

На правах рукописи

ЗАХАРОВ ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ТАРЫ С ЭФФЕКТОМ
ПОДКОРМКИ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург 2025

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Научный руководитель: **Шкуро Алексей Евгеньевич**,
доктор технических наук, профессор кафедры Технологий целлюлозно-бумажного производства и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Официальные оппоненты: **Мидуков Николай Петрович**,
доктор технических наук, заведующий кафедрой Инженерной графики и автоматизированного проектирования, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Саерова Ксения Вячеславовна,
кандидат технических наук, ассистент кафедры Архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится **«26» июня 2025 года в 10 часов 00 минут**, на заседании диссертационного совета 24.2.424.01 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, аудитория 1-401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», <http://www.usfeu.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Шишкина Елена Евгеньевна

Актуальность темы. Загрязнение окружающей среды представляет собой одну из ключевых мировых проблем нашего времени. Для её решения предлагается рациональное потребление природных ресурсов, в частности, возобновляемых растительных источников, богатых целлюлозой и лигнином. Другим важным направлением выступает утилизация бытовых и промышленных отходов, включая отходы деревообрабатывающей промышленности, с последующим производством востребованных товаров.

Разработка композитов на основе продуктов химической переработки целлюлозы и лигнина может привести к созданию материалов, которые будут не только экологически чистыми, но и функциональными. Одно из перспективных направлений развития этой отрасли – создание биоразлагаемой тары на основе композитов с полимерными фазами эфиров целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями. Такая тара может обладать свойствами удобрения пролонгированного действия, т. е. оказывать эффект подкормки, высвобождая питательные вещества (удобрение) по мере разложения в грунте.

Эфиры целлюлозы существенно дешевле синтетических аналогов. Они обладают высокими физико-механическими свойствами и производятся из возобновляемого сырья. В зависимости от химического состава эфиры целлюлозы обладают различным потенциалом к биоразложению. В настоящей работе предлагается использовать в качестве полимерных матриц для создания композитов для производства биоразлагаемой тары с эффектом подкормки (удобрения пролонгированного действия) ацетат целлюлозы (АЦ), этилцеллюлозу (ЭЦ) и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Для снижения стоимости изделий из эфиров целлюлозы предлагается использовать лигноцеллюлозные наполнители, наиболее распространенный представитель которых – древесная мука (ДМ), хорошо сочетается с эфирами целлюлозы и обеспечивает высокий уровень физико-механических свойств, при этом не снижая скорость биодеструкции.

Для обеспечения эффективности процессов биодеструкции полимеров требуется высокая влажность среды. В качестве водоудерживающего агента в работе рассматривается применение полиакрилата натрия (ПАН).

Для создания биоразлагаемой тары, обладающей эффектом удобрения пролонгированного действия (подкормки), на основе эфиров целлюлозы необходимо знание закономерностей влияния компонентного состава таких материалов на их физико-механические и водоудерживающие свойства, степень биоразложения в грунте и величину эффекта подкормки. Также необходимым является разработка технологии получения данного вида продукции с помощью высокопроизводительных методов переработки пластмасс, в частности литья под давлением.

Степень разработанности темы исследования. Исследованием биоразлагаемых композитов на основе продуктов химической переработки древесины занимались известные российские и иностранные ученые: А. В. Пенькова, Р. Р. Сафин, И. И. Вульфсон, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, В. Г. Бурындин,

A. M. Dobos, T. Luxbacher. Исследованию биоразлагаемых удобрений пролонгированного действия посвящены работы российских и зарубежных учёных: И. М. Баматов, А. Ю. Максимов, А. Г. Липин, F. Pizzetti.

Цель работы – получение и исследование свойств композитов на основе эфиров целлюлозы для производства биоразлагаемой тары с эффектом подкормки.

Задачи работы:

1. Установить закономерности влияния содержания основных компонентов исследуемых композитов на их степень биоразложения в грунте, физико-механические и водоудерживающие свойства.

2. Разработать рецептуры композитов на основе эфиров целлюлозы для производства биоразлагаемой тары с эффектом подкормки.

3. Оценить величину эффекта подкормки, оказываемого биоразлагаемой тарой, полученной по предложенным рецептурам.

4. Разработать технологическую схему получения биоразлагаемой тары с эффектом подкормки из композитов на основе эфиров целлюлозы для производства методом литья под давлением.

Объект исследования – композиты на основе эфиров целлюлозы и лигноцеллюлозных наполнителей.

Предмет исследования – физико-механические свойства и способность к биodeградации рассматриваемых композитов, а также технология получения из них биоразлагаемой тары и величина оказываемого ей эффекта подкормки.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлены закономерности влияния содержания ПАН, NPK-удобрения и ДМ на степень биоразложения, физико-механические и водоудерживающие свойства композитов с полимерными фазами эфиров целлюлозы.

2. Разработана математическая модель, описывающая влияние компонентного состава биоразлагаемой тары на изменение фитомассы побегов однолетних растений на примере редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*).

3. Определена устойчивость композитов к воздействию плесневых грибов.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых знаний и закономерностей влияния компонентного состава на физико-механические, водоудерживающие и удобряющие свойства композитов с полимерными фазами эфиров целлюлозы, лигноцеллюлозными наполнителями, ПАН и NPK-удобрением.

Практическая значимость исследований:

– разработаны рецептуры композитов с водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки на основе АЦ и ЭЦ, древесной муки, ПАН и NPK-удобрения;

– разработана технологическая схема получения изделий из композитов с полимерными фазами эфиров целлюлозы, водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки методом литья под давлением;

– предложен метод регулирования степени биоразложения композитов на основе ацетата целлюлозы и этилцеллюлозы, заключающийся в изменении содержания полиакрилата натрия и древесной муки в образце, согласно разработанной математической модели влияния компонентного состава на свойства материала;

– получен патент на полезную модель «Горшочек для выращивания рассады».

Методология и методы исследований. В работе использовалась традиционная методология и современные методы научных исследований, в том числе математического планирования эксперимента, статистики, моделирования и решения оптимизационных задач.

Научные положения, выносимые на защиту:

– закономерности влияния компонентного состава на степень биоразложения, водоудерживающие и физико-механические свойства композитов на основе эфиров целлюлозы;

– рецептуры композитов с водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки для получения биоразлагаемой тары;

– закономерности влияния компонентного состава биоразлагаемой тары на величину оказываемого эффекта подкормки;

– технологическая схема получения биоразлагаемой тары с эффектом подкормки из композитов с полимерными фазами эфиров целлюлозы методом литья под давлением.

Степень достоверности научных положений, рекомендаций и выводов обеспечена многократным повторением экспериментов, использованием поверенных средств измерений, применением методов статистического анализа результатов исследований.

