, 1999. – 628 с.

19. Кононов Г. Н. Химия древесины и её основных компонентов : учеб. пособие для студ. спец. 2602.00, 2603.00. – М. : МГУЛ, 1999. – 247 с.

20. Эколого-экономические и социальные аспекты утилизации древесных отходов предприятий лесного комплекса / И. Н. Липунов [и др.] // Экологические проблемы и химические технологии : сб. науч. тр. инж.-экол. фак-та. – Екатеринбург : УГЛТА, 2000. – С. 142–145.

21. Справочник по производству древесностружечных плит / И. А. Отлев [и др.]. – М. : Лесн. пром-сть, 1990. – 384 с.

22. Куликов В. А. Производство фанеры. – М. : Лесн. пром-сть, 1976. – 368 с.
23. Технология древесноволокнистых плит: / С. П. Ребрин [и др.]. – 2-е изд. – М. : Лесн. пром-сть, 1987. – 272 с.
24. Петрушева Н. А. Подготовка вторичного волокна при производстве древесноволокнистых плит мокрым способом : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Петрушева Надежда Александровна. – Красноярск : СибГТУ, 2003. – 18 с.
25. Клёсов А. А. Древесно-полимерные композиты. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2010. – 736 с.
26. Ханский В. В. Строительные материалы из костры. – М. : [б. и.], 1961. – 48 с.
27. Баженов В. А., Карасев Е. И., Мерсов Е. Д. Технология и оборудование производства древесных плит и пластиков. – М. : Лесн. пром-сть, 1980. – 360 с.
28. Переработка отходов гречишного производства с целью получения целлюлозного материала / Вураско А. В., Дрикер Б. Н., Земнухова Л. А. и др. // Химия и хим. образование. – Владивосток, 2007. – С.186–188.
29. Цуканов С. Н., Будаева В.В. Гидротермический способ получения целлюлозы из отходов злаков // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4–1. – С. 236–239.
30. Зависимость водопоглощения и прочности при изгибе от плотности древесного пластика без связующего / А. В. Артёмов, В. Г. Бурындин, В. Г. Дедюхин, В. В. Глухих // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. науч. тр. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2004. – С. 24–31.
31. Ставров В. П., Дедюхин В. Г., Соколов А. Д. Технология испытания реактопластов. – М. : Химия, 1981. – 248 с.
32. Савиновских А. В., Артёмов А. В., Бурындин В. Г. Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих // Вестник Моск. гос. ун-та леса – Лесн. вестник. – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 55–59.
33. ГОСТ 16362-84. Мука древесная. Методы испытаний. – М. : Изд-во стандартов, 1999. – 17 с.
34. Арбузов В. В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. – М. : Экология 1991. – 209 с.
35. Изучение получения древесных и растительных пластиков без связующих в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов / В. Г. Бурындин, Л. И. Бельчинская, А. В. Савиновских, А. В. Артёмов, П. С. Кривоногов // Лесотехн. жур. – 2018. – Т. 8. – № 1 (29). – С. 128–134.
36. Исследование получения древесных пластиков без добавления связующих на основе древесины лиственных пород в присутствии

катализаторов типа полиоксометаллатов / Бурьдин В. Г., Артёмов А. В., Савиновских А. В., Шкуро А. Е. // Системы. Методы. Технологии. – 2020. – № 2 (46). – С. 70–75.

37. Борков П. В., Мелконян В. Г. Эффективные строительные материалы на основе отходов деревопереработки и металлургической промышленности // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3–1. – С. 18–21.

38. Особенности опилок как наполнителя при производстве материалов из древесных отходов / Филичкина М. В., Абрамов В. В., Самошин Д. С., Фролов Г. А. // Лесотехн. жур. – 2013. – № 2 (10). – С. 26–30.

39. Савиновских А. В., Артёмов А. В., Бурьдин В. Г. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2012. – Т. 15. – № 3. – С. 37–40.

40. Глухих В. В. Прикладные научные исследования : учебник. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2016 – 240 с.

41. Кабалин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнерев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М. : Химия, 2000. – 408 с.

42. Органонеорганические гибридные композиты TiO_2/SiO_2 на основе технической целлюлозы из рисовой шелухи / И. О. Шаповалова, А. В. Вураско, Л. А. Петров, О. В. Стоянов // Вестник технол. ун-та. – 2016. – Т. 19. – № 7. – С. 17–20.

43. Мертин Э. В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органическим способом с применением озона : дисс. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Мертин Элеонора Викторовна. – Екатеринбург, 2013. – 153 с.

44. Симонова Е. И. Получение и свойства сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья : дисс. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Симонова Елена Игоревна. – Екатеринбург, 2018. – 153 с.

45. Bilal A., Lin R., Jayaraman K. Effects of Fibre Loading and Interfacial Modification on Physical Properties of Rice Husk/PE Composites // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 575. – P. 223–226.

46. Неорганические компоненты соломы и шелухи овса / Л. А. Земнухова, В. В. Будаева, Г. А. Федорищева, Т. А. Кайдалова, Л. Н. Куриленко, Е. Д. Шкорина, С. Г. Ильясов // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 147–152.

47. Катраков И. Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих : моногр. / Алтайс. гос. ун-т. – Барнаул : Изд-во Алтайс. гос. ун-та, 2012. – 162 с.

48. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1990. – 254 с.

49. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. – Acta.* – 2011. – № 520. – P. 1–19.

50. Poskrobko S., Krol D. Thermogravimetric research of dry decomposition // *J. of thermal analysis and calorimetry.* – 2012. – № 10. – P. 629–638.

51. Lili Li, Gang Wang, Shaoyu Wang, Song Qin. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using distributed activation energy model // *J. of thermal analysis and calorimetry.* – 2013. – V. 114. – № 3. – P. 1183–1189.

52. Macedo C. P., Negrao C. A. B., Macedo L. G. M., Zamian J. R., Rocha Filho G. N., Costa C. E. F. Kinetic study of template removal of Al-MCM-41 synthesized at room temperature // *J. of thermal analysis and calorimetry.* – 2014. – V. 115. – № 1 – P. 31–36.

53. Савиновских А. В., Артемов А. В., Бурындин В. Г. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2012. – Т. 15. – № 3. – С. 37–40.

54. Базарнова Н. Г., Галочкин А. И., Крестьянников В. С. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке // *Химия растительного сырья.* – 1997. – № 1. – С. 17–21.

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

56. Савиновских А. В., Артёмов А. В., Бурындин В. Г. Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих // *Вестник Моск. гос. ун-та леса. – Лесн. вестник.* – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 55–59.

57. Estimating the Effectiveness of Hydrodynamic Treatment of Wood for Producing Wood Boards without Adhesives / V. N. Ermolin, M. A. Bayandin, S. N. Kazitsin, A. V. Namyatov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Krasnoyarsk, 08 november 2018.* – Krasnoyarsk : Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 012001. – DOI: 10.1088/1757-899X/467/1/012001.

58. Исследование физико-механических свойств древесно-композиционных материалов без добавления связующих веществ, полученных на основе активированного пресс-сырья / А. В. Савиновских, З. Ф. Хуснутдинова, А. В. Артемов [и др.] // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2014. – Т. 17. – № 17. – С. 130–133.

59. Prosvirnikov D. B., Safin R. R., Kozlov R. R. Evaluation of the influence of the conditions of catalytic continuous steam explosive activation of wood on the physical and operational properties of wooded composite materials based on activated fibers // *Key Engineering Materials*. – 2021. – Vol. 887 KEM. – P. 129–137. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.129.

60. Влияние взрывного автогидролиза на динамические механические характеристики древесины дуба *Quercus Robur* / Ю. Г. Скурыдин, Е. М. Скурыдина, В. В. Коньшин, А. Н. Афаньков, Н. Ж. Юку, А. А. Беушев // *Химия растительного сырья*. – 2018. – № 4. – С. 255–261.

61. Bolobova A. V. New Technology of Manufacturing Ecologically Pure Building Materials Based on Enzymatic Biodestruction of Wood Waste // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 1999. – Vol. 35. – № 5. – P. 594–595.

62. Buryndin V. G., Artemov A. V., Savinovskih A. V. Mathematical Modeling of Bioactivation Process for Wood Raw Materials // *CEUR Workshop Proceedings*. Сер. «CSASE 2018 – Proceedings of the Annual Scientific International Conference on Computer Systems, Applications and Software Engineering», Nizhniy Tagil, 04 may 2018. – P. 13.

63. Изучение влияния на свойства биопластиков их облучения электронами / В. В. Глухих, П. С. Кривоногов, Д. С. Колегов, Ю. Г. Лайкиев // *Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики* : матер. XII Междунар. науч.-техн. конф. – Екатеринбург, 2019. – С. 476–479.

64. Физическая модификация сырья для получения древесного и растительного пластика без добавления связующего / В. Г. Бурындин, А. В. Савиновских, А. В. Артемов [и др.] // *Деревообр. пром-сть*. – 2020. – № 3. – С. 38–45.

65. Яковлев М. М., Посконин В. В. Синтез 2(5Н)-фуранона и 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона в системе фурфурол – пероксид водорода – анолит под действием постоянного электрического тока // *Фундаментальные исследования*. – 2011. – № 8–1. – С. 207–210.

66. 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.

67. Поварницына Т. В. Каталитическое окисление лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллов : дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Поварницына Татьяна Васильевна. – Архангельск : АГТУ, 2011. – 108 с.

68. Bianchi M. L., Crisol R., Schuchardt U. Hydrogen peroxide bleaching of commercial pulps in the presence of heteropolyacids // Proceedings of 5th EWLP. – 1998. – P.191–194.

69. Kubelka V., Francis R. C., Dence C. W. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate // J. Pulp Pap. Sci. – 1992. – № 3. – P. 108–114.

70. Angemo R. A. Reinforcement of oxygen-based bleaching chemicals with molybdates // 9th Conference of ISWPC, Montreal, Canada, 1997. – P. 21–23.

71. Биоповреждение и защита древесины и бумаги / Е. Л. Пехташева, А. Н. Неверов, Г. Е. Заиков, С. А. Шевцова, Н. Е. Темникова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15. – № 8. – С. 192–199.

72. Васильев В. В., Быстрова В. В., Розенкова И. В. Исследование свойств кремнийорганических гидрофобизаторов для древесных плит // Изв. высш. учеб. завед. – Лесн. жур. – 2012. – № 6 (330). – С. 119–126.

73. Пасько Ю. В., Векшина А. А. Исследование влияния гидрофобизирующей добавки на физико-механические свойства ДСтП // Наука без границ. – 2018. – № 5 (22). – С. 65–68.

74. Семенов В. В. Гидрофобизация древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 177–181.

75. Угрюмов С. А., Федотов А. А., Осетров А. В. Комплексные способы повышения физико-механических свойств древесно-стружечных плит // Вестник Поволж. гос. технол. ун-та. Серия : Лес. Экология. Природопользование. – 2015. – № 1 (25). – С. 34–44.

76. 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. – № 1. – P. 148–154. – DOI: 10.21603/2308-4057-2022-1-148-154.

77. 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.

ЧАСТЬ 3

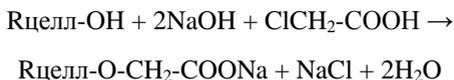
ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МАКУЛАТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

3.1. Общие сведения о карбоксиметиловых эфирах целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы являются производными целлюлозы, в которых водородные атомы гидроксильных групп замещены на спиртовые остатки – алкилы [1]. Различают следующие виды простых эфиров целлюлозы: алкилцеллюлозы (метил-, этилцеллюлоза и др.); аралкилцеллюлозы (бензилцеллюлоза); гидроксиалкилцеллюлозы (гидроксиэтил-, гидроксипропилцеллюлоза); эфиры, содержащие в алкильном заместителе другие группы, помимо гидроксильных, например карбоксильные и др. (карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), цианэтилцеллюлоза и т. д.); смешанные простые эфиры целлюлозы (карбоксиметилэтилцеллюлоза и т. п.) [2–4].