Личный вклад автора. Постановка целей и задач работы, подбор сырья и выбор объектов исследований, планирование и проведение большинства экспериментов, анализ результатов экспериментов, разработка экспериментально-статистических моделей свойств композитов, интерпретация и обобщение полученных данных в виде научных публикаций и патентов.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности. Результаты, выносимые на защиту, относятся к пунктам 2 «Химия, физикохимия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки» и 4 «Технология и продукция в деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих производствах» паспорта научной специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Апробация работы. Результаты работы доложены и рассмотрены на XIV международной научно-технической конференции «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий» (Екатеринбург, 2023), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2021), XVI Международном евразийском симпозиуме «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2021), Международном научно-практическом симпозиуме «Материаловедение и технологии MST-2021», XV Международной научно-технической конференции «эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий» (Екатеринбург, 2024), VI Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения – 2023», (Минск, 2023).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 21 печатная работа, в том числе 1 в издании, индексируемом в Web of Science, 6 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, получен патент РФ на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 43 таблицы и 77 рисунков. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка, включающего 124 ссылки на отечественные и зарубежные работы, и 3 приложений.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, показано текущее состояние исследований, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

Первая глава содержит обзор результатов исследований и состояния отрасли по производству композитных удобрений пролонгированного действия. В главе также подробно описаны особенности получения и применения различных типов эфиров целлюлозы и композитов на их основе.

Во **второй главе** приведены характеристики использованных в работе химических веществ и материалов, дано описание, оборудования и методик исследований.

В **третьей главе** рассмотрены вопросы получения и определения свойств биоразлагаемых композитов с водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки на основе АЦ (рис. 1). Использование композитов в качестве биоразлагаемой тары предполагает их полное разложение в грунте. Поэтому целесообразной представляется замена токсичных пластификаторов, таких как фталаты и фосфаты, на триацетин (ТАЦ) и триэтилцитрат (ТЭЦ). Установлено, что совместное использование ТАЦ и ТЭЦ позволяет получать композиции на основе АЦ с высокими показателями ПТР (до 40 г/10 минут) без использования токсичных пластификаторов (рис. 2).

С целью изучения физико-механических свойств и способности к биоразложению композитов с полимерной фазой АЦ, ДМ, ПАН и NPK-удобрением был проведен трехфакторный эксперимент. Рецептуры композитов приведены в таблице 1. Состав полимерной фазы АЦ оставался постоянным: АЦ – 100 мас. ч., ТАЦ – 40 мас. ч., ТФФ – 10 мас. ч. Композиты были получены вальцеванием при 160-170 °С. Образцы для испытаний изготавливали методом горячего прессования при 5 МПа и 155 °С.

В результате исследования были установлены закономерности влияния состава композитов на основе АЦ на их свойства (рис. 3-10).

Вследствие введения ПАН водопоглощение всех образцов за 24 ч превышает 100 %, что многократно превосходит показатели образцов без полиакрилата. Более точное значение определить было невозможно из-за деструкции образцов, связанной с высоким содержанием NPK-удобрения и ПАН.

Увеличение содержания ДМ и NPK приводит к значительному увеличению плотности материала (рис. 3). Хорошая совместимость ДМ и NPK-удобрения с пластифицированным АЦ приводит к взаимоусиливающему эффекту этих двух факторов. ПАН в малых количествах (до 12 мас. ч.) оказывает

компатибилизирующий эффект и также повышает плотность. При дальнейшем увеличении содержания ПАН плотность снижается.

Табл. 1. Рецептуры композитов на основе АЦ

№ Опыта	Содержание компонента, мас. ч.			
	Пласт. АЦ	ДМ	НРК- удобре- ние	ПАН
1	100,0	36,0	4,5	14,4
2	100,0	35,1	17,5	3,5
3	100,0	12,0	23,8	4,8
4	100,0	40,8	10,2	8,2
5	100,0	10,5	20,8	16,6
6	100,0	25,6	12,8	10,3
7	100,0	23,3	11,6	18,6
8	100,0	29,4	0,0	11,8
9	100,0	22,7	22,7	9,1
10	100,0	25,6	12,8	10,3
11	100,0	31,7	15,9	12,7
12	100,0	25,6	12,8	10,3
13	100,0	40,3	5,1	4,1
14	100,0	12,4	6,2	19,7
15	100,0	28,6	14,3	0,0
16	100,0	14,6	7,3	5,8
17	100,0	0,0	17,2	13,8

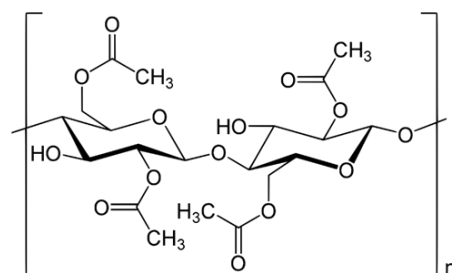


Рис. 1. Структурная формула ацетата целлюлозы

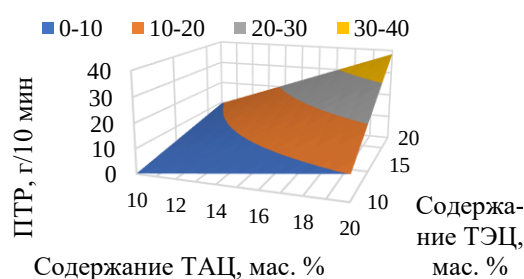


Рис. 2. Зависимость ПТР от содержания пластификаторов

Твердость пластифицированного АЦ первоначально снижается при введении всех видов рассмотренных модифицирующих добавок (рис. 4), однако при достижении точки экстремума дальнейшее увеличение их содержания приводит к росту показателя твердости. В рассмотренном интервале содержаний модифицирующих добавок экстремальный характер более выражен для зависимости твердости от содержания ПАН. Те же тенденции характерны и для показателя модуля упругости при сжатии (рис. 5).

Модуль упругости при изгибе (рис. 6) практически не зависит от содержания ПАН. Полиакрилат компенсирует низкую жесткость способностью к повышению однородности распределения компонентов в материале. Присутствие древесной муки оказывает благоприятное влияние на модуль упругости при изгибе. При этом введение удобрения приводит к резкому падению как жёсткости, так и прочности при изгибе (рис. 7). Увеличение содержания древесной муки также приводит к снижению прочностных характеристик.

Пластичность композитов (рис. 8) снижается пропорционально содержанию ДМ, незначительно увеличивается с введением НРК-удобрения и резко возрастает в присутствии ПАН. С высокой пластичностью коррелирует способность к сопротивлению ударным нагрузкам. Образцы с большим содержанием ПАН обладают наиболее высокой ударной вязкостью (рис. 9). Присутствие ДМ также увеличивает этот показатель, а НРК-удобрения снижает. Это может быть

объяснено отслаиванием частичек удобрения и образованием в материале пор и микротрещин, по которым и происходит его разрушение.

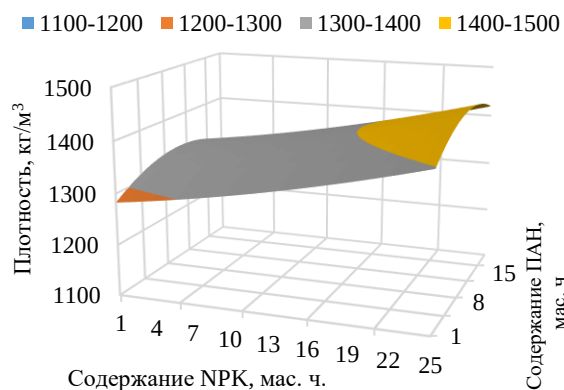


Рис. 3. Зависимость плотности от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

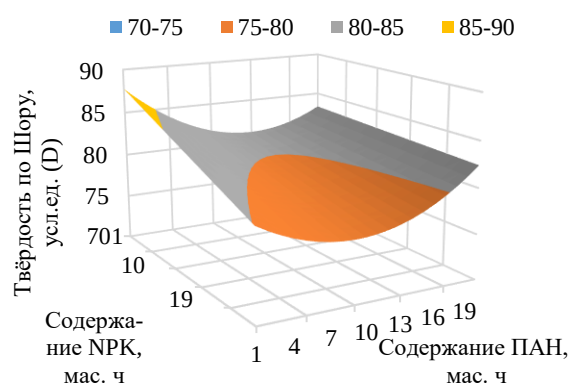


Рис. 4. Зависимость твердости от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

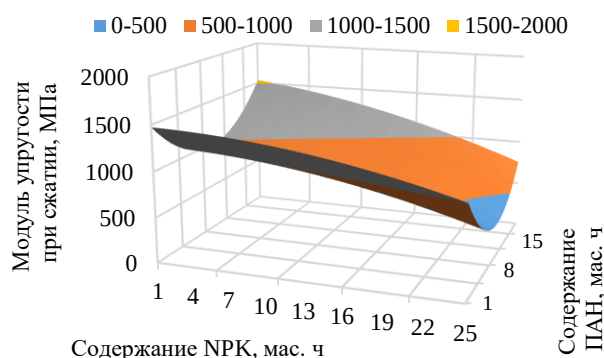


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при сжатии от содержания NPK и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

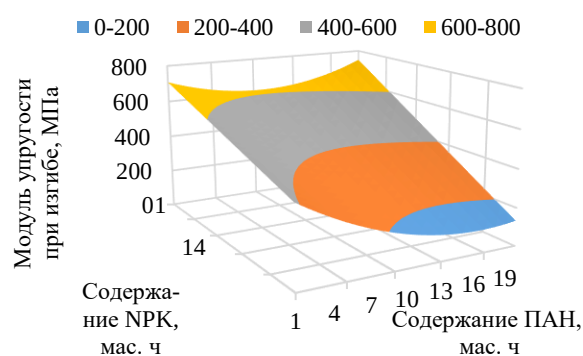


Рис. 6. Зависимость модуля упругости при изгибе от содержания NPK и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

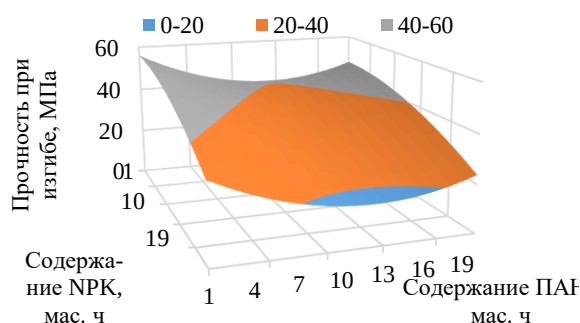


Рис. 7. Зависимость прочности при изгибе от содержания NPK и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

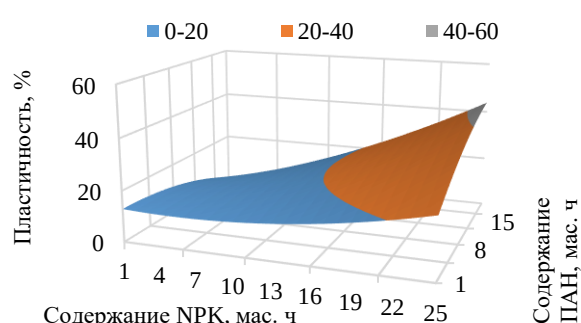


Рис. 8. Зависимость пластичности от содержания NPK и ПАН при постоянном содержании ДМ 20 мас. ч.

Введение ПАН также повышает степень биоразложения композитов, которая определялась по потере массы после выдержки в грунте. Большинство исследованных композитов (кроме образца № 16) демонстрируют высокий потенциал к разложению в грунте. Наибольшее влияние на этот показатель оказывает содержание NPK-удобрения, очевидно вследствие его растворимости. Совместное

применение ПАН и NPK-удобрения приводит к взаимному усилению их влияния и резкому ускорению разложения материала. Ориентировочный срок полного разложения исследуемых композитов составляет 4-7 месяцев. Установлено, что присутствие в композите древесной муки также приводит к увеличению степени биоразложения материала (рис. 10).

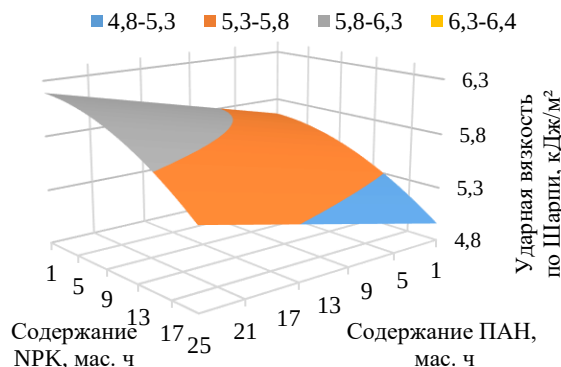


Рис. 9. Зависимость ударной вязкости по Шарпи от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании ДМ 20 мас. ч.

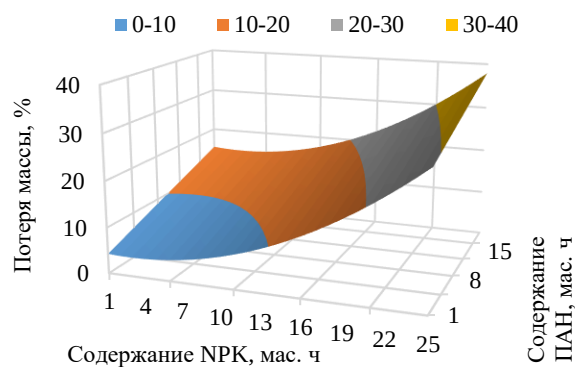


Рис. 10. Зависимость потери массы после выдержки в грунте в течении 60 суток от содержания NPK-удобрения и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

Композиты, включающие в состав NPK-удобрения, показали способность эмитировать ионы в водной среде, что позволяет использовать кондуктометрический метод количественной оценки объема выделившихся растворимых веществ из образца композита (рис. 11). С ростом содержания NPK-удобрения значения сопротивления падают, что объясняется высокой эмиссией фосфат ионов и ионов калия повышающих электропроводность растворов, содержание полиакрилата натрия также повышает электропроводность раствора, однако при увеличении его содержания выше 13 %, проводимость падает, что вероятно связано с образованием гелевой фазы, удерживающей фосфат ионы и ионы калия.

Предлагается использовать кондуктометрический метод для количественной оценки эмиссии NPK-удобрения из композитов на основе эфиров целлюлозы, ПАН и ДМ. Метод основан на измерении электропроводности водной вытяжки после выдерживания 1,00 г композита в 50 мл дистиллированной воды в течение 60 минут при перемешивании. Электропроводность отражает количество высвобожденных фосфат-, калий- и натрий-ионов. При необходимости может быть построена калибровочная зависимость. Метод позволяет оценить степень эмиссии ионов и эффективность высвобождения компонентов удобрения.

В рамках изучения свойств композитов на основе ацетата целлюлозы была проведено исследование их устойчивости к воздействию плесневых грибов по ГОСТ 9.048-89. Исследовалось, как содержание древесной муки и полиакрилата натрия влияет на степень биологического обрастания образцов.