Известно, что из простых эфиров целлюлозы, содержащих карбоксильные группы, наибольшее практическое применение получила КМЦ, что объясняется доступностью реагентов, применяемых для её синтеза [3–5]. КМЦ и её натриевая соль представляют собой кислый простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты $\text{OH-CH}_2\text{-COOH}$ [6].

Na-КМЦ получают при действии на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты (МХУК) или её натриевой соли (Na-МХУК) (часто в среде органического растворителя – этанола, изопропанола, бензола, толуола) [2, 3, 7]:



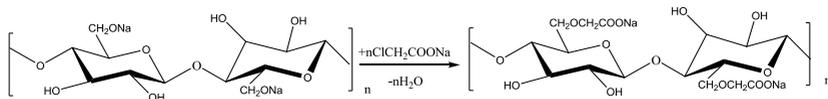
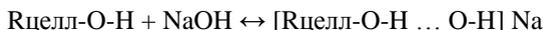
Именно на стадии щелочной обработки целлюлозных волокон (мерсеризации) формируются основные свойства продукта: вязкость, растворимость, равномерность распределения заместителей и степень замещения (СЗ) [8].

Впервые синтез этого производного был осуществлен Янсенем в 1918 г. и затем изучен Чоудери и Сакурада при различных молекулярных соотношениях реагирующих веществ [3].

Существуют три основных способа проведения реакции карбоксиметилирования целлюлозы: суспензионный (жидкофазный или гетерогенный, в среде растворителя), твердофазный (без растворителя) и гомогенный (в растворе).

Na-КМЦ характеризуют СЗ, степенью полимеризации (СП), содержанием основного вещества и растворимостью. СЗ показывает, сколько Na-карбоксиметильных групп (-CH₂COONa) содержится в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы. СП – величина, показывающая среднее число элементарных звеньев в макромолекуле Na-КМЦ.

Реакция карбоксиметилирования целлюлозы основана на реакции Вильямсона и протекает по схеме в две стадии [2, 9]:



По мере замещения водорода в гидроксильных группах целлюлозы на группу CH₂COONa образующийся простой эфир целлюлозы приобретает способность растворяться в воде и образовывать вязкие растворы. Растворимость КМЦ в воде зависит от степени алкилирования и СП. Препараты с одинаковыми значениями СЗ и СП могут существенно отличаться по растворимости из-за химической неоднородности технической целлюлозы.

Получение КМЦ с заданными свойствами определяется условиями проведения синтеза: соотношением исходных взаимодействующих веществ, порядком введения взаимодействующих веществ в реакционную массу, температурами мерсеризации и непосредственно карбоксиметилирования, общей продолжительностью синтеза и продолжительностью отдельных стадий (мерсеризации и непосредственно карбоксиметилирования), природой и объемом используемого растворителя, видом использованного целлюлозосодержащего сырья, интенсивностью побочных реакций [9]. Поэтому установление взаимозависимостей между условиями получения, характеристиками и степенью растворимости Na-КМЦ представляет научный и практический интерес [10].

Карбоксиметилирование целлюлозы суспензионным способом. Суспензионные способы получения КМЦ позволяют повысить коэффициент использования O-алкилирующего реагента до 80–90 %, получать более однородные продукты и осуществлять модифицирование КМЦ в процессе синтеза. Препараты КМЦ с высокой растворимостью могут быть получены по этому методу с меньшим расходом O-алкилирующего реагента [11–12].

Средой при получении КМЦ суспензионным методом может быть этанол [13], пропанол-2 [14–17], пропанол-1, третичный бутиловый спирт, бензол, ацетон, смесь спиртов [18] и других органических растворителей [19–20].

Карбоксиметилирование целлюлозы твердофазным способом. При получении КМЦ твердофазным способом техническую целлюлозу подвергают разнообразным механическим воздействиям: механическому размолу [21], механохимической обработке [22, 23], экструдированию [24].

При механической обработке техническую целлюлозу интенсивно размалывают с гидроксидом натрия и последующим добавлением МХУК [21]. Установлено [22], что в реакцию механохимического карбоксиметилирования вступают преимущественно первичные гидроксильные группы, а затем вторичные С2 и С3.

В условиях пластического течения в отсутствие растворителя и воды на наковальнях Бриджмена показано [24], что степень полезного использования МХУК при получении карбоксиметилцеллюлозы составляет 60–70 %, тогда как при традиционном способе получения в водной или водно-органической среде она не превышает 50 %.

Гомогенный способ карбоксиметилирования целлюлозы. Проблемы гомогенного карбоксиметилирования связаны с поиском растворителей для целлюлозы [25], изучением механизма карбоксиметилирования [26–29] и растворения [30].

В качестве растворителей технической целлюлозы были использованы:

- водный раствор комплекса $\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2$ (tren-трис (2-аминоэтил амин) [31];

- N-метилморфолин-N-оксид (NMMO). Применение в качестве растворителя NMMO позволяет при одностадийном карбоксиметилировании целлюлозы получить КМЦ со СЗ 1,8 [32];

- система LiCl-диметилацетамид (ДМАА) используется для получения КМЦ с высокой СЗ (до 2,5) [33];

- водный раствор LiOH-мочевина [34]. При гомогенном карбоксиметилировании были получены водорастворимые эфиры со СЗ 0,36–0,65;

- водный раствор NaOH-мочевина [35]. Хлопковую целлюлозу и целлюлозу Авицелл растворяли в водном растворе, содержащем 7 % NaOH и 12 % мочевины и карбоксиметилировали до СЗ 0,20–0,62;

- система ДМАА-LiCl используется для одновременного растворения и активации целлюлозы с последующим добавлением твердого безводного NaOH [36, 37];

- расплав $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [38].

Таким образом, преимуществом гомогенного карбоксиметилирования является получение равномерно замещенных продуктов со СЗ до 2,5, однако требуются большие объемы эффективных растворителей целлюлозы. При твердофазном способе продолжительность процесса значительно сокращается, но интенсификация реакции за счет разнообразных

механических воздействий приводит к снижению СП за счет деструкции полисахаридов. Суспензионный (жидкофазный) способ, являясь основным промышленным способом, позволяет получать однородные продукты с заданными свойствами. Для карбоксиметилирования волокон макулатуры наиболее приемлемы суспензионный (жидкофазный) и твердофазный способы.

3.2. Виды сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы пользуется большим спросом в различных отраслях промышленности.

Выбор исходного целлюлозного сырья для производства Na-КМЦ связан с требованием к качеству, предъявляемым к конечному продукту, особенно к таким показателям, как СП и СЗ, равномерность распределения карбоксиметильных групп по цепи. Лучшим исходным сырьем для получения технической Na-КМЦ как у нас в стране, так и за рубежом является хлопковая целлюлоза [39, 40]. Помимо хлопковой целлюлозы, для производства КМЦ используют техническую беленую целлюлозу из древесины, полученную сульфитным или сульфатным способом [7, 8].

В России основными поставщиками технической целлюлозы являются филиалы ОАО «Группа „Илим“» в Братске и Усть-Илимске (2,6 тыс. т.) и ОАО «Сясьский ЦБК» (0,9 тыс. т). В целом поставки целлюлозы составили 4,1 тыс. т.

Из хлопковой целлюлозы получают техническую КМЦ, которая обладает рядом преимуществ по сравнению с продукцией, полученной из древесной целлюлозы. В хлопковом сырье содержание α -целлюлозы достигает 98 %; это позволяет получать техническую КМЦ с повышенными загустительными и адгезивными свойствами. Производство КМЦ из хлопковой целлюлозы даёт возможность снизить расход сырья в 1,5–2 раза. Из Узбекистана хлопковую целлюлозу импортировали на ЗАО «Карбокам» и ООО «Бия-Хим». Для синтеза КМЦ хлопковую целлюлозу применяют также ООО «Давос-Трейдинг», ФКП «Комбинат „Каменский“» и ЗАО «Полицелл». Например, на ОАО «Полиэкс» (Бийск) разработан способ получения КМЦ из хлопковой целлюлозы [41]. Сульфитная вискозная целлюлоза в виде папки используется для получения КМЦ на химкомбинате Каменска-Шахтинского [42].

Возможно проведение карбоксиметилирования древесины и однолетних растений без предварительного разделения на отдельные компоненты с получением композиции, содержащей карбоксиметилловые эфиры целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Изучению этих процессов посвящено достаточно много работ [43–49]. Помимо основного компонента

целлюлозы, древесина содержит гемицеллюлозы, которые так же, как и целлюлоза, легко вступают в реакцию с МХУК с образованием карбоксиметилловых эфиров [9]. Лигнин вступает в реакции карбоксиметилирования преимущественно по фенольным и вторичным гидроксильным группам боковой цепи с образованием водорастворимых продуктов [44].

Древесное сырье для карбоксиметилирования может быть в виде опилок, дефибрированной древесины, неочищенной технической целлюлозы, частично делигнифицированного древесного волокна. Карбоксиметилирование древесины, как и в случае с целлюлозой, можно проводить суспензионным (жидкофазным) и твердофазным способом.

Общая продолжительность карбоксиметилирования древесины сосны в водной среде может быть сокращена в 200 раз по сравнению с таковой при суспензионном способе и использовании традиционного нагрева путем воздействия микроволнового излучения (МВИ). Помимо увеличения скорости реакции (за счет ускорения процессов диффузии), образуются продукты с высоким содержанием карбоксиметильных групп и низкой растворимостью в воде [50, 51].

При изучении действия сверхвысоких частот на процесс карбоксиметилирования исследовали влияние следующих факторов: породы древесины [52, 53]; вида недревесного растительного сырья [54, 55]; наличия и характера растворителя (пропанол-2 [52, 54], вода [52], среда LiCl-N,N-диметилацетамида [56]); предварительной обработки древесины [57]; природы катализатора (серная кислота или молибдат аммония) и условий МВИ на состав твердого остатка [57]. Проведенные исследования показали, что МВИ значительно сокращает продолжительность стадии щелочной обработки и стадии карбоксиметилирования. При этом образуются продукты с высоким содержанием карбоксиметилированных групп [58].

3.3. Свойства и применение Na-КМЦ

Свойства Na-КМЦ. КМЦ имеет следующие характеристики: легко растворяется в воде, способствует загустению водных растворов; не меняет вязкость в течение длительного времени; удерживает воду; обладает устойчивыми стабилизирующими и связывающими свойствами; проявляет эффект синергизма с биополимерами белковой природы (казеин, соевый протеин); образует прозрачную и прочную пленку; не растворяется в органических растворителях, маслах и жирах; не имеет запаха и вкуса, физиологически безвредна [4, 59].

Наличие карбоксильной группы обеспечивает хорошую растворимость эфиров в виде натриевых солей в воде [2], а также в водных

растворах щелочей, аммиака и хлорида натрия, причем степень растворимости определяется степенью этерификации целлюлозы [42]. Растворы Na-КМЦ псевдопластичны. Их кажущаяся вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига. Многие растворы Na-КМЦ тиксотропны, их вязкость изменяется во времени под влиянием сдвигающего усилия. При небольшой скорости сдвига такие растворы представляют собой твердый гель, но при увеличении скорости (например, при ускорении перемешивания) они становятся текучими [60]. В водных растворах Na-КМЦ, проявляя свойства поверхностно-активного вещества, хорошо совмещается с другими водорастворимыми эфирами целлюлозы, природными и синтетическими полимерами, а также многими солями щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония. В водных растворах неорганических кислот и щелочей в присутствии кислорода соединение разлагается. В присутствии Na-КМЦ величина поверхностного натяжения воды почти не изменяется.

Из водных растворов Na-КМЦ получают прозрачные пленки. Прочность пленок при растяжении 5–9,3 кгс/мм², относительное удлинение 8–14 %. При обработке этих пленок би- и полифункциональными соединениями они становятся нерастворимыми [61].

Из раствора Na-КМЦ осаждается солями тяжелых металлов: серебра, меди, свинца, циркония. Добавление ионов алюминия или железа вызывает образование плотного осадка или в некоторых случаях геля. Ионы кальция не осаждают Na-КМЦ из растворов. При добавлении хлористого кальция происходит помутнение и понижение вязкости раствора, а при увеличении концентрации хлористого кальция – высаливание Na-КМЦ из раствора [4].