Наиболее выраженное поражение плесневыми грибами характерно для образцов композитов № 1, 2 (рис.12), 4 (рис.13), 7, 11, 12,13 15. Для данных образцов невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытуемой поверхности. Наибольшее обрастание плесневыми грибами демонстрируют образцы композитов с высоким содержанием древесной муки. На поверхности образцов композитов № 5 и № 14 хорошо различимый мицелий занимает площадь меньшую чем 25 %. На поверхности образцов № 6, № 9 и № 10 мицелий замечен невооружённым глазом, но отчетливо различить его детали можно лишь под микроскопом.

Методом корреляционного анализа выявлена зависимость между содержанием древесной муки в композитах и их склонностью к грибковому обрастанию: образцы с высокой концентрацией древесного наполнителя демонстрировали наиболее выраженное поражение плесенью. В то же время, повышение содержания полиакрилата натрия способствовало увеличению потери массы образцов в почве, что указывает на его роль в ускорении биодеструкции.

Также обнаружено, что полиакрилат натрия способствует выделению пластификаторов из композита, что может оказывать влияние на механические свойства материалов в процессе их эксплуатации. Корреляционный анализ подтвердил наличие взаимосвязей между ключевыми параметрами состава и характеристиками стойкости к обрастанию плесневыми грибами.

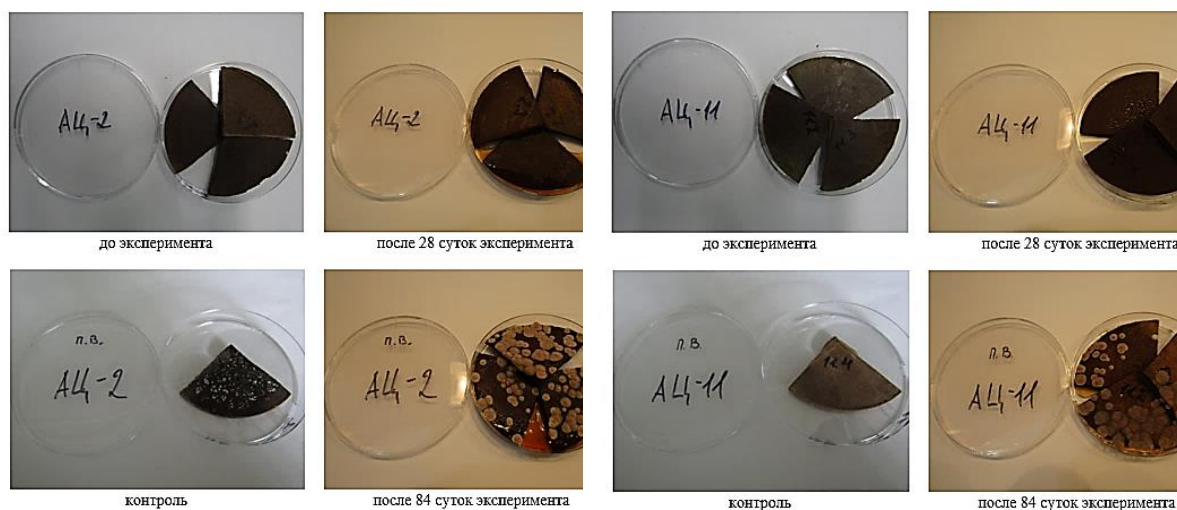


Рис. 12. Изменение внешнего вида образцов композита № 2

Рис. 13. Изменение внешнего вида образцов композита № 11

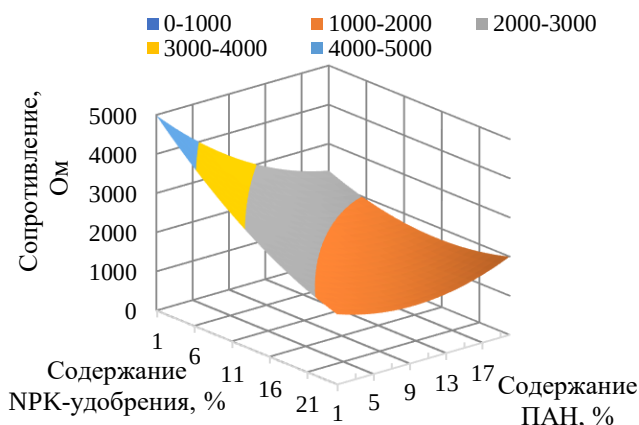


Рис. 11. График зависимости сопротивления раствора от содержания NPK-удобрения и полиакрилата натрия в образце композита (при содержании ДМ 20 мас. %)

Эффективность применения исследуемых композитов в качестве биоразлагаемой тары для выращивания растений (эффективность эмиссии удобрения в почву, эффективность подкормки) оценивалась по изменению сухой фитомассы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*) после двух месяцев выращивания в стандартном стаканчике из материала, полученного в результате эксперимента (рис. 14). Тару для испытаний изготавливали методом горячего прессования при 155 °С и 10 МПа. В объеме стакана, наполненного грунтом, подготавливали 10 лунок

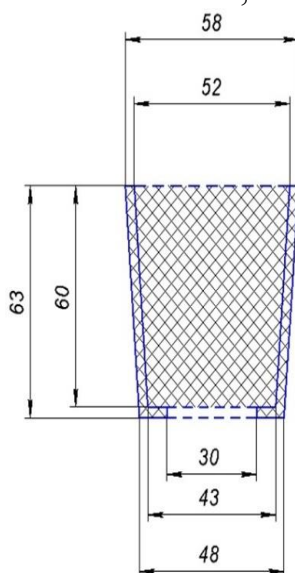


Рисунок 14 – Внешний вид и размеры стандартного стаканчика для определения величины эффекта подкормки

вливали 10 лунок глубиной от 5 мм до 10 мм. Затем в каждую лунку закладывали по одному семени редьки масличной, после чего лунка засыпалась землей. Влажность почвы поддерживалась на уровне 60 %. Для эксперимента было установлено искусственное освещение фитолампами с интенсивностью света 13000 люкс, световой

день составлял 16 часов (рис.15). По окончании эксперимента побеги срезались на расстоянии 5 мм от почвы и взвешивались, после чего высушивались до постоянной массы при 105 °С и снова взвешивались.

В результате исследования были разработаны статистические модели, описывающие влияние содержания в образцах полученной тары ДМ (Z_1), НРК (Z_2) и ПАН (Z_3) на фитомассу свежих (Y_1) и высушенных (Y_2) побегов редьки масличной:

– $Y_1 = 6,25 - 0,56 \cdot Z_2 + 0,63 \cdot Z_3 + 0,013 \cdot Z_2^2 + 0,013 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,014 \cdot Z_1 \cdot Z_3$ ($P = 0,99$; $R^2 = 0,75$; $R^2_{\text{с корр.}} = 0,64$; ст. ошибка = 1,3 г.);

– $Y_2 = 2,34 - 0,32 \cdot Z_2 + 0,29 \cdot Z_3 + 0,0086 \cdot Z_2^2 + 0,0063 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0053 \cdot Z_1 \cdot Z_3$ ($P = 0,99$; $R^2 = 0,83$; $R^2_{\text{с корр.}} = 0,76$; ст. ошибка = 0,5 г.).

Графические интерпретации разработанных моделей приведены на рисунках 16 и 17.

Установлено, что зависимость фитомассы побегов *Raphanus sativus oleiformis* от содержания НРК-удобрения носит экстремальный характер с минимумом в области 12-14 мас. ч. Наибольший рост побегов наблюдается при максимальном наполнении композитов НРК-удобрением. При этом влияние содержания ПАН на рост фитомассы выражено гораздо сильнее чем удобрения. Действие ПАН способствует лучшему росту корней и усвоению питательных веществ растениями, повышает качество почвы за счёт улучшения её структуры (уменьшения плотности и повышения пористости), аэрации и водоудерживающей способности.

ПАН, также увеличивает степень биоразложения материала, и как следствие ускоряет эмиссию удобрения из него. Введение лигноцеллюлозного наполнителя в небольших количествах также увеличивает фитомассу *Raphanus sativus oleiformis*.

В четвертой главе рассмотрены вопросы получения и определения свойств биоразлагаемых композитов основе простых эфиров целлюлозы. Совместное использование ЭЦ и КМЦ с лигноцеллюлозными наполнителями является перспективным с точки зрения получения материалов с высокой скоростью биоразложения (до 50 % за 180 суток). Высокое содержание ЭЦ обеспечивает образцам более высокие механические свойства и водостойкость, необходимые для получения прочных и долговечных изделий. Поэтому в дальнейшем исследовании выбор был сделан в пользу композитов с полимерной фазой ЭЦ (рис. 18).



Рис. 15. Определение эффективности подкормки по изменению фитомассы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*)

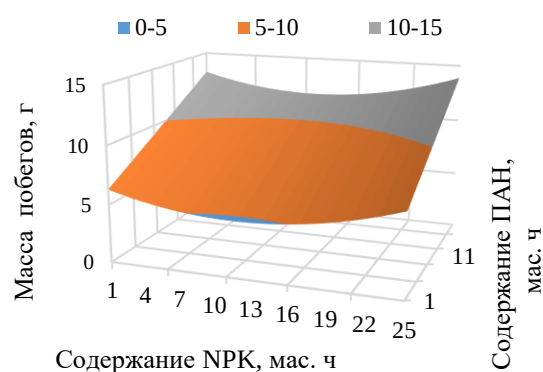


Рис. 16. Зависимость фитомассы побегов редьки масличной от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании ДМ – 20 мас. ч.

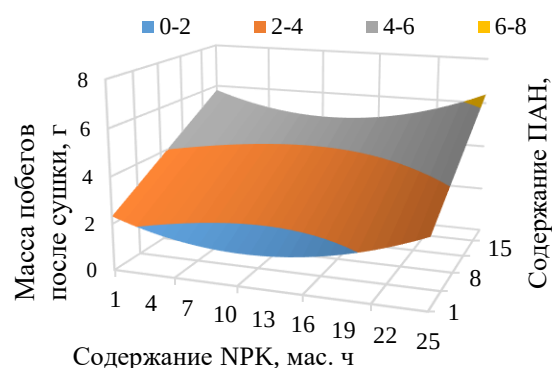


Рис. 17. Зависимость фитомассы побегов редьки масличной после сушки от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании ДМ – 20 мас. ч.

С целью изучения физико-механических свойств и способности к биоразложению композитов с полимерной фазой ЭЦ, древесной мукой, полиакрилатом натрия и NPK-удобрением был проведён трехфакторный эксперимент. Рецептуры исследованных композитов приведены в таблице 2. Состав полимерной фазы ЭЦ оставался постоянным на протяжении эксперимента: ЭЦ – 100 мас. ч., ТАЦ – 20 мас. ч., ТФФ – 5 мас. ч. Композиты были получены вальцеванием на вальцах марки ПД-320-160/160 (рис. 19) при 160 °С. Стандартные образцы для испытаний изготавливали горячим прессованием при 5 МПа и 155 °С.

В результате исследования были установлены закономерности влияния состава композитов на основе ЭЦ на их свойства (рис. 20-27).

По уровню физико-механических свойств композиты на основе ЭЦ существенно уступают аналогам на основе АЦ. В частности, по показателям жесткости и прочности при изгибе. Преимуществом композитов на основе ЭЦ является их плотность, в среднем на 15% меньшая чем у аналогов на основе АЦ. Также достоинством композитов на основе ЭЦ является большая ударная вязкость. По сравнению с образцами с АЦ, композиты на основе ЭЦ значительно быстрее разлагаются в грунте.

Таблица 2. Рецептуры композитов на основе ЭЦ

№ Опыта	Содержание компонента, мас. ч.			
	Пласт. ЭЦ	ДМ	НРК-удобрение	ПАН
1	100,0	36,0	4,5	14,4
2	100,0	35,1	17,5	3,5
3	100,0	12,0	23,8	4,8
4	100,0	40,8	10,2	8,2
5	100,0	10,5	20,8	16,6
6	100,0	25,6	12,8	10,3
7	100,0	23,3	11,6	18,6
8	100,0	29,4	0,0	11,8
9	100,0	22,7	22,7	9,1
10	100,0	25,6	12,8	10,3
11	100,0	31,7	15,9	12,7
12	100,0	25,6	12,8	10,3
13	100,0	40,3	5,1	4,1
14	100,0	12,4	6,2	19,7
15	100,0	28,6	14,3	0,0
16	100,0	14,6	7,3	5,8
17	100,0	0,0	17,2	13,8

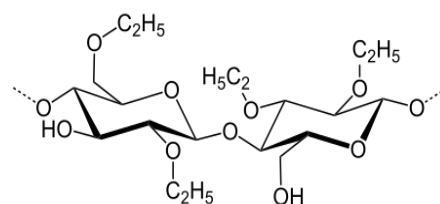


Рис. 18. Структурная формула этилцеллюлозы



Рис. 19. Вальцы лабораторные марки ПД-320-160/160

Благодаря введению ПАН все образцы композитов на основе ЭЦ характеризуются чрезвычайно высоким уровнем водопоглощения (более 100 % за 24 ч). Экстремальное водопоглощение и разбухание ПАН, а также частичное вымывание из образцов водорастворимого удобрения приводило к частичной деструкции композитов, что в свою очередь затрудняло более точное определение водопоглощения.

В следствие высокой собственной плотности ДМ (~1450 кг/м³) и НРК-удобрения (~2000 кг/м³) увеличение содержания этих компонентов приводит к росту плотности материала (рис. 20). Влияние содержания ПАН на плотность материала носит экстремальный характер: первичный рост (до 13 мас. ч. ПАН) обусловлен компатибилизирующим эффектом добавки, обеспечивающим более однородное распределение наполнителей и добавок в полимерной фазе. При дальнейшем увеличении содержания ПАН определяющим фактором становится его низкая плотность (1220 кг/м³) и плотность материала начинает снижаться.

Твердость композитов на основе ЭЦ (рисунок. 21) возрастает при увеличении содержания всех трех добавок – ДМ, НРК-удобрения и ПАН. Пер-

вые два компонента характеризуются высокой твердостью, а ПАН также повышает ее благодаря компатибилизирующему эффекту. Сходные тенденции характерны для показателя модуля упругости при сжатии (рис. 22).