Сухая Na-КМЦ оказывает слабое коррозионное действие, биологически неактивна, устойчива к биодеструкции, но водные растворы при хранении на воздухе подвергаются ферментному гидролизу.

В зависимости от СЗ в современной промышленности выделяют низкозамещенные полимеры и высокозамещенные полимеры. КМЦ относится к низкозамещенным полимерам.

Высокозамещенные полимеры выделяют в отдельный вид продукции под названием полианионная целлюлоза (ПАЦ). ПАЦ по сравнению с КМЦ обладает высокой термо- и солестойкостью, устойчива к загрязнению ионами кальция, лучше растворяется в воде.

Применение Na-КМЦ. На область применения КМЦ влияет молекулярная масса и СЗ продукта. В отличие от других простых эфиров целлюлозы КМЦ является ионным полимером и в водных растворах проявляет свойства полиэлектролита, что и определяет области её использования. В промышленности Na-КМЦ обычно получают с СЗ 0,4–1,4 и СП от 300–3000 [62].

Выпускаемая промышленностью Na-КМЦ используется для следующих целей:

- нефте- и газодобывающая промышленность: в качестве эффективного стабилизатора глинистых растворов при бурении нефтяных и газовых скважин [63–71];

- горно-химическая промышленность: при флотационном обогащении медно-никелевых руд [72], сальвинитовых руд и других пород [69, 73], получения керамических материалов [74];

- производство синтетических моющих средств (КМЦ с низкой СП): в качестве стабилизатора и антиресорбента. Na-КМЦ избирательно сорбируется волокнами и вследствие ионизации карбоксильных групп сообщает ткани отрицательный заряд, отталкивающий частицы грязи [75–79];

- пищевая промышленность (очищенные марки): в качестве эмульгатора и стабилизатора многокомпонентных систем, суспензий и эмульсий [80], обеспечивающих необходимую консистенцию и вкус продукта [81]; при изготовлении молочных продуктов, мороженого [80]; майонеза [81]; кондитерских и хлебобулочных изделий, а также соусов, напитков и кристаллической стабилизации вин [82];

- фармацевтическая промышленность: в качестве связующего вещества мазей, суспензий, микстур и таблеток. Очищенную Na-КМЦ используют в качестве загустителей и аэрогелей при изготовлении фармацевтических препаратов [83–85], косметических средств, зубных паст, жевательных резинок [86, 87]. Так, например, нанокомпозитные гидрогели КМЦ/ZnO были получены формированием наночастиц ZnO in situ (10–20 нм) в матрице гидрогеля КМЦ. Гидрогели КМЦ/ZnO обладают антимикробной активностью против *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* и могут найти применение в сфере биомедицины [88];

- производство новых строительных материалов: в качестве шпаклевочных материалов из шлама камнеобработки [89] и сложнопрофильных изделий из гипса [90];

- целлюлозно-бумажная промышленность (низковязкие марки): в качестве клеящей основы паст для обоев, загустителей для печатных красок и загущающих составов [91, 92], при нанесении покрытий на бумагу и картон для повышения качества струйной печати [93], повышения печатных свойств мелованного коробочного картона [94–97], в качестве добавки к бумажной массе для повышения прочности бумаги и картона [98–100], а также как средство, облегчающее диспергирование печатных красок и чернил при их удалении из макулатурной массы [101]. Для склейки слоев санитарно-гигиенической бумаги при тиснении [102, 103] и производстве санитарно-гигиенических изделий (туалетной бумаги, тампонов, гигиенических пакетов, носовых платков), которые легко распускаются в воде [104], а также для производства

санитарно-гигиенической бумаги с повышенной мягкостью, поглощающей способностью и прочностью во влажном состоянии [105]. Для активации оптических отбеливателей [106], повышения яркости неорганических пигментов [107], использующихся при производстве бумаги и картона;

– при производстве пластических масс: для улучшения пластичности массы и повышения прочности изделий [108]; получения новых полимерных материалов путем привитой сополимеризации акриловой кислоты на КМЦ посредством инициирования полимеризации микроволновым облучением [109]; в качестве связующих широкое применение КМЦ нашла при получении кремнийотрицательных электродов в литиевых батареях [110, 111];

– в сельском хозяйстве: продукты карбоксиметилирования отходов растительного происхождения проявляют клеящие и росторегулирующие свойства [112–114];

– в нанотехнологиях: получение нанокристаллической целлюлозы с высокой степенью кристалличности из КМЦ [115], посредством окислительной полимеризации анилина в присутствии Na-КМЦ синтезированы наностержни полианилин/Na-КМЦ для суперконденсаторных устройств [116]. Композитные наночастицы из гидрофобного ацетата целлюлозы и гидрофильного полисахарида получены методом наносаждения [117].

Очищенная КМЦ применяется в следующих отраслях промышленности [118]: пищевая промышленность является основным потребителем КМЦ, которая используется при изготовлении замороженных молочных продуктов, сухих кормов для домашних животных и диетических напитков; парфюмерно-косметическая – в производстве зубных паст, эмульсий, суспензий, масел, кремов и т. д.

Из представленных результатов видно, что высокие требования к чистоте Na-КМЦ предъявляют отрасли: медицинская, фармацевтическая, пищевая, парфюмерно-косметическая, электротехническая. В остальных случаях продукт не требует высокой степени очистки.

3.4. Макулатура как источник целлюлозы для карбоксиметилирования

В России согласно ГОСТ 10700-97 макулатура в зависимости от композиционного состава, цвета, степени загрязнения и отпуска подразделяется на 13 марок. Разделение макулатуры на марки способствует её более рациональному использованию. При обосновании состава марок макулатуры учитываются вид продукции (бумага или картон), цвет (белый или небелый), состав по волокну (целлюлоза, древесная масса),

скорость роспуска в воде и другие факторы. За рубежом количество марок макулатуры достигает нескольких десятков.

Направления вторичного использования макулатуры определяются композиционным составом бумаги и картона. В России макулатура используется в производстве около 70 видов бумажной продукции. Сегодня многотоннажные производства (Санкт-Петербургский КБК, Набережно-Челнинский КБК, Ступинская КФ и др.) потребляют от 75 до 90 % высококачественных картонно-бумажных отходов и значительную часть отходов среднего качества. Практически во всех регионах России невостребованной остается низкосортная и смешанная макулатура, которая также может быть переработана.

К числу широкоприменяемых технологий относят технологии: строительных и теплоизоляционных материалов; литых формованных изделий и бугорчатых прокладок [84]; санитарно-гигиенических изделий [85]; полимерно-бумажных композиционных материалов и волокнистых, теплоизоляционных плит [86]; получения бумаги и картона с повышенной огнестойкостью [87]; получения Na-КМЦ [88–91].

В одной из первых работ, посвященной получению КМЦ из макулатуры [88], предложено в качестве сырья для КМЦ применяют макулатуру бумажную специальную (МБС) (ТУ 5422-001-02250455-95) взамен дорогостоящего очищенного или сырцового хлопкового линта [89]. При этом МБС используют без предварительной подготовки. В двухвальный смеситель загружают МБС, обрабатывают 23 %-ным водным раствором едкого натра в течение 1,5–2 ч, затем добавляют Na-МХУК при 25–30 °С и перемешивают 1,5–2 ч. По окончании перемешивания реакционную массу помещают в герметичную емкость и термостатируют при температуре 80–90 °С в течение 1 ч для дозревания продукта и затем высушивают. Данный способ позволяет получать продукт, соответствующий требованиям ТУ для марки 75/400, утилизировать денежные купюры, изъятые из обращения, снизить себестоимость получаемой КМЦ на 25–30 %.

В работах [90, 91] предложено использовать сырьём для получения Na-КМЦ небеленый и беленый тарный картон и газетную макулатуру. В качестве предварительной обработки использовали облагораживание (обработка макулатурной массы щелочным стабилизированным раствором пероксида водорода) для удаления клеев, связующих веществ с поверхности волокон и перевода их в раствор. СЗ КМЦ из картона – 0,3–0,5 %, растворимость в воде – 87–90 %, относительная вязкость 1%-ных растворов в 1,05 М NaOH при 20 °С – 1,1–1,4; СП – 364. Образцы Na-КМЦ на основе газетной макулатуры обладают низкой степенью замещения и малой растворимостью, что авторы объясняют наличием примесей органического характера.

Процесс обогащения или облагораживания макулатурных волокон перед стадией карбоксиметилирования впервые был рассмотрен в работе [92], где для изучения набухания и растворимости макулатурных волокон в растворах щелочи использовали параметр растворимости Гильдебранда и Скетчарда. В качестве объектов исследования использовали следующие марки макулатуры: МС-7Б, МС-13В и МБС. Впервые установлена концентрация раствора едкого натра (18 %), при которой происходит наилучшее набухание макулатурных волокон любого типа. Показатели качества Na-КМЦ из макулатуры соответствуют всем показателям качества Na-КМЦ, произведенной ЗАО «Карбокам-Пермь» кроме показателя «цветность», что сокращает область её применения.

Из представленных работ видно, что интерес к получению Na-КМЦ из макулатуры есть. Очевидно, что для получения КМЦ из макулатуры требуемого качества необходима дополнительная подготовка макулатурной массы для отделения от нее нежелательных примесей и повышения реакционной способности растительных волокон, входящих в её состав. Недостаточно внимания исследователями уделено предварительной подготовке макулатурной массы и стадии мерсеризации, что является важным для получения Na-КМЦ требуемого качества. Следовательно, вопросы подготовки волокнистой массы из макулатуры, мерсеризации и карбоксиметилирования требуют более детального изучения.

В ходе анализа литературных данных:

- показаны варианты успешного карбоксиметилирования хлопковой и технической целлюлозы, травянистых растений, различного растительного сырья без разделения на компоненты, что является предпосылкой для проведения подобных исследований и для макулатуры различных марок;

- выявлено, что утрата сырьевой базы в России хлопковой целлюлозы и низкий выход из древесины (около 43 %) вискозной целлюлозы являются основными причинами дороговизны конечного продукта. В связи с этим возникает необходимость изучения вопроса о возможности замены хлопковой и вискозной целлюлозы на другие виды сырья, например макулатуру;

- показано, что среди рассмотренных способов получения Na-КМЦ из различных видов сырья для карбоксиметилирования (волокон технической целлюлозы, хлопка, льна, а также и волокон макулатуры) наиболее приемлемыми являются твердофазный и суспензионный (жидкофазный) способы;

- установлены отрасли промышленности (нефте- и газодобывающая, горно-химическая, строительная, целлюлозно-бумажная), для которых Na-КМЦ может производиться из макулатурного сырья взамен импортного хлопка и дорогостоящей технической целлюлозы и использоваться без дополнительной очистки;

– выявлено, что среди направлений переработки макулатуры рассматривается и направление по получению из неё Na-КМЦ. Однако в работах не учитывают состав марок макулатуры и, как следствие, нерационально подготавливают сырьё к переработке.

Таким образом, вторичное волокнистое сырьё в виде различных марок макулатуры может быть использовано в качестве альтернативы целлюлозному волокну для получения Na-КМЦ.

Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы МБС. Макулатура марки МБС состоит из хлопка, сульфатной и сульфитной беленой целлюлозы лиственных и хвойных пород, обладает высокой СП и высоким содержанием α -целлюлозы и характеризует МБС как перспективное сырьё для получения Na-КМЦ [92]. Недостатками МБС являются повышенная влагопрочность, как следствие, плохая смачиваемость и набухание. Также МБС содержит большое количество примесей неволокнистого характера (3,5–4,5 % от абсолютно сухого сырья (а. с. с.)) в виде частиц минерального наполнителя и металлизированной полимерной пленки, что затрудняет процесс карбоксиметилирования, приводит к повышенному расходу МХУК, загрязняет конечный продукт и приводит к получению Na-КМЦ с низкими СЗ и растворимостью.