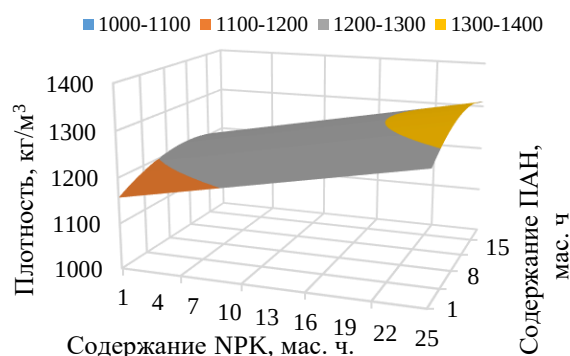


Рис. 20. Зависимость плотности от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании ДМ 20 мас. ч.

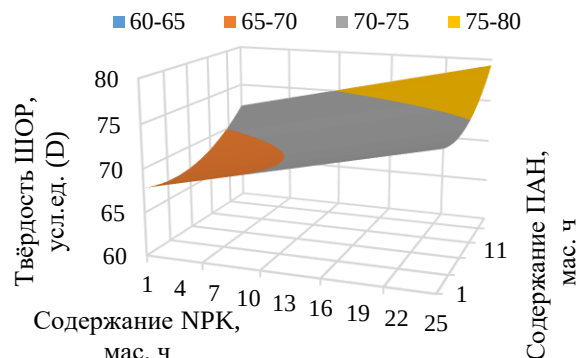


Рис. 21. Зависимость твердости от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании ДМ 20 мас. ч.

Введение в состав композитов NPK-удобрения, приводит к падению модуля упругости при изгибе (рис. 23). Влияние содержания ПАН на этот показатель меняется в зависимости от присутствия в нем удобрения. Без удобрения увеличение содержания ПАН приводит к резкому росту жесткости материала. При введении NPK эффективность действия ПАН уменьшается, а при максимальном количестве удобрения, ПАН оказывает обратный эффект, уменьшая жесткость.

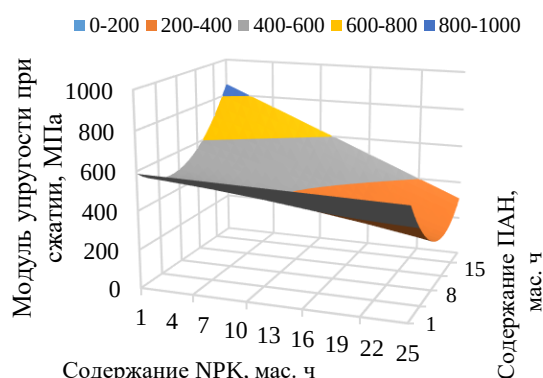


Рис. 22. Зависимость модуля упругости при сжатии от содержания NPK и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

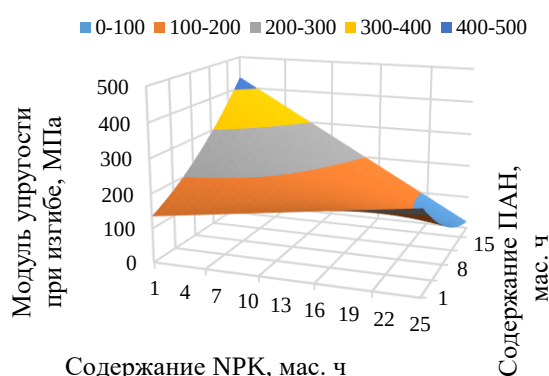


Рис. 23. Зависимость модуля упругости при изгибе от содержания NPK и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

Прочность при изгибе (рис. 24) достигает максимума при содержании удобрения на уровне 10-11 мас. ч. Влияние ПАН на этот показатель нелинейно: введение небольшого количества приводит к снижению прочности, дальнейшее увеличение – повышает прочность за счет компатибилизирующего эффекта. Сочетание ДМ с NPK-удобрением снижает прочность при изгибе, а с ПАН – увеличивает. В целом влияние содержания ДМ на прочность при изгибе можно охарактеризовать как незначительное.

В отсутствии удобрения введение ПАН снижает пластичность и повышает упругость (рис. 25). При этом введение даже небольшого количества NPK не снижает упругости. Присутствие в композите NPK-удобрения в сочетании с ПАН приводит к резкому росту пластичности. Как правило, высокая пластич-

ность композитов коррелирует со способностью к разложению в грунте, однако величина пластической деформации более 60 % существенно ограничивает область применения материалов.

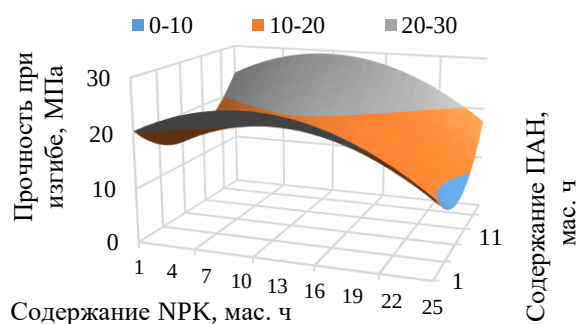


Рис. 24. Зависимость прочности при изгибе от содержания NPK и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

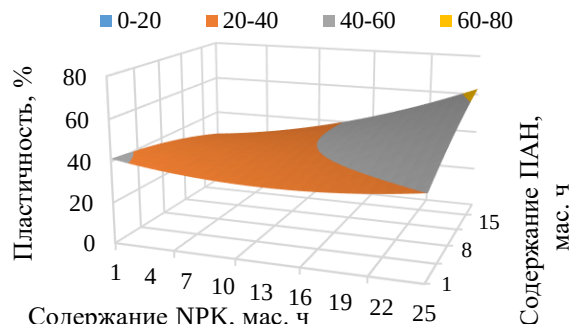


Рисунок 25. Зависимость пластичности от содержания NPK-удобрения и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

Содержание ДМ не оказывает влияния на ударную вязкость композитов (рис. 26). При небольшом содержании ПАН увеличение количества NPK-удобрения резко снижает ударную вязкость. Введение ПАН увеличивает этот показатель. Высокая ударная вязкость является ключевым преимуществом композитов на основе ЭЦ по сравнению с аналогами на основе АЦ.

Все рассмотренные наполнители увеличивают показатель потери массы после выдержки в грунте в течение 60 суток (рис. 27). Особенно выражен синергетический эффект от совместного применения NPK-удобрения и ПАН. Разработанная математическая модель позволяет предположить, что на основе рассматриваемых композитов можно будет изготовить биоразлагаемую тару с эффектом подкормки со сроком разложения в грунте не превышающим 60 суток.

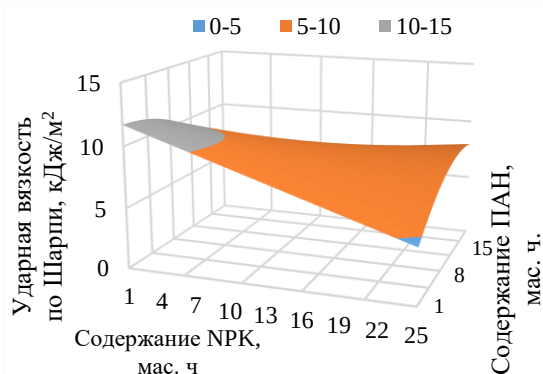


Рис. 26. Зависимость ударной вязкости по Шарпи от содержания NPK-удобрения и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

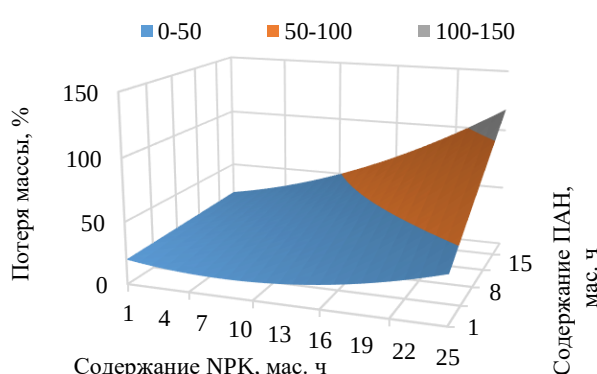


Рис. 27. Зависимость потери массы после выдержки в грунте в течении 60 суток от содержания NPK-удобрения и ПАН содержания ДМ 20 мас. ч.