В качестве объекта исследования использовали МСБ в виде отходов денежной бумажной массы Центрального хранилища банка России [93]. МБС просеивали на сите № 3–5 для удаления крупных и мелких включений и получения фракции с размером частиц $(10–15) \times 1$ мм². Подготовленное сырьё анализировали по следующим показателям:

- состав по волокну (ГОСТ 7500-85) – хлопок, сульфатная и сульфитная беленая целлюлоза лиственных и хвойных пород;
- содержание золы (ГОСТ 7629-93) – $3,8 \pm 0,2$ %;
- примеси неволокнистого характера – 3,5–4,5 % от а. с. с.;
- степень полимеризации (ГОСТ 9105-74) – 1000–1500;
- содержание альфа-целлюлозы (ГОСТ 6840-78) – $90,5 \pm 0,2$ %.

В качестве примесей неволокнистого характера обнаружены частицы металлизированной полимерной пленки размером 2×1 мм² и частицы минерального наполнителя.

Относительно высокая степень полимеризации и содержания α -целлюлозы характеризует МБС как перспективное сырьё для получения Na-КМЦ. Как было отмечено, МБС обладает повышенной влагопрочностью и, как следствие, плохой смачиваемостью и набуханием. Получение щелочной целлюлозы с последующим карбоксиметилированием необработанного сырья приводит к получению Na-КМЦ с низкими СЗ и растворимостью. Основной стадией подготовки сырья к карбоксиметилированию является стадия химикотермогидрообработки (ХТГО) с применением NaOH [94].

Проведение ХТГО. Навеску воздушно-сухой макулатуры (в.с.м.) сырья помещали в круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником, заливали раствором NaOH (5 %) при гидромодуле 15:1 и нагревали до температуры 85–95 °С в течение 25–40 мин, затем продукт промывали водой и обезвоживали. Критерием оценки качества ХТГО было определение степени набухания в щелочном растворе (NaOH, 20 %) обработанных образцов МБС. Установлено, что максимальное набухание образцов достигается при условиях: температура 90 °С, продолжительность 30 мин. Карбоксиметилирование проводили жидкофазным [95] и твердофазным [96] способами.

Жидкофазное карбоксиметилирование: навеску в.с.м. после ХТГО в количестве 80 г помещают в круглодонную колбу, смачивают смесью 75,2 г NaOH и 80 мл дистиллированной воды. При непрерывном перемешивании приливают 960 мл этанола концентрацией 94 %. Дальнейший процесс ведут при непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч. Далее добавляют 96 г монохлоруксусной кислоты. Карбоксиметилирование осуществляют при температуре 55 °С в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Полученную Na-КМЦ промывают этанолом (94 %), сушат и анализируют.

Твердофазное карбоксиметилирование: навеску в.с.м. после ХТГО в количестве 150 г помещают в стакан с 1000 мл водного раствора едкого натра концентрацией 20 % и перемешивают в течение 30 мин, затем массу отжимают до трехкратного веса от массы а.с.м. Полученную щелочную макулатурную массу перемешивают с 200 г монохлорацетата натрия и оставляют на 24 ч при комнатной температуре без перемешивания для завершения реакционных процессов. Полученный продукт промывают, сушат и анализируют. Результаты анализа представлены в табл. 3.1.

Из табл. 3.1 видно, что жидкофазный способ имеет очевидные преимущества, так как позволяет получить высокие степень замещения, содержание основного вещества и динамическую вязкость, содержит меньше неорганических примесей, однако при этом имеет более низкую (460) по сравнению с твердофазным способом (685) степень полимеризации при практически равной растворимости.

Для характеристики молекулярно-массового состава образцов Na-КМЦ использовался метод гелепроникающей хроматографии. Анализ проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 (колонка PL-aqagel, рефрактометрический детектор, элюент 0,1 н. LiNO₃, калибровка молекулярных масс по стандартам – декстранам).

Анализ молекулярно-массовых распределений позволяет выделить основные группы фракций (табл. 3.2).

Из представленных данных видно, что при жидкофазном способе получения большая часть фракции, среднечисловая молекулярная масса

которой равна $\sim 1 \times 10^6$ Да, составляет 70 %, низкомолекулярные соединения, со среднечисловой молекулярной массой от $1 \sim 3 \times 10^3$ Да – 29 %. При твердофазном способе относительное содержание высокомолекулярной фракции составляет 43 %, а низкомолекулярной – 55 %.

Таблица 3.1

Физико-химические характеристики Na-КМЦ из МБС

Показатели	Способ карбоксиметилирования	
	жидкофазный	твердофазный
Внешний вид	Волокнистый материал	
Цвет продукта	Голубовато-белый	Зеленовато-белый
Содержание влаги, %	10,1	10,4
Степень замещения	0,93	0,48
Содержание основного вещества, %	70,3	42,2
Степень полимеризации	460	685
Динамическая вязкость, МПа·с	181,8	76,8
Массовая доля NaOH, %	–	0,49
Массовая доля Na ₂ CO ₃ , %	3,62	7,53
Массовая доля NaHCO ₃ , %	2,53	–
pH	8,7	10,1
Растворимость, %	97,2	94,4

Таблица 3.2

Молекулярно-массовые распределения Na-КМЦ из МБС

Среднечисловая молекулярная масса Mw, Да	Продолжительность выхода фракции, мин	Относительное содержание фракции, %	
		Жидкофазный способ	Твердофазный способ
$\sim 1 \times 10^6$	4,7–5	70	43
$\sim 1 \dots 3 \times 10^3$	9–10	29	55

Следовательно, при твердофазном способе получения макромолекулы целлюлозы больше подвергаются деструкции, приводя к образованию низкомолекулярных фракций, которые агрегируют друг с другом, завывая степень полимеризации.

В ходе работы установлено:

– макулатура марки МСБ состоит из хлопка, сульфатной и сульфитной блененной целлюлозы лиственных и хвойных пород;

– в качестве примесей неволокнистого характера обнаружены минеральный наполнитель и частицы металлизированной полимерной пленки размером 2×1 мм²;

– необходимой стадией при получении Na-КМЦ из МБС является стадия предварительной ХТГО при условиях: концентрация водного раствора едкого натра 5 %; гидромодуль 15:1; температура 90 °С; продолжительность процесса 30 мин;

– более качественный продукт получается при жидкофазном способе карбоксиметилирования: степень замещения выше в 1,9 раза, содержание основного вещества – в 1,7 раза при практически равной растворимости.

Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из макулатурного гофрированного картона (МС-5Б). Для получения Na-КМЦ, не требующей высокой степени чистоты, возможно использование вторичных прочных сульфатных волокон, содержащихся в макулатуре марки МС-5Б (гофрированный картон и бумага для гофрирования) ГОСТ 10700-97.

Целью работы является оценка возможности использования в качестве сырья макулатурного гофрированного картона для получения Na-КМЦ заданного качества.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

– определить физико-химические характеристики используемой макулатуры (МС-5Б), оценить состав по волокну, выявить количество и характер примесей;

– выбрать оптимальные условия предварительной подготовки сырья для карбоксиметилирования;

– выбрать способ карбоксиметилирования для получения Na-КМЦ заданного качества и выдать рекомендации по его применению.

В качестве объекта исследования для получения Na-КМЦ использовали макулатуру марки МС-5Б. Для успешной переработки макулатурного гофрированного картона определили его физико-химические характеристики:

– состав по волокну, характерные примеси (ГОСТ 7500-85): сульфатная небеленая целлюлоза, древесная масса, частицы крахмального клея;

– степень полимеризации (ГОСТ 9105-74) – 700–1000;

– влажность (ГОСТ 13525.19-91) – 5,4 %;

– содержание альфа-целлюлозы (ГОСТ 6840-78) – $85,0 \pm 0,2$ %;

– содержание золы (ГОСТ 7629-93) – $2,6 \pm 0,2$ %.

Макулатурный гофрированный картон обладает пониженной способностью к смачиванию, содержит большое количество различных примесей (до 3,5–4,0 % от а. с. м., в том числе типографскую краску

и крахмальный клей). В связи с этим, помимо основных стадий карбоксиметилирования, промывки и сушки, необходимой стадией подготовки волокон макулатуры к переработке является стадия ХТГО с применением гидроксида натрия.

Известно, что основной причиной снижения смачиваемости и набухания вторичных целлюлозных волокон является «необратимое ороговение». Это понятие впервые было введено Обермансом в 30-х–40-х годах прошлого века [97]. Понятие «необратимое ороговение» характеризует снижение водоудерживающей способности целлюлозных волокон при их повторном увлажнении. Исследованиями установлено [98–104], что наиболее существенное влияние на возникновение явления «необратимого ороговения» оказывает сушка бумаги.

Рассматривая целлюлозу как природный растительный полимер, имеющий аморфно-кристаллическую структуру, возможно улучшить способность вторичных целлюлозных волокон к набуханию проведением ХТГО.

В качестве теоретического обоснования использования процедуры ХТГО применили понятие параметра растворимости [105], предложенное Гильдебрандом [106]. Согласно его определению, наилучшие условия для набухания (растворения) будут наблюдаться при приблизительно равных величинах параметров растворимости полимера и растворителя.

Представим механизм проникновения воды в бумажное полотно как процесс частичного набухания (растворения) аморфно-кристаллического полимера в низкомолекулярном растворителе [107].

Для оценки способности целлюлозы к набуханию (растворению) в воде необходимо определить параметры растворимости целлюлозы (растительного полимера) и воды (низкомолекулярного растворителя). Согласно Гильденбранду, параметр растворимости представляет собой корень квадратный из плотности энергии когезии, и его можно определить по теплоте испарения из соотношения [108]

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_0}{V}}, \quad (3.1)$$

где $\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$ – плотность энергии когезии, Дж/моль;
здесь ΔH_0 – скрытая теплота испарения жидкости (растворителя), Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

V – мольный объем жидкости.

Скрытую теплоту испарения [109] определяли по уравнению

$$\Delta H_0 = \frac{qM}{\Delta m}, \quad (3.2)$$

где q – количество энергии (теплоты) на испарение, Дж;
 M – молекулярная масса растворителя, г/моль;
 Δm – масса испарившегося растворителя, г.

Поскольку целлюлозу и её низкомолекулярные фракции (гемицеллюлозы) невозможно «испарить» без её деструкции (разложения), в этом случае значение параметра растворимости определяют расчетным путем по инкрементам энергии отдельных атомов и групп атомов из соотношения [108]

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta E_i^*}{Na \sum \Delta V_i}}, \quad (3.3)$$

где $\sum \Delta E_i^*$ – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в E_i^* , Дж/моль;

ΔV_i – вандерваальсовы объемы i -го вида, см³;

Na – число Авогадро.

С учётом того, что процесс смачивания макулатуры приравнивается к проникновению воды через поры и капилляры целлюлозы с разрушением водородных связей и не затрагивает структуру молекулы целлюлозы, ΔE_i^* и ΔV_i будут определяться только количеством гидроксильных групп, взаимодействующих с водой. Расчетное значение параметра растворимости целлюлозы составило:

$$\delta_{\text{целлюл}} = 45,6 \text{ Дж}^{\frac{1}{2}}/\text{см}^{\frac{3}{2}}.$$

Расчетные значения параметра растворимости воды приведены в виде графической зависимости (рис. 3.1).

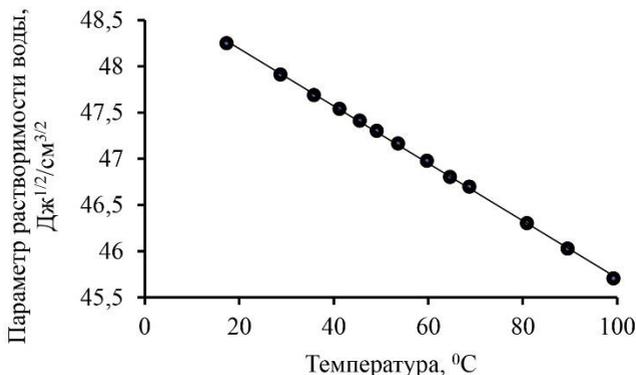


Рис. 3.1. Параметр растворимости воды

Из рис. 3.1 видно, что значения параметров растворимости воды в диапазоне температур от 20 до 100 °С и целлюлозы совпадают с точностью до 5 %. Это означает, что первичные целлюлозные волокна достаточно хорошо набухают в воде, что не противоречит практике. Рассмотрим с этих же позиций взаимодействие вторичных целлюлозных волокон с водой при их повторном увлажнении. Особенность в этом случае заключается в том, что, по мнению ряда исследователей, поверхность вторичных волокон частично покрыта монопенками гемицеллюлоз [97, 110, 111], которые присутствуют в составе первичной целлюлозы и формируются при сушке бумаги. Монопенки препятствуют повторному проникновению воды.