Был проведен эксперимент по изучению эффекта подкормки, оказываемого биоразлагаемой тарой на основе ЭЦ (рис. 28). В ходе исследования были разработаны статистические модели, описывающие влияние содержания в образцах полученной тары ДМ (Z_1), NPK-удобрения (Z_2) и ПАН (Z_3) на фитомассу высушенных побегов редьки масличной (Y_3):

$$Y_3 = 1,86 + 0,049 \cdot Z_1 - 0,19 \cdot Z_2 + 0,0068 \cdot Z_2^2 + 0,01 \cdot Z_3^2 - 0,0046 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,00031 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$$
 ($P = 0,99$; $R^2 = 0,92$; $R_{\text{корр.}} = 0,87$; ст. ошибка = 0,4 г.).

Графическая интерпретация разработанной модели показана на рисунке 29.



Рис.28. Зависимость фитомассы высушенных побегов редьки масличной от содержания NPK-удобрения и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

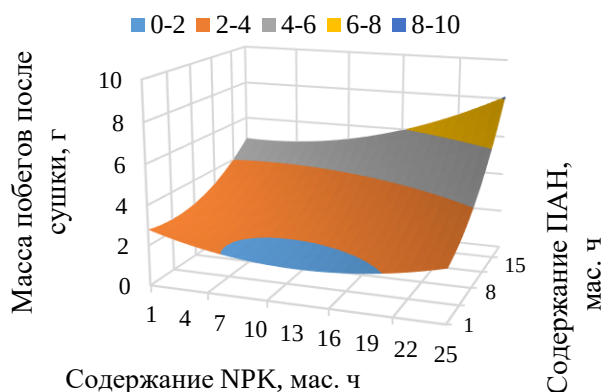


Рис.29. Зависимость фитомассы высушенных побегов редьки масличной от содержания NPK-удобрения и ПАН при содержании ДМ 20 мас. ч.

Присутствие ПАН активирует действие NPK-удобрения за счет разрыхления структуры композита, обеспечения контакта с водой. Также, известно о собственном влиянии ПАН на качество почв: он помогает корням лучше расти и усваивать питательные вещества, улучшает качество почвы, делая её более рыхлой и пористой. Это способствует лучшей аэрации и удержанию влаги. Введение ДМ в небольших количествах также увеличивает массу побегов *Raphanus sativus oleiformis*.

В пятой главе описывается технология биоразлагаемой тары с эффектом подкормки методом литья под давлением. Предложена технологическая схема производства биоразлагаемой тары с эффектом подкормки (рис. 30). На первом этапе происходит смешение АЦ с пластификаторами и наполнителями. Далее смесь экструдруется и гранулируется. На завершающем этапе происходит литье под давлением.

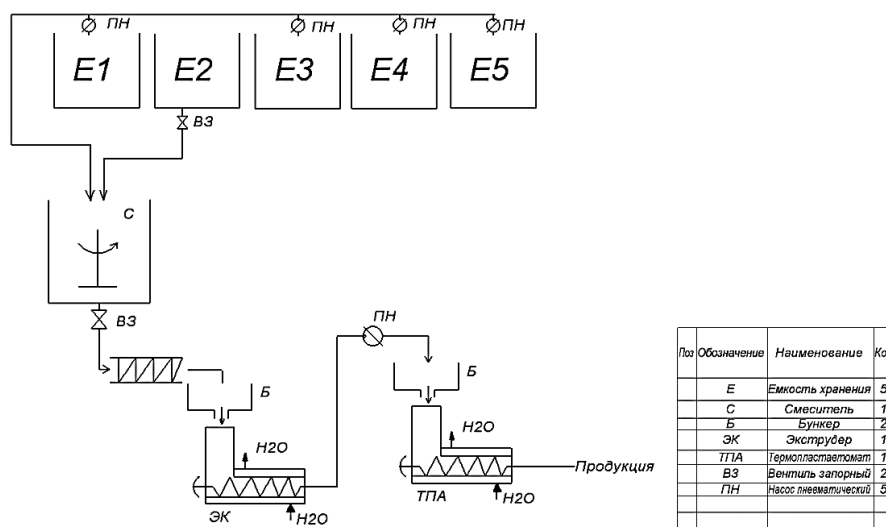


Рис. 30. Технологическая схема получения биоразлагаемой тары: Е – емкость хранения, С – смеситель, ЭК – экструдер, ТПА – термопластавтомат, Б – бункер, ВЗ – вентиль запорный, ПН – насос пневматический.

Для получения биоразлагаемой тары предлагается применять литьевое формование, термопластавтоматы или литьевые машины являются самым высокопроизводительным оборудованием для производства изделий из пластмасс. Так как объем тары планируемой к производству тары составляет 15 см³, рационально объединение в большую литьевую форму размерами 9×9 и общим количеством гнезд 81, так для стабильной работы при отливке 81 образцов потребуются термопласт автомат с объемом впрыска не менее 1340 см³ (запас 10%), необходимыми характеристиками обладает термопластавтомат SIGER 400V.

При переработке композитов на основе эфиров целлюлозы методом литья под давлением рекомендуемые технологические параметры включают:

1. Показатель текучести расплава – 24-28 г/10 мин (190 °С и 49 Н), что обеспечивает текучесть необходимую для быстрого и полного заполнения формы.
2. Температура цилиндра 165-175°С обеспечивает достаточную текучесть при минимизации термодеструкции NPK-удобрения.
3. Температура пресс-формы – 60-80 °С, стабилизирует фронт затвердевания и улучшает качество поверхности изделия.
4. Давление впрыска – 100–130 МПа. Впрыск осуществляется при средней или высокой скорости, что важно для полноценного заполнения многогнездных форм.
5. Давление выдержки – 60-90 МПа, что необходимо для компенсации усадки;
6. Время выдержки под давлением – 10 секунд для изделий объёмом 15 см³ и до 20 секунд при литье в многогнездные формы. Время охлаждения – 15-25 секунд.
7. Температура предварительной сушки – 70-80 °С в течение 3-4 часов, является обязательной, учитывая высокую гигроскопичность АЦ.

Абразивное действие наполнителей, может привести к быстрому износу оборудования. Поэтому необходимо применение износостойких узлов литьевой машины.