В качестве примера гемицеллюлоз нами взято элементарное звено соединения полисахаридов пентозан общей формулой $(C_5H_8O_4)_n$. Для расчета параметра растворимости пентозана использовали данные А. А. Аскадского [108]. Звено пентозана разбили на отдельные инкременты (рис. 3.2), для которых известны табулированные значения вандерваальсовых объемов.

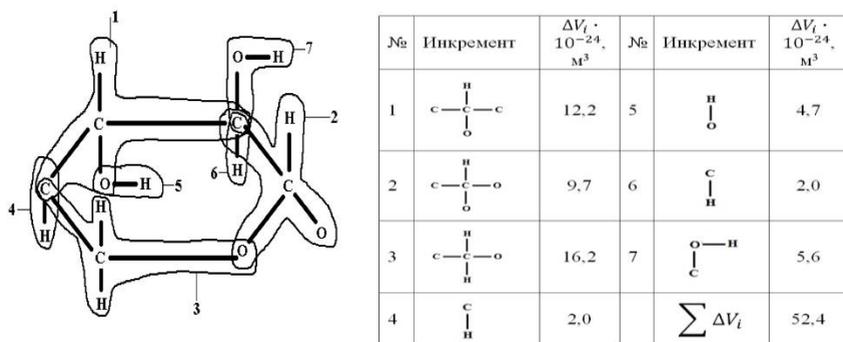


Рис. 3.2. Элементарное звено пентозана, разбитое на инкременты

Расчетное значение параметра растворимости для гемицеллюлоз составило: $\delta_{\text{гц}} = 39,2 \text{ Дж}^{1/2} / \text{см}^{3/2}$.

Видно, что разность параметров растворимости воды и гемицеллюлоз составляет уже более 15 % ($7 \text{ Дж}^{1/2} / \text{см}^{3/2}$), это достаточно большая разница, что характеризует плохое набухание (растворимость) вторичных волокон.

Технологическим решением улучшения смачиваемости и набухания является ХТГО вторичных волокон раствором щелочи с концентрацией, при которой параметр растворимости раствора щелочи наиболее близок к параметру растворимости гемицеллюлоз.

Параметр растворимости водных растворов щелочи рассчитали с использованием уравнений (3.1) и (3.2).

Результаты расчетов представлены в виде графика (рис. 3.3).

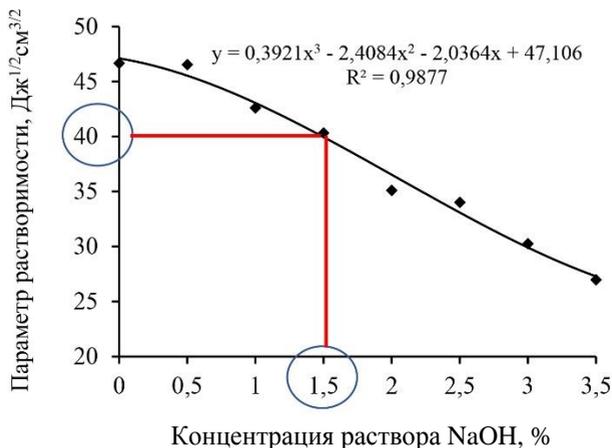


Рис. 3.3. Значения параметров растворимости растворов NaOH

Из графика (см. рис. 3.3) видно, что наиболее близко к значению параметра растворимости гемиллюлоз значение параметра растворимости водного раствора NaOH концентрацией 1,5 % и составляет $\delta = 40 \text{ Дж}^{1/2} / \text{см}^{3/2}$.

Для выбора оптимальных условий предварительной ХТГО сырья применяли методы планирования эксперимента. В качестве переменных факторов ХТГО при постоянном гидромодуле 15:1 использовали концентрацию гидроксида натрия от 1 до 7 %; температуру от 22 до 90 °С; продолжительность обработки от 20 до 60 мин.

Проведение ХТГО. Макулатуру загружали в реакционную емкость, снабженную обратным холодильником и перемешивающим устройством, заливали водным раствором гидроксида натрия и нагревали до заданной температуры. Процесс обработки проводили от 20 до 60 мин. Затем макулатурную массу промывали до нейтрального элюата и обезвоживали.

Данная обработка снижает количество примесей в виде частиц типографской краски и остатков крахмального клея до 0,05–0,1 % от а. с. с., увеличивает гидрофобность волокон, способствует их набуханию и увеличивает проницаемость реагентов внутрь волокна. Оценку результата ХТГО проводили проведением жидкофазного карбоксиметилирования с определением степени полимеризации и растворимости Na-КМЦ.

Серию опытов производили по плану полного трехфакторного эксперимента (ПТЭ). Условия эксперимента представлены в виде таблицы – матрицы планирования, где строки соответствуют различным опытам, а столбцы – значениям факторов. Матрица планирования представлена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Матрица планирования для проведения ХТГО МС-5Б

№ опыта	X_1	X_2	X_3	$Z_1, ^\circ\text{C}$	$Z_2, \text{мин}$	$Z_3, \%$	Y_1	$Y_2, \%$
1	1	1	1	90	60	7	476	89,5
2	-1	1	1	22	60	7	361	89,1
3	1	-1	1	90	20	7	498	90,1
4	-1	-1	1	22	20	7	366	90,5
5	1	1	-1	90	60	1	397	98,8
6	-1	1	-1	22	60	1	346	98,6
7	1	-1	-1	90	20	1	391	95,5
8	-1	-1	-1	22	20	1	315	96,2

Независимые переменные факторы процесса: Z_1 – температура, уровни варьирования 22; 90 °С, Z_2 – продолжительность 20; 60 мин, Z_3 – концентрация 1,0; 7,0 %.

Выходные параметры процесса: степень полимеризации Na-КМЦ – Y_1 и растворимость в воде Na-КМЦ – $Y_2, \%$. X_1, X_2, X_3 – значения переменных факторов в кодированном виде.

На основании результатов ПТЭ, расчета коэффициентов регрессии и оценки их значимости по методике [112, 113] получили два уравнения регрессии для степени полимеризации и растворимости следующих видов:

для степени полимеризации:

$$Y(N) = 393,750 + 46,750X_1 + 1,250X_2 + 31,500X_3,$$

для растворимости:

$$Y(L) = 93,538 - 0,063X_1 + 0,463X_2 - 3,738X_3.$$

Адекватности уравнений подтверждены соответствующей методикой оценки, изложенной в источнике [112].

Раскодировав уравнения, получили расчетные формулы:

для степени полимеризации:

$$Y(N) = 272,250 + 1,375Z_1 + 0,063Z_2 + 10,500Z_3,$$

для растворимости:

$$Y(L) = 97,699 - 0,002Z_1 + 0,023Z_2 - 1,246Z_3.$$

Определили коэффициент детерминации, который отражает влияние фактора x на функцию y :

$$K_d = r^2;$$

где r – коэффициент корреляции.

Для степени полимеризации:

$$K_d = r^2 = 0,98.$$

При $K_d = 0,98$ функция y на 98 % зависит от фактора x и на 2 % от других причин.

Для растворимости:

$$K_d = r^2 = 0,98.$$

При $K_d = 0,98$ функция y на 98 % зависит от фактора x и на 2 % от других причин.

Для нахождения оптимальных условий предварительной ХТГО сырья использовали программный пакет Microsoft Excel 2007 «Поиск решения» [114].

Таким образом, получили оптимальные условия обработки: температура – 90 °С, концентрация щелочи – 5 % и продолжительность обработки – 20 мин.

При данной обработке расчетная степень полимеризации составляет: $СП_p = 450$; а растворимость $P = 91,7$ %.

Подтвердили полученные расчетные данные экспериментальным путем и получили следующие показатели: $СП_s = 455$ и растворимость 91,9 %. Полученные данные хорошо согласуются с расчетными показателями.

Известно, что карбоксиметилирование проводили жидкофазным и твердофазным способом.

Жидкофазное карбоксиметилирование: навеску в. с. м. после ХТГО в количестве 20 г помещают в круглодонную колбу, смачивают смесью 18,8 г NaOH и 20 мл дистиллированной воды. При непрерывном перемешивании приливают 240 мл этанола концентрацией 94 %. Дальнейший процесс ведут при непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч. Далее добавляют 24 г монохлоруксусной кислоты. Карбоксиметилирование осуществляют при температуре 55 °С в течение 3 ч при постоянном перемешивании, при таких условиях достигается равномерное проникновение монохлоруксусной кислоты внутрь волокон. Полученную Na-КМЦ промывают этанолом (94 %), сушат при комнатной температуре и анализируют.

Твердофазное карбоксиметилирование состоит из следующих стадий:

– обработка щелочью: навеску в. с. м. после ХТГО в количестве 50 г помещают в стакан с 330 мл водного раствора едкого натра концентрацией 20 % и перемешивают в течение 30 мин, затем массу отжимают до трехкратного веса от массы абсолютно сухой макулатуры;

– карбоксиметилирование: полученную щелочную макулатурную массу перемешивают с 60 г монохлорацетата натрия и оставляют на 24 ч при комнатной температуре без перемешивания для завершения реакционных процессов;

– сушка: полученный продукт высушивают при комнатной температуре.

Результаты анализа продуктов представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Физико-химические характеристики Na-КМЦ из МС-5Б

Показатели	Способ карбоксиметилирования	
	жидкофазный	твердофазный
Внешний вид	Волокнистый материал	
Цвет продукта	Бежевый, коричневый	
Удержание на сите	3	3
Влажность, %	7,2	9,5
Степень замещения	57	49
Степень полимеризации	460	230
pH	9,8	10,8
Растворимость, %	91,9	86,1

Из табл. 3.4 видно, что жидкофазный способ имеет очевидные преимущества, так как позволяет получить более высокую степень замещения, степень полимеризации и растворимость в воде.

Полученные продукты Na-КМЦ были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Спектры диффузного отражения снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре Spektrum One.

На рис. 3.4 приведены ИК-спектры макулатуры марки МС-5Б и продуктов карбоксиметилирования на её основе.

В ИК-спектрах продуктов карбоксиметилирования (см. рис. 3.4) появляется интенсивная полоса в области 1600 см^{-1} , что свидетельствует о наличии карбоксильных групп, однако понижение величины данной полосы говорит об ионизации данной карбоксильной группы (1592 см^{-1}).

При жидкофазном способе сильнее выражена ионизация карбоксильной группы. А наличие ионизации данной группы является доказательством получения продукта карбоксиметилирования.

На основании проведенного анализа произвели сравнение Na-КМЦ, полученной жидкофазным способом, с технической Na-КМЦ из вискозной целлюлозы производства «Карбокам-Пермь» (рис. 3.5).

Установлено, что макулатура марки МС-5Б состоит из сульфатной небеленой целлюлозы и древесной массы. Примеси представлены частицами крахмального клея и типографской краски в количестве 3,5–4,0 %.

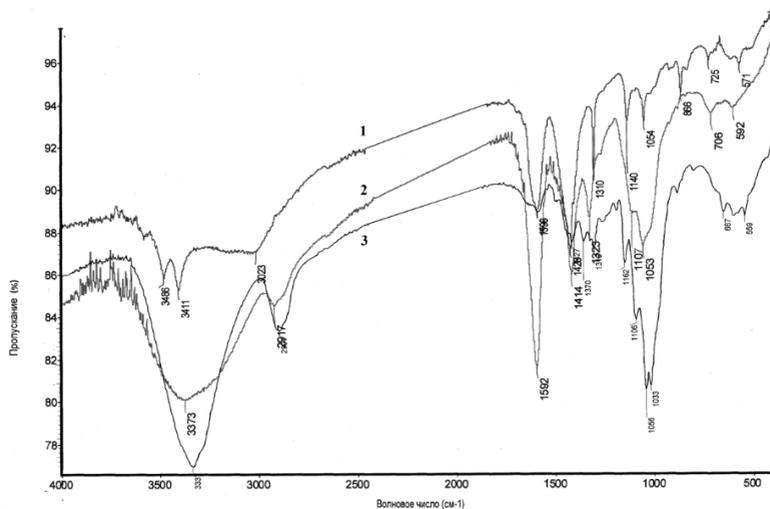


Рис. 3.4. ИК-спектры макулатуры марки МС-5Б и продуктов карбоксиметилирования на её основе:
 1 – Na-КМЦ твердофазный способ; 2 – Na-КМЦ жидкофазный способ;
 3 – макулатура марки МС-5Б

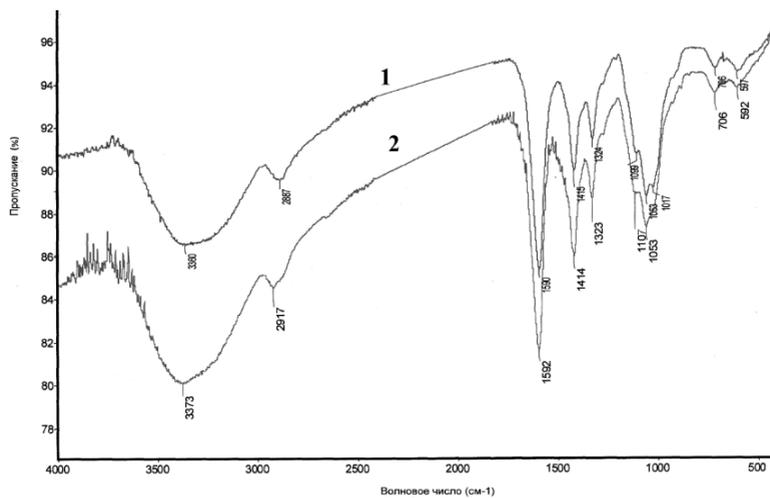


Рис. 3.5. ИК-спектры Na-КМЦ из макулатуры МС-5Б и Na-КМЦ из вискозной целлюлозы производства «Карбокам-Пермь»:
 1 – Na-КМЦ из макулатуры МС-5Б; 2 – Na-КМЦ «Карбокам-Пермь»

С помощью метода оптимизации определен режим предварительной ХТГО сырья: температура 90 °С, концентрация щелочи 5 %, продолжительность обработки 20 мин при неизменном гидромодуле 15:1. Выявлено, что при жидкофазном карбоксиметилировании получается продукт с лучшими показателями (СЗ 57, СП 460, растворимость 91,9 %), чем при твердофазном карбоксиметилировании.

Полное прохождение реакции карбоксиметилирования по жидкофазному способу подтверждается методом ИК-спектроскопии [96].

Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из макулатуры марки МС-2А. Макулатура марки МС-2А – это отходы производства белой бумаги (кроме газетной) в виде обрезков с линовкой и чёрно-белой или цветной полосой.

Целью работы является оценка возможности получения Na-КМЦ из макулатуры марки МС-2А.

В качестве объекта исследования использовали листы писчебумажной бумаги формата А4 с запечатанной одной стороной красящим пигментом на лазерном или струйном принтере. Листы бумаги измельчали до размеров частиц 3 × 10 мм механическим способом и анализировали по показателям:

- композиционный состав по волокну – лиственные (30 %) и хвойные (70 %) волокна сульфитной и сульфатной целлюлозы, частицы типографской краски; волокон с длиной волокна до 1 мм – 65 %, более 1 мм – 35 %.

- содержание альфа-целлюлозы (ГОСТ 6840-78) – 85 ± 0,2 %;

- степень полимеризации (ГОСТ 9105-74) – от 1000 до 1500;

- зольность – 7–10 %.

Исходя из представленных показателей, макулатуру марки МС-2А можно характеризовать как перспективное сырье для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Содержащиеся в макулатуре частицы типографской краски затрудняют процесс карбоксиметилирования и загрязняют конечный продукт. По аналогии с подготовкой МБС применили ХТГО измельченной макулатуры МС-2А.

Проведение ХТГО. Макулатуру загружали в реакционную емкость с перемешивающим устройством, обрабатывали 1–4 %-ным раствором едкого натра при гидромодуле 15:1 и нагревали до температуры 30–90 °С (продолжительность подъема температуры – 30 мин, продолжительность процесса 20–60 мин), затем промывали водой и обезвоживали.

Для выбора оптимальных условий предварительной обработки сырья применяли методы планирования эксперимента. В качестве переменных факторов использовали концентрацию щелочи, температуру

и продолжительность обработки. Серию опытов производили по плану ПТЭ. Условия эксперимента представлены в виде таблицы – матрицы планирования, где строки соответствуют различным опытам, а столбцы – значениям факторов. Матрица планирования представлена в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Матрица планирования для проведения ХТГО
макулатуры марки МС-2А

№	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Y(N)	Y(L)
1	90	60	4	1	1	1	936	5,6
2	20	60	4	-1	1	1	930	7,5
3	90	20	4	1	-1	1	940	7,7
4	20	20	4	-1	-1	1	920	12,4
5	90	60	1	1	1	-1	950	9,1
6	20	60	1	-1	1	-1	930	10,6
7	90	20	1	1	-1	-1	950	10,5
8	20	20	1	-1	-1	-1	880	11,2
9	55	40	2,5	0	0	0		
10	55	40	2,5	0	0	0		
11	55	40	2,5	0	0	0		

Независимые переменные факторы процесса Z₁ – температура, уровни варьирования 20,9 °С, Z₂ – продолжительность 20,6 мин, Z₃ – концентрация 1,0 и 4,0 %.

Выходные параметры процесса: степень полимеризации – Y(N) и зольность Y(L).

X₁, X₂, X₃ – значения переменных факторов в кодированном виде.

На основании результатов ПТЭ, расчета коэффициентов регрессии и оценки их значимости по методике [112, 113] получили два уравнения регрессии для степени полимеризации и зольности следующих видов:

для степени полимеризации:

$$Y(N) = 883,9 + 0,4Z_1 + 0,4Z_2 + 1,8Z_3,$$

для зольности:

$$Y(L) = 15 - 0,03Z_1 - 0,06Z_2 - 0,7Z_3.$$

Адекватность уравнений подтверждена соответствующей методикой оценки, изложенной в [112].

Раскодировав уравнения регрессии, получили расчетные формулы:

для степени полимеризации:

$$Y(N) = 926,9 + 15,3X_1 + 7,3X_2 + 2,7X_3,$$

для зольности:

$$Y(L) = 9,3 - 1,09X_1 - 1,1X_2 - 1,03X_3.$$

Определили коэффициент детерминации, который отражает влияние фактора x на функцию y :

для степени полимеризации:

$$K_d = 0,87,$$

для зольности:

$$K_d = 0,92.$$

При $K_d < 0,5$ линейная корреляционная связь между фактором x и функцией отклика y считается неудовлетворительной.

Для нахождения оптимальных условий предварительной ХТГО использовали программный пакет Microsoft Excel 2007 «Поиск решения» [114]. В процессе оптимизации были получены два варианта оптимальных условий проведения ХТГО:

– при постоянном гидромодуле 15 : 1, концентрации гидроксида натрия 4,0 %, температуре 90 °С и продолжительности 20 мин;

– при постоянном гидромодуле 15 : 1, концентрации NaOH 1 %, температуре 90 °С и продолжительности 60 мин.

При данной обработке расчетная степень полимеризации составляет 930, а зольность 7 %.

Подтвердили расчетные данные экспериментальным путем и получили показатели (СП = 925 и З = 7 %), согласующиеся с расчетными.

Карбоксиметилирование проводили жидкофазным способом. Для этого навеску в. с. м. 20 г помещали в круглодонную колбу, смачивали смесью 18,8 г NaOH и 20 мл воды. При непрерывном перемешивании приливали 240 мл этанола с концентрацией 96 %. Дальнейший процесс вели при непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч. Далее добавляли 24 г монохлоруксусной кислоты. Карбоксиметилирование осуществляли при температуре 55 °С в течение 3 ч также при перемешивании. При таких условиях достигается равномерное проникновение монохлоруксусной кислоты внутрь волокон макулатуры. Полученную Na-КМЦ промывали этанолом 96 % и сушили при комнатной температуре [115–118].

В результате получен продукт: степень полимеризации – 530; растворимость – 97 %. Na-КМЦ из макулатуры марки МС-2А не уступает Na-КМЦ из вискозной целлюлозы производства «Карбокам-Пермь» (табл. 3.6).

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности переработки макулатуры марок МБС, МС-5Б, МС-2А в Na-КМЦ. Полученная из МБС КМЦ сопоставима по качеству с маркой Камцел-400 «Экстра», применяемой в качестве защитного коллоида, диспергатора и стабилизатора суспензий для бурения: снижает потери, связанные с фильтрацией, регулирует реологические свойства, стабилизирует суспензии к действию электролитов.

Из макулатуры МС-5Б не удалось получить качественного продукта по трем основным показателям – степень замещения, массовая доля основного вещества и растворимость.

Таблица 3.6

Физико-химические характеристики Na-КМЦ из макулатуры
(жидкофазное карбоксиметилирование) в сравнении
с показателями ТУ 2231-002-50277563-00 АО «Карбокам»

Характеристики	Вид макулатуры			Марка Камцел-400 «Экстра»	Марка Камцел-500 «Экстра»
	МБС	МС-5Б	МС-2А		
Внешний вид	Волокнистый сыпучий материал			Мелкозернистый сыпучий материал	
Цвет продукта	Голубовато-белый	Коричневый	Бежевый	От белого до бежевого цвета	
Массовая доля воды, %, не более	8,5	7,2	8,2	10,0	10,0
Степень замещения по карбоксиметильным группам, в пределах	93,0	57,0	89,0	75–90	60–90
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом продукте, %	70,3	42,2	65,8	65,0	65,0
Степень полимеризации	460	460	530	350–500	500–600
Активность водородных ионов (рН) раствора с массовой долей 2,0 % (20 °), в пределах	8,7	9,8	8,6	6,5–11,0	6,5–11,0
Растворимость в воде в пересчете на абсолютно сухой технический продукт, %, не менее	97,2	91,9	97,0	97,0	97,0

КМЦ, полученная из МС-2А, сопоставима по качеству с маркой Камцел-500 «Экстра» и может использоваться как ресорбент грязи для синтетических моющих средств, шлихтовальное средство в текстильной промышленности, защитный коллоид и загуститель для отделочных средств и печатных паст, добавка к шпаклевкам, клей в упаковочных системах, вяжущее средство и загуститель в лакокрасочной промышленности, клей для обоев, компонент жидких обоев.

Библиографический список

1. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. – Минск : Наука и техника, 1983. – 296 с.
2. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб. : Лань, 2010. – 624 с.
3. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. – М. : АН СССР, 1962. – 711 с.
4. Роговин З. А. Целлюлоза и ее производные. – М. : Мир, 1974. – Т. 2. – 510 с.
5. Роговин З. А. Химия целлюлозы. – М. : Химия, 1972. – 519 с.
6. Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и полимеров. – М. : Лесн. пром-сть, 1980. – 168 с.
7. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. – М. : ГНТИХЛ, 1953. – 678 с.
8. Роговин З. А. Целлюлоза и ее производные. – М. : Мир, 1974. – Т. 1. – 499 с.
9. Чепрасова М. Ю., Маркин В. И. Карбоксиметилирование растительного сырья под действием микроволнового излучения. – Барнаул : Изд-во Алтайс. ун-та, 2014. – 96 с.
10. Шипина О. Т., Нугманов О. К., Александров В. Н. Влияние условий получения NaKMЦ // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. X Всерос. науч-техн. конф. с междунар. участием. – Владимир, 2003. – С. 57–64.
11. Базарнова Н. Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 05.21.03 / Базарнова Н. Г. – Красноярск : СибГТУ, 1999. – 40 с.
12. Влияние некоторых факторов на скорость реакции карбоксиметилирования целлюлозы и однородность КМЦ / Ч. Д. Дхариял, А. И. Малинина, И. М. Тимохин, М. З. Финкельштейн // Журнал прикладной химии. – 1963. – № 11. – С. 2513–2517.
13. Bhandari P. N., Jones D. D., Hanna M. A., Carboxymethylation of cellulose using reactive extrusion // Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 87, 3, 2246–2254 (2012).

14. Khullar R., Varshney V. K., Naithani S., Heinze T., Soni P. L. Carboxymethylation of cellulosic material (average degree of polymerization 2600) isolated from cotton (*Gossypium*) linters with respect to degree of substitution and rheological behavior // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2005. – 96, № 4. – P. 1477–1482.

15. Базарнова Н. Г., Катраков И. Б., Маркин В. И. Химическое модифицирование древесины // *Рос. хим. жур.* – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 108–115.

16. Pat. 623276 (UK). Preparation of carboxyalkyl ethers of cellulose / Tinsley J. S. 1949.

17. Choi Y., Maken S., Lee S., Chung E., Park J., Min B. Characteristics of water-soluble fiber manufactured from carboxymethylcellulose synthesis // *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 2, 288–293 (2007).

18. К вопросу синтеза высокозамещенных Na-КМЦ / О. К. Нугманов, Ф. Н. Шайхутдинова, О. Т. Шипина, А. В. Косточко // *Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: матер. X Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием.* – Владимир, 2003. – С. 63–64.

19. Томильцева Н. А., Будаева В. В., Цуканов С. Н. Карбоксиметилирование облагороженной недревесной целлюлозы, полученной в условиях гидротермобарического взрыва // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : матер. IV Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием.* – Бийск, 2011. – С. 98–105.

20. Маркин В. И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом : дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Маркин В. И. – Красноярск, 1999. – 159 с.

21. Аكوпова Т. А., Вихорева Г. А., Роговина С. З. Образование карбоксиметилцеллюлозы из смеси твердых компонентов в условиях пластического течения под давлением // *Высокомолекулярные соединения.* – Сер. Б., 1990. – Т. 32. – № 3. – С. 182–184.

22. Механохимическое карбоксиметилирование целлюлозы / И. В. Микушина, Е. В. Карпова, Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин // *Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. X Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием.* – Владимир, 2003. – С. 78–83.

23. Расчет эффективности карбоксиметилирования целлюлозы по кинетической модели / В. А. Бондарь, М. И. Ильин, М. А. Рыбин, Н. В. Смирнова // *Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. X Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием.* – Владимир, 2003. – С. 65–66.

24. Экструзионный способ получения карбоксиметилцеллюлозы / Т. А. Аكوпова, Г. А. Вихорева, С. Н. Зеленецкий, С. З. Роговина // *Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений:*

высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе : матер. Всерос. конф. с междунар. участием. – Улан-Удэ, 2002. – С. 7–8.

25. Гриншпан Д. Д. Неводные растворители целлюлозы. – Минск : Университетское, 1991. – 275 с.

26. Dumitriu S. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility. – New York : CRC Press, 2004. – 1185 p.

27. Heinze T. Structure Characterization and Use. Springer // I. Polysaccharides, 2005. – 289 p.

28. Heinze T., Liebert A. Koschella. – Berlin Heidelberg : Springer, 240 (2006).

29. Kamide K. Cellulose and cellulose derivatives: molecular characterization and its applications. – Amsterdam, 2005. – 630 p.

30. Мясоедова В. В., Марченко Г. Н., Крестов Г. А. Физическая химия неводных растворителей целлюлозы и ее производных. – М. : Наука, 1991. – 225 с.

31. Saalwachter K., Burchard W., Ktofers E., Kettenbach G., Mayer P., Klemm D., Dugarmaa S. Cellulose solutions in water containing metal complexes // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – NIL. – P. 4094–4107.

32. Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMG/cellulose (Lyocell process) // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. – 2001. – V. 26. – № 9. – P. 1763–1837.

33. McCormick C. L., Callais P. A. Derivatization of cellulose in lithium chloride and N- N- dimethylacetamide solutions // *Polymer*. – 1987. – V. 28. – № 13. – P. 2317–2323.

34. Qi H., Liebert T., Meister F., Zhang L., Heinze T. Homogenous carboxymethylalation of cellulose in the new alkaline solvent LiOH/Urea aqueous solution // *Macromolecular Symposia*. – 2010. – V. 294. – № 2. – P. 125–132.

35. Qi H., Liebert T., Meister F., Heinze T. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution // *Reactive and Functional Polymers*. – 2009. – V. 69. – № 10. – P. 779–784.

36. Heinze T. Ionische Funktionspolymere aus Cellulose: neue Synthesekonzepte, Strukturaufklärung und Eigenschaften. – Aachen, 1998. – 245 p.

37. Liebert X., Heinze X. Synthesis path versus distribution of functional groups in cellulose ethers // *Macromolecular Symposia*. – 1998. – V. 130. – P. 271–283.

38. Степичева С. В., Егель Е. А., Маркин В. И. Карбоксиметилирование целлюлозы в расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Химия и технология новых веществ и материалов : матер. V Всерос. молодежн. науч. конф. – Сыктывкар, 2015. – С. 134–136.*

39. Забелин Л. В., Закощиков А. П., Постников В. К. Хлопковая целлюлоза : учеб. пособие. – М. : ЦНИИНТИ и ТЭИ, 1976. – 280 с.

40. Спасович Л. Освоение производства На-карбоксиметилцеллюлозы с высокой степенью замещения и высокой степенью полимеризации на основании результатов системного анализа технологического процесса производства КМЦ // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. X Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. – Владимир, 2003. – С. 72–77.

41. Пат. 2106360 Российская Федерация МПК С 08 В 11/12. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы / В. А. Куничан, А. И. Осин, М. С. Дунин, В. И. Беседин, С. В. Харитонов. – заявл. 19.06.96, опубл. 10.03.98.

42. Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. – Л. : Химия, 1974. – 208 с.

43. Маркин В. И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика : моногр. – Барнаул, 2010. – 167 с.

44. Карбоксиметилирование лигнина древесины осины суспензионным способом / В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова., Е. В. Скворцова // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 39–47.

45. Новые полимерные материалы из древесины / В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова, М. Ю. Чепрасова, Е. В. Калюта, И. В. Колосов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – Т. 1. – С. 326.

46. Маркин В. И., Карпова Е. В., Базарнова Н. Г. Модифицирование растительного сырья карбоксиметилированием в водорастворимые материалы суспензионным способом // Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины : матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Воронеж, 2000. – Т. 2. – С. 186–190.

47. Модифицирование растительного сырья карбоксиметилированием в водорастворимые материалы твердофазным способом / И. В. Токарева, Е. В. Карпова., В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова // Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины : матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Воронеж, 2000. – Т. 2. – С. 211–216.

48. Молекулярный состав целлюлозы, карбоксиметилированной в древесине твердофазным способом / Е. В. Калюта, И. В. Микушина, В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. III Всерос. конф. – Барнаул, 2007. – Кн. 1. – С. 135–138.

49. Изменения в структуре древесины и ее компонентов в зависимости от условий твердофазного карбоксиметилирования / И. В. Микушина, И. Б. Троицкая, А. В. Душкин, Ю. А. Ольхов, Н. Г. Базарнова // Химия растительного сырья. – 2003. – № 2. – С. 19–26.

50. Маркин В. И., Чепрасова М. Ю., Базарнова Н. Г. Карбоксиметилирование древесины сосны в водной среде под воздействием микроволнового излучения // Физикохимия растительных полимеров : матер. V Междунар. конф. – Архангельск, 2013. – С. 158–161.

51. Чепрасова М. Ю. Карбоксиметилирование растительного сырья под воздействием микроволнового излучения : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Чепрасова Марина Юрьевна. – Красноярск, Сиб. гос. технол. ун-т, 2012. – 22 с.

52. Михаилиди А. М., Маркин В. И. Карбоксиметилирование древесины при воздействии СВЧ-излучения // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. III Всерос. конф. – Барнаул, 2007. – Кн. 1. – С. 90–91.

53. Карбоксиметилирование древесины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей / М. Ю. Чепрасова, В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова, И. В. Коталевский // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 77–80.

54. Голягин П. С. Карбоксиметилирование растительного сырья с использованием микроволнового излучения // XX Междунар. науч. конф. студ., аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013». – М., 2013. – Секция Химия. – С. 124.

55. Микушина И. В., Бергутова К. М., Базарнова Н. Г. Получение карбоксиметилцеллюлозы непосредственно из соломы льна // Физикохимия растительных полимеров : матер. VI Междунар. конф. – Архангельск, 2015. – С. 234–237.

56. Маркин В. И., Егель Е. А., Базарнова Н. Г. Карбоксиметилирование целлюлозы и древесины под воздействием микроволнового излучения в среде LiCl-N, N-диметилацетамид // Физикохимия растительных полимеров : матер. VI Междунар. конф. – Архангельск, 2015. – С. 228–230.

57. Карбоксиметилирование древесины сосны после ее обработки в системе «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор» под воздействием микроволнового излучения / В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова, П. В. Колосов, М. Ю. Чепрасова, Ю. С. Москва // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 55–60.

58. Карбоксиметилирование древесины сосны под воздействием микроволнового излучения / М. Ю. Чепрасова, А. М. Михаилиди, И. В. Коталевский, В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конф. – Барнаул, 2009. – Кн. 1. – С. 100–101.

59. Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. – Л. : Наука, 1988. – 298 с.

60. Каргин В. А. Энциклопедия полимеров. – В 3 т. – М. : Сов. энцикл., 1972. – Т. 1. – 1224 с.

61. Карбоксиметилцеллюлоза: перспективы производства и возможные области практического применения : обзор / Ш. А. Йулдашев, Т. С. Сайпиев, А. А. Сарымсаков, С. Ш. Рашидова // Композиционные материалы. – 2010. – № 3. – С. 63–71.

62. Кашкаров Н. Г., Верховская Н. Н., Исаев С. П. Сертификационные испытания эфиров целлюлозы и крахмала для их применения в составе пресных, минерализованных буровых растворов при строительстве скважин на месторождениях ОАО «Газпром» // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. XI Междунар. науч.-техн. конф. – Владимир, 2007. – С. 205–209.

63. Исаев С. П., Стадухин А. В., Кашкаров Н. Г. Опытнo-промысловые испытания облегченного бурового раствора на основе низковязкого полисахарида при строительстве газовых скваин на Ямбургском ГКМ // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. XI Междунар. науч.-техн. конф. – Владимир, 2007. – С. 203–204.

64. Barakat M. A., Schmidt E. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater // International Journal of the Science and Technology of Water Desalting. – 2010. – 256, № 1–3. – С. 90–93.

65. Жарковский Д. В. Физико-химические исследования целлюлозы и ее эфиров. – Минск, 1960. – 365 с.

66. Application of chemically modified celluloses as templates for obtaining of alumina materials / I. S. Martakov, P. V. Krivoshapkin, M. A. Torlopov, E. F. Krivoshapkina // Fiber. and Polym. – 2015. – 16, № 5. – С. 975–981.

67. Пат. 2354684 Российская Федерация, Синтетическое моющее средство «биолан» МПК С 11 D 1/83 (2006.01) / Богуславский И. Б. ; ОАО НЭФИС КОСМЕТИКС-Казан. хим. комбинат. – № 2007130778/04 ; заявл. 13.08.2007 ; опубл. 10.05.2009.

68. Свистун Н. Карбоксиметилцеллюлоза Akucell для мороженого и замороженных десертов // Переработка молока. – № 5. – 2013. – С. 50.

69. Низкокалорийные соусы майонезные / Е. В. Масленникова, Т. А. Сидорова, Е. И. Черевач, Т. П. Юдина. // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности : матер. IX Междунар. науч.-практ. конф. – СПб., 2010. – Т. 2. – С. 25–26.

70. Хурцилава Е. Е., Илошина М. Ю. Карбоксиметилцеллюлоза для кристаллической стабилизации вин // Пиво и напитки. – 2010. – № 3. – С. 32–34.

71. Rathna G. V. N., Chatterji P. R. Controlled drug release from gelatin-sodium carboxymethylcellulose interpenetrating polymer networks // *J. Macromol. Sci.* – 2003. – 40, № 6. – С. 629–639.

72. Нетрадиционное использование водорастворимых эфиров целлюлозы в смежных областях / О. А. Неделяев, А. Н. Алфут, Н. Ю. Пичугин, А. В. Рутцкой, Н. В. Кудрявцев, Т. В. Грацианская // *Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием.* – Владимир, 2003. – С. 221–222.

73. Щеглова Т. Л., Некрасова В. Н., Белокурова О. А. Новые перспективы применения эфиров целлюлозы и крахмала в текстильном производстве // *Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : матер. XI Междунар. науч.-техн. конф.* – Владимир, 2007. – С. 232–233.

74. Sheikh J., Bramhecha I., Teli M. D. Recycling of terry towel (cellulosic) waste into carboxymethyl cellulose (CMC) for textile printing *Fiber. and Polym.* – 2015. – 16, № 5. – С. 1113–1118.

75. Pat. США 7285182 Composition for surface treatment of paper : Пат. 7285182 США, МПКD 21 H 19/40 (2006.01) D 21 H 19/50 (2006.01); Ciba Specialty Chemicals Corp., Mason Geoff, Kimpimäki Tomi, Sundberg Kenneth. – № 10/508349 ; dec. 19.03.2003 ; publ. 23.10.2007 ; НПК 162/135.

76. Carlsson J., Reimers O., Eckl J. Verbesserung der Druckqualität bei gestrichenem Karton // *Wochenbl. Papierfabr. : Fachzeitschrift für die Papier-, Pappen- und Zellstoff-Industrie.* – 2004. – 132, № 11–12. – С. 690–697.

77. Microfluidized carboxymethyl cellulose modified pulp: a nanofibrillated cellulose system with some attractive properties / A. Naderi, T. Lindström, J. Sundström, T. Pettersson, G. Flodberg, J. Erlandsson // *Cellulose.* – 2015. – 22, № 2. – С. 1159–1173.

78. Yang Y., Chen S., Cao Y., Liu Z., Wei L. The use of cellulose-based surfactants to remove paint from paper wast paper // *Linchan huaxue yu gongye = Chem. and Ind. forest Prod.* – 2011. – 31, № 2. – С. 25–30.

79. Pat. США 6821388. Method for making tissue and towel products containing crosslinked cellulosic fibers D 21 H 13/02 Weyerhaeuser Co., Marsh D. G. 10/42433825.04.200323.11.2004

80. Linhart F., Blum T., Dirks B. Activating fluorescent whitening agents with cationic polymers // *Prof. Papermak.* – 2005. – № 2. – С. 26–31.

81. Carboxymethylcellulose : A conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium / C. Sasso, D. Beneventi, E. Zeno, M. Petit-Conil, D. Chaussy, M. N. Belgacem // *Synth. Metals.* – 2011. – 161, № 5–6. – С. 397–403.

82. Ступина Л. А., Калюта Е. В., Маркин В. И. Влияние карбоксиметилированной половины овса и ризоторфина на продуктивность сои

в условиях колочной степи Алтайского края // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. VI Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул, 2014. – С. 103–105.

83. Unusual extraction and characterization of nanocrystalline cellulose from cellulose derivatives / L. Alves, B. Medronho, F. E Antunes., M. P. Fernández-García, J. Ventura, J. P. Araújo, A. Romano, B. Lindman // J. Mol. Liq. – 2015. – 210. – С. 106–112.

84. Муратова А. А., Каргушина Ю. Н. Разработка состава теплоизоляционных изделий из макулатуры и полимерных отходов // Вестник Волгогр. гос. архит.-строит. ун-та. Сер. : Строительство и архитектура. – 2020. – № 3 (80). – С. 73–83.

85. Глушкова Т. Г., Андриевская Л. В. Пути решения проблемы использования макулатуры при производстве бумаги санитарно-гигиенического назначения // Качество и полезность в экономической теории и практике : матер. V Междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск, 2010. – С. 35–38.

86. Пат. 2509064 Российская Федерация, МПК СО 4В 18/04, СО 4В 26/02. Полимерный композиционный материал и способ его получения / Беспалова Ж. И., Нис Я. З., Скрипец А. В. ; ЮРГТУ (НПИ). – № 2012137987/05 ; заявл. 05.09.12 ; опубл. 10.03.14.

87. Pat. 413549 Österreich, МПК⁷ D 21 Н 17/63 Neuer papier-, karton- bzw.pappewerkstoff / Christ Wolfgang, Schmalfluss Klaus, Knapp Hans-Joachim, Rothwangl Margaretha; Spezialpappenfabrik Rosegg Betriebs GmbH. – № 1743/2003.

88. Пат. 2128188 Российская Федерация, МПК СО 8В 11/12. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы / С. В. Харитонов, Б. А. Пономарев, В. А. Куничан, В. А. Харитонов ; Алт. гос. техн. ун-т. – 97102203/ 04 ; заявл. 11.02.97, опубл. 27.03.99.

89. Удоратина Е. В. Карбоксиметилирование вторичного целлюлозосодержащего сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. III Всерос. конф. (Барнаул, Россия, 23–27 апреля, 2007). – Барнаул, 2007. – Кн. 1. – С. 138–139.

90. Удоратина Е. В. Продукты химической модификации вторичного целлюлозного сырья // Хим. технология. – 2011. – № 3. – С. 157–162.

91. Блинова И. А., Агеев М. А., Катюшенко О. М. Влияние щелочной обработки на процесс карбоксиметилирования вторичных волокон // Хим. технология. – 2008. – Т. 9. – № 10. – С. 493–496.

92. Исследование способности к карбоксиметилированию макулатуры бумажной специальной (МБС) / И. А. Блинова, И. О. Шаповалова, А. В. Вураско, О. В. Стоянов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 218–220.

93. Агеев М. А., Блинова И. А., Юрченко Ю. В. Изучение возможности использования МБС для получения Na-КМЦ // Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства : межвуз. сб. науч. тр. – СПб. : СПбГТУРП, 2004. – С. 16–21.

94. Агеев М. А., Блинова И. А., Юрченко Ю. В. Оптимизация процесса мерсеризации МБС // Экология: образование, наука, промышленность и здоровье : матер. II Междунар. науч.-практ. конф. – Белгород, 2004. – Ч. 6. – С. 76–78.

95. Мертин Э. В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органическим способом с применением озона : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Мертин Эдуард Владимирович. – Екатеринбург, 2013. – 153 с.

96. Гальбрах Л. С. Целлюлоза и ее производные. – М. : Химия, 1996. – 437 с.

97. Obermans H. E. A study of the effect of hemicelluloses on the beating and strength of pulps // Paper Trade J. – 1936. – Vol. 103, № 7. – P. 83–91.

98. Szwarczstajn E., Przybysz K. Probleme der Festigkeit des Altpapierstoffs // Zellstoff und Papierfabrikation. – 1974. – № 7. – S. 203–207.

99. Blechschmidt I., Vogel I. Morphologische und chemische Eigenschaften von Altpapierstoffen // Zellstoff und Papier. – 1981. – № 2. – P. 113–118.

100. Jaume G., Hunger C. Electron microscopic picture of fiber-to-fiber connections in a sheet // Das Papier. – 1957. – № 7–8. – P. 140–145.

101. Папков С. П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М. : Химия, 1975. – 231 с.

102. Фляте Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов. – М. : Лесн. пром-сть, 1990. – 136 с.

103. Агеев М. А., Глузман В. Л., Беспалов В. В. Бумагообразующие свойства волокон макулатуры марки МС-3А // Научные основы инновационных технологий бумаги и картона : тр. I Всерос. науч.-техн. конф. – Полотняный завод, 2008. – С. 68–74.

104. Агеев М. А. Облагораживание макулатуры в производстве бумаги. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2008. – 253 с.

105. Агеев М. А. Параметр растворимости – критерий набухаемости вторичного волокна при увлажнении // Лесн. вестник. – 2008. – № 3. – С. 128–130.

106. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – М. : Химия, 1968. – 536 с.

107. Калугина Н. В., Агеев М. А., Глузман В. Л. Растворимость низкомолекулярных фракций при переработке вторичных целлюлозных волокон // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XVII Рос. науч. конф. – Екатеринбург, 2007. – С. 179–180.

108. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М. : Химия, 1983. – 243 с.

109. Агеев М. А., Бауэр О. Ю., Агеев А. Я. Использование параметра растворимости при приготовлении канифольного клея // Лесн. вестник. – 1999. – № 1. – С. 45–47.

110. Терентьев К. Ю. Модификация волокон сульфатной целлюлозы препаратами гликозил-гидролаз : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Терентьев Константин Юрьевич. – Архангельск, 2015. – 130 с.

111. Advanced studies on the topochemistry of softwood fibers in low-consistency refining as analyzed by FE-SEM, XPS, and ToF-SIMS / H. Mou, E. Iama-zaki, H. Zhan, E. Orblin, P. Fardim // BioResources. – 8.(2). – 2013. – P. 2325–2336.

112. Глухих В. В. Основы научных исследований : курс лекций. – 2-е изд., перераб. и доп. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2008. – 99 с.

113. Сиваков В. П., Вураско А. В., Леонович А. А. Основы научных исследований в химической и химико-механической переработке растительного сырья. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2021. – 169 с.

114. Курицкий Б. Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. ВHV. – СПб., 1997. – 384 с.

115. Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из макулатурного гофрированного картона (МС-5Б) / И. А. Блинова, И. О. Шаповалова, А. В. Вураско, О. В. Стоянов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 17. – С. 29–31.

116. Блинова И. А., Вураско А. В., Шаповалова И. О. Исследование способности к карбоксиметилированию вторичных волокон // Сб. матер. II Всерос. отрасл. науч.-практ. конф. – Пермь : Перм. ЦНТИ, 2014. – С. 45–50.

117. Перспективы применения макулатуры в качестве сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы / И. А. Блинова, А. В. Вураско, И. О. Шаповалова, О. В. Стоянов // Вестник Технол. ун-та. – 2017. – Т. 20. – № 13. – С. 26–36.

118. Моисеева Л. Р. Получение и исследование свойств Na-карбоксиметилцеллюлозы из макулатуры марки МС-2А // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : матер. XV Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург, 2019. – С. 551–553.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в монографии сведения о результатах научных исследований показывают возможность и перспективность использования различных природных растительных ресурсов, а также производственных отходов и отходов потребления, содержащих в своём составе целлюлозу и лигнин, для получения востребованной на потребительском рынке продукции технического, технологического и бытового назначения. Требуемые сочетания технологических свойств полупродуктов для различных методов получения полимерных композиционных материалов (прессование, экструзия, вальцевание) с физико-механическими свойствами и динамикой биоразложения в грунте готовых изделий могут быть найдены по установленным закономерностям влияния на эти свойства состава полимерных композитов.

Получение и применение полимерных композиционных материалов с вовлечением в технологии их производства лигноцеллюлозных отходов, производных целлюлозы, позволит не только компенсировать истощение ресурсов нефтяного и газового сырья, сохранить лесные ресурсы, но и помочь в решении экологических проблем, связанных с утилизацией больших объёмов образующихся растительных отходов лесного, сельского и садово-паркового хозяйств, промышленных и бытовых отходов производства и потребления продукции целлюлозно-бумажных производств.

Исследования ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» по теме монографии выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

Научное издание

*Бурындин Виктор Гаврилович,
Вураско Алеся Валерьевна,
Глухих Виктор Владимирович и др.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

ISBN 978-5-94984-825-8



Редактор Е. Л. Михайлова
Оператор компьютерной верстки Т. В. Упорова

Подписано в печать 01.06.2022
Формат 60x84/16
Уч.-изд. л. 8,40 Усл. печ. л. 10,93
Тираж 500 экз. (1-й завод 35 экз.)
Заказ № 7418

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
Редакционно-издательский отдел. Тел.: 8(343)221-21-44

Типография ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР УПИ»
620062, РФ, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2.
Тел.: 8(343)362-91-16