При поддержке венчурного фонда Саратовской области для рассмотренной схемы производства был разработан финансовый план. Предполагается достижение рентабельности в 3,6% на третий год реализации проекта, при затратах на организацию производства 7547 тыс. рублей и выручке от реализации 7830 тыс. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности влияния содержания основных компонентов на степень биоразложения в грунте, физико-механические и водоудерживающие свойства композитов на основе эфиров целлюлозы:

- введение древесной муки и NPK-удобрения оказывает негативное влияние на жёсткость, прочность при изгибе и ударную вязкость. Падение ударной вязкости и прочности при изгибе может быть частично нивелировано введением ПАН, за счет оказываемого им компатибилизирующего эффекта;
- увеличение содержания ДМ, ПАН и NPK-удобрения приводит к росту показателей плотности, твёрдости и потери массы после выдержки в грунте;
- наибольшую потерю массы после выдержке в грунте показали образцы, содержащие наибольшее количество, ПАН (16,6 мас. ч.) и NPK-

удобрения (12,8 мас. ч.). Потеря массы за 60 суток для образца на основе АЦ составила 29,9 %, а для образца на основе ЭЦ – 74,0 %;

– введение ПАН приводит к резкому увеличению водопоглощения, вплоть до 100% от массы образца за 24 часа экспонирования;

– композиты на основе этилцеллюлозы обладают в среднем на 15% меньшей плотностью по сравнению с аналогами на основе АЦ.

2. Разработан метод регулирования биоразложения композитов на основе эфиров целлюлозы, заключающийся в изменении содержания ПАН, НРК-удобрения и ДМ, согласно разработанной математической модели.

3. Разработаны рецептуры композитов с водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки для производства биоразлагаемой тары, предназначенной для выращивания сельскохозяйственных культур.

4. Проведена оценка эффекта подкормки, оказываемого биоразлагаемой тарой. Для образцов тары на основе АЦ максимальный прирост фитомассы редьки масличной по сравнению с контрольным опытом составил 166,6 %, для образцов на основе ЭЦ – 119,9 %.

5. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать эффективность влияния применения биоразлагаемой тары на рост однолетних растений.

6. Выявлена прямая зависимость между содержанием ДМ в композитах и их устойчивостью к поражению плесневыми грибами.

7. Разработана принципиальная технологическая схема получения биоразлагаемой тары методом литья под давлением. Проведена опытно-промышленная апробация разработанных рецептур и предложенной технологии на ООО «Генезис» (г. Екатеринбург).

8. Получен патент на полезную модель «Горшочек для выращивания рассады».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Web of Science

1. Получение биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, К. А. Усова, Д. Д. Чирков, **П. С. Захаров**, А. В. Вураско // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2023. – № 4 (394). – С. 155-168. – DOI 10.37482/0536-1036-2023-4-155-168.

БАК

2. Исследование физико-механических свойств композиционных материалов с полимерной фазой диацетата целлюлозы и древесной мукой / **П. С. Захаров**, К. А. Усова, А. Е. Шкуро, В. В. Илюшин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 1. – С. 99-105.

3. Исследования свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, полиакрилатом натрия и древесной мукой / **П. С. Захаров**, М. Я. Данчук, А. Е. Шкуро, А. В. Артемов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 3. – С. 97-105.

4. Исследование физико-механических свойств композитов на основе диацетата целлюлозы и шлифовальной пыли березовой фанеры / **П. С. Захаров**, К. А. Усова, А. Е. Шкуро, А. В. Артемов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 3. – С. 68-74.

5. Исследование физико-механических свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, сеном луговых трав и полиакрилатом натрия / М. Я. Данчук, А. Е. Шкуро, **П. С. Захаров**, В. В. Глухих // Системы. Методы. Технологии. – 2024. – № 3(63). – С. 167-172.

6. Исследование свойств композитов на основе ацетатацеллюлозы, полиакрилата натрия и измельченных стеблей подсолнечника / К. А. Усова, А. Е. Шкуро, **П. С. Захаров**, В. В. Глухих // Системы. Методы. Технологии. – 2025. – № 1(65). – С. 167-172.

7. **Захаров П. С.**, Усова К. А., Шкуро А. Е. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе ацетата целлюлозы / П. С. Захаров, К. А. Усова, А. Е. Шкуро // Леса России и хозяйство в них. – 2025. – № 1 (92). – С. 149-155.

РИНЦ

8. Исследование биоразложения композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, измельченного сена луговых трав и полиакрилата натрия / М. Я. Данчук, **П. С. Захаров**, В. В. Глухих, П. С. Кривоногов // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий : Материалы XV Международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08 февраля 2024 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2024. – С. 550-556.

9. Исследование биоразложения и водопоглощения композитов на основе простых эфиров целлюлозы / Ш. Р. Мамадгулова, А. Е. Шкуро, **П. С. Захаров**, В. В. Глухих // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий : Материалы XV Международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08 февраля 2024 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2024. – С. 596-600.

10. Исследование влияния содержания ацетобутирата целлюлозы, этилцеллюлозы и крахмала на свойства композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы / К. А. Усова, **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий : Материалы XV Международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08 февраля 2024 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2024. – С. 611-616.

11. Оценка эмиссии NPK-удобрения из композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы / **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : Материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 01–14 апреля 2024 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2024. – С. 578-582.

12. Влияние продолжительности УФ-облучения на свойства композитов на основе простых эфиров целлюлозы / Ш. Р. Мамадгулова, **П. С. Захаров**, П. С. Кривоногов // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : Материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 01-14 апреля 2024 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2024. – С. 605-608.

13. Исследование физико-механических свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы и NPK-удобрениями / **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро, В. Г. Глухих // Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного Государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС : Сборник статей VI Международной научно-технической конференции. В 3-х томах, Минск, 06-08 декабря 2023 года. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 136-141.

14. Влияние содержания полиакрилата натрия на водопоглощение и биоразложение композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы / М. Я. Данчук, **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса : Материалы XIV международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08-09 февраля 2023 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2023. – С. 470-474.

15. Влияние содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы на свойства композиционных материалов / Ш. Р. Мамадгулова, А. Е. Шкуро, **П. С. Захаров**, В. В. Глухих // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса : Материалы XIV международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08-09 февраля 2023 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2023. – С. 492-497.

16. Влияние степени ацетилирования целлюлозы на свойства ненаполненного ацетата целлюлозы / К. А. Усова, **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса : Материалы XIV международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08-09 февраля 2023 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2023. – С. 548-552.

17. Исследование влияния содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы на скорость биоразложения композиционных материалов / Ш. Р. Мамадгулова, **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : Материалы XIX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов, Екатеринбург, 03-13 апреля 2023 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2023. – С. 816-820.

18. Оценка эффективности применения триацетина в качестве пластификатора для ацетата целлюлозы / А. С. Винокурова, **П. С. Захаров**, П. С. Кривоногов, А. Е. Шкуро // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 04-15 апреля 2022 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2022. – С. 541-544.

19. Получение и свойства композитов на основе карбоксиметилцеллюлозы и древесной муки / Ш. Р. Мамадгулова, **П. С. Захаров**, В. В. Глухих, А. Е. Шкуро // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : материалы XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 04-15 апреля 2022 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2022. – С. 633-637.

20. Исследование физико-механических свойств древесно-полимерных композитов с полиакрилатом натрия / М. Я. Данчук, **П. С. Захаров**, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века : Труды XVII Международного Евразийского симпозиума, Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 года. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2022. – С. 147-152.

Патенты

21. Патент на полезную модель № 226588 U1 Российская Федерация, МПК A01G 9/029. Горшочек для выращивания рассады : № 2024108887 : заявл. 03.04.2024 : опубл. 11.06.2024 / А. Е. Шкуро, **П. С. Захаров** ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет".