

ШКУРО АЛЕКСЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**КОМПОЗИТЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ БИОРАЗЛОЖЕНИЕМ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СИНТЕТИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург 2023

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

Научный консультант: **Глухих Виктор Владимирович**, доктор технических наук, профессор кафедры Целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Официальные оппоненты: **Казakov Яков Владимирович**, доктор технических наук, заведующий кафедрой Целлюлозно-бумажных и лесохимических производств ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

Шамаев Владимир Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры Древо-синоведения ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова»

Просвирников Дмитрий Богданович, доктор технических наук, профессор кафедры Переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева»

Защита состоится **«29» июня 2023 года в 10:00 часов**, 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 «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Шишкина Елена Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Загрязнение окружающей среды относится к глобальным современным проблемам. Одним из методов решения данной проблемы является рациональное использование природных ресурсов, в том числе возобновляемых растительных ресурсов, содержащих целлюлозу и лигнин. Другой метод – использование отходов потребления и производства, в том числе лесного и аграрного хозяйств, для получения товарной продукции.

Основная доля лигноцеллюлозных отходов используется в качестве топлива. Продукты их сгорания снижают качество атмосферного воздуха.

Увеличение объемов производства синтетических полимеров и незначительное повторное использование их отходов приводит к существенному сокращению запасов нефти и природного газа. Из-за низкой степени биоразложения отходы крупнотоннажных синтетических полимеров при сжигании ухудшают качество атмосферного воздуха, а при захоронении – качество почв и водоемов.

Во многих странах, с целью уменьшения количества образующихся пластиковых отходов проводятся научные исследования по получению полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе биоразлагаемых полимеров. За композитами с полимерными фазами природных закрепился термин «биокомпозиты». Биокомпозиты с полимерной фазой производных целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями являются на сегодняшний день малоизученными. Исследования по получению ПКМ на основе лигноцеллюлозных и пластиковых отходов, называемых экокомпозитами, также находятся на начальной стадии.

Для решения проблемы утилизации пластиковых и лигноцеллюлозных отходов необходимо знание закономерностей влияния состава и технологических параметров получения изделий из био- и экокомпозитов на их физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте. Настоящая работа посвящена установлению этих закономерностей.

Диссертационная работа выполнена в рамках научной темы FEUG-2020-0013 «Экологические аспекты рационального природопользования».

Степень разработанности темы исследования. Исследованием биоразлагаемых композитов с термопластичными полимерными связующими и лигноцеллюлозными наполнителями занимались известные российские и иностранные ученые: Е. М. Готлиб, А. А. Попов, И. Н. Лихарева, Р. Р. Сафин, И. И. Вульфсон, И. Н. Мусин, В. В. Глухих, В. Г. Бурындин, В. П. Захаров, П. В. Пантюхов, M. Misra, A. R. Kakroodi, F. Xie, P. Russo, A. Vinod.

Цель работы – получение био- и экокомпозитов с регулируемой степенью биоразложения и установление закономерностей влияния их состава на физико-механические свойства.

Задачи исследования:

1. Установить закономерности и разработать экспериментально-статистические модели влияния на физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте био- и экокомпозитов следующих факторов:

- компонентного состава;
- содержания лигнина и целлюлозы в наполнителе;
- содержания и химического строения компатибилизаторов, пластификаторов и лубрикантов;
- степени ацетилирования ацетата целлюлозы.

2. Разработать экспериментально-статистические модели влияния скорости сдвига вязкого течения на сдвиговую вязкость смесей полиэтилена высокой плотности с лигноцеллюлозными наполнителями.

3. Разработать рецептуры био- и экокомпозитов для получения изделий методом горячего прессования.

4. Определить оптимальные значения технологических параметров производства изделий из био- и экокомпозитов методом горячего прессования;

5. Усовершенствовать технологический процесс получения изделий из био- и экокомпозитов.

Объект исследования – композиты на основе производных целлюлозы, термопластичных синтетических полимеров и различных видов лигноцеллюлозных наполнителей.

Предмет исследования – степень биоразложения в грунте и физико-механические свойства био- и экокомпозитов.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлены закономерности влияния:

- степени ацетилирования ацетатов целлюлозы на физико-механические свойства и степень биоразложения в активированном грунте композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы;

- химического строения и содержания пластификатора на степень биоразложения в активированном грунте композитов с полимерными фазами ацетата целлюлозы и поливинилхлорида;

- содержания лигноцеллюлозного наполнителя на свойства и биоразложение в активированном грунте композитов с полимерными фазами производных целлюлозы и вторичного поливинилхлорида;

- содержания лигнина и целлюлозы в наполнителе на степень биоразложения в активированном грунте композитов с полимерной фазой поливинилхлорида;

- скорости сдвига вязкого течения на сдвиговую вязкость смесей полиэтилена высокой плотности с измельченной макулатурой и денежной массой, шлифовальной пылью березовой фанеры и древесных плит;

- продолжительности и интенсивности облучения ультрафиолетом на твердость композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности.

2. Разработана комплексная методика оценки биостойкости полимерных композитов, основанная на определении изменения массы и физико-механических свойств образца после его выдержки в грунте, активированном микробиологическим препаратом «Тамир».

3. Сформулированы и экспериментально подтверждены принципы регулирования степени биоразложения био- и экокомпозитов, подразумевающие

определение оптимальных рецептур и технологических параметров получения изделий с помощью найденных экспериментально-статистических моделей.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых знаний и закономерностей влияния компонентного и химического состава полимерной фазы и лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте композитов с полимерными фазами производных целлюлозы (ацетатов целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, этилцеллюлозы), полиэтиленом, полипропиленом и поливинилхлоридом.

Практическая значимость исследований:

– разработан подход к регулированию физико-механических свойств и степени биоразложения в грунте био- и экоккомполитов с лигноцеллюлозными наполнителями и полимерными фазами ацетатов целлюлозы, первичных и вторичных полиолефинов и поливинилхлорида;

– разработаны рецептуры экоккомполитов с различными видами лигноцеллюлозных наполнителей (в том числе неиспользуемых) на основе отходов вторичных полиолефинов и поливинилхлорида;

– разработаны рецептуры биокомполитов на основе ацетатов целлюлозы с различной степенью биодеградации в грунте;

– предложен защищенный патентом способ получения био- и экоккомполитов с лигноцеллюлозными наполнителями, предусматривающий проведение агломерации смеси компонентов материала с помощью пресса-гранулятора;

– определены оптимальные параметры технологического процесса получения изделий из био- и экоккомполитов методом горячего прессования;

– разработана технология получения изделий из экоккомполитов с полимерной фазой поливинилхлорида и костью конопли технической методом каландрования.

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 и экспериментально-статистические модели влияния компонентного и химического состава био- и экоккомполитов на их физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте;

– принципы регулирования степени биоразложения био- и экоккомполитов;

– рецептуры био- и экоккомполитов с отходами лесной промышленности, сельского хозяйства и эксплуатации термопластичных полимеров для получения изделий методом горячего прессования;

– оптимальные значения технологических параметров получения изделий из био- и экоккомполитов методом горячего прессования;

– способ получения био- и экоккомполитов, предусматривающий проведение предварительной агломерации компонентов ПКМ помощью пресса-гранулятора.

Степень достоверности научных положений, рекомендаций и выводов обеспечена многократным повторением экспериментов, использованием пове-

ренных средств измерений, применением методов статистического анализа результатов исследований.

Личный вклад автора. Постановка задач 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 статей и заявок.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности. Результаты, выносимые на защиту, относятся к пунктам 2 «Химия, физико-химия 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»: технология и продукция в деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих производствах.

Апробация работы. Результаты работы доложены и рассмотрены на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), XI-XII Международной научно-технической конференции «Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики» (Екатеринбург, 2017, 2019), VI Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности» (Екатеринбург, 2018), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах – 2018» (Казань, 2018), XXIII Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит» (Балабаново, 2020), 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), Международной конференции «Научно-технические вопросы освоения Арктики 2020: настоящее и будущее» (Архангельск, 2020), Международной мультидисциплинарной конференции по промышленному инжинирингу и современным технологиям «FarEastCon-2020» (Владивосток, 2020), Международном научно-практическом симпозиуме «Материаловедение и технологии MST-2021».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 65 печатных работ, в том числе 9 в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, 24 в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 монография, получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 319 страницах машинописного текста, содержит 83 таблицы и 257 рисунков. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, 2 приложений и библиографического списка, включающего 202 ссылки на отечественные и зарубежные работы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, показаны степень ее разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В **первой главе** приведены результаты исследований и производственного опыта по получению и исследованию свойств био- и экокомпозитов с термопластичными полимерными фазами, а также методы повышения физико-механических свойств, рассмотренных материалов. Описаны факторы, влияющие на способность композитов к биоразложению. На основании анализа этих результатов изложено обоснование выбранного направления исследований.

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

В **третьей главе** рассмотрены вопросы получения композитов с регулируемыми свойствами на основе производных целлюлозы и синтетических термопластичных полимеров с лигноцеллюлозными наполнителями. Приведен анализ

результатов исследований свойств биокомпозитов с полимерными фазами производных целлюлозы (ацетатов целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, этилцеллюлозы) с мукой хвойных пород древесины, отходами ацетатной фотопленки и специальными добавками (пластификаторами, лубрикантами).

По результатам определения показателя текучести расплава для исследований были выбраны следующие пластификаторы: дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат, ДБФ), трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат ТФБ), диметилловый эфир изофталевой кислоты (диметилизофталат, ДМИФ), диоктиловый эфир терефталевой кислоты (диоктилфталат, ДОТФ), и триацетат глицерина (триацетин, ТАГ).

Для определения влияния массовой доли и химического строения пластификатора на физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы (ПАЦ) была получена серия образцов из смесей ацетата целлюлозы (АЦ) со степенью ацетилирования 2,41 с пластификаторами и стеариновой кислотой. Установлено что химическое строение и доля пластификатора оказывают влияние не только на реологические и физико-механические свойства АЦ, но и на его способность к биоразложению. Одновременное увеличение содержания ДМИФ и ТБФ оказывает сильное влияние на ударную вязкость и степень биоразложения АЦ.

В дальнейших исследованиях была показана возможность получения горячим прессованием изделий из биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования, карбоксиметилцеллюлозы и ее смеси с этилцеллюлозой и древесной мукой хвойных пород древесины, а также с добавлением измельченных отходов ацетатной фотопленки.

Установлено влияние степени ацетилирования ацетатов целлюлозы и содержания древесной муки на физико-механические свойства и степень биоразложения в активированном грунте композитов с полимерной фазой ПАЦ. Зависи-

мость плотности (рис. 1) биокomпозитов от степени ацетилования ацетатов целлюлозы (k) носит экстремальный характер. Максимальной плотностью характеризуются биокomпозиты со степенью ацетилования ацетатов целлюлозы 2,24. Влияние содержания ДМ на плотность биокomпозитов не установлено. Число упругости (рис. 2) увеличивается пропорционально степени ацетилования АЦ. Введение в состав материала древесной муки незначительно увеличивает этот показатель.

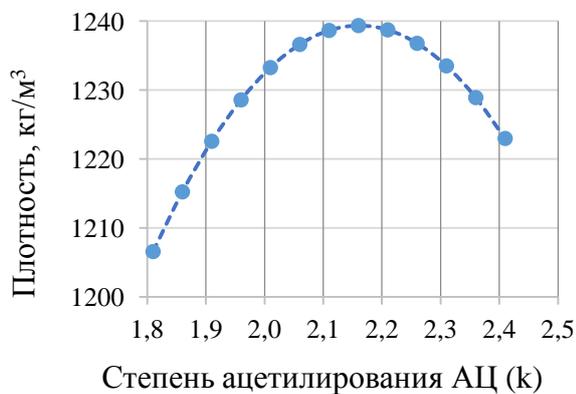


Рисунок 1 – Зависимость плотности образцов ПАЦДМ от степени ацетилования АЦ (k) и содержания ДМ (Z_1)

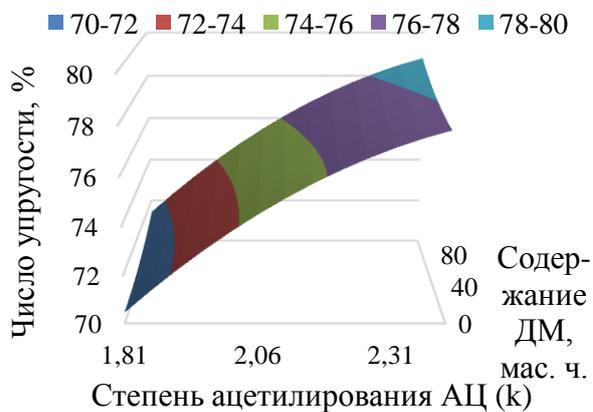


Рисунок 2 – Зависимость числа упругости образцов ПАЦДМ от степени ацетилования АЦ (k) и содержания ДМ (Z_1)

Образцы биокomпозитов с низкими степенями ацетилования полимерной фазы АЦ являются более пластичными. Для них также характерна экстремальная зависимость пластичности от содержания ДМ (рис. 3).

В целом наполнение древесной мукой ПАЦ повышает пластичность материала. Повышение степени ацетилования АЦ уменьшает водопоглощение биокomпозитов (рис. 4), но существенно увеличивает твердость (рис 5), модуль упругости при сжатии и прочность при изгибе (рис. 6). Увеличение содержания древесной муки в биокomпозитах повышает их модуль упругости при сжатии, но уменьшает показатели пластичности и ударной вязкости (рис. 7).

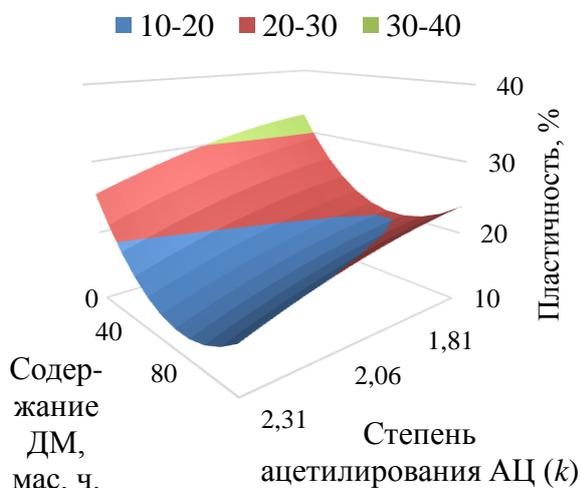


Рисунок 3 – Зависимость пластичности образцов ПАЦДМ от степени ацетилования АЦ (k) и ДМ (Z_1)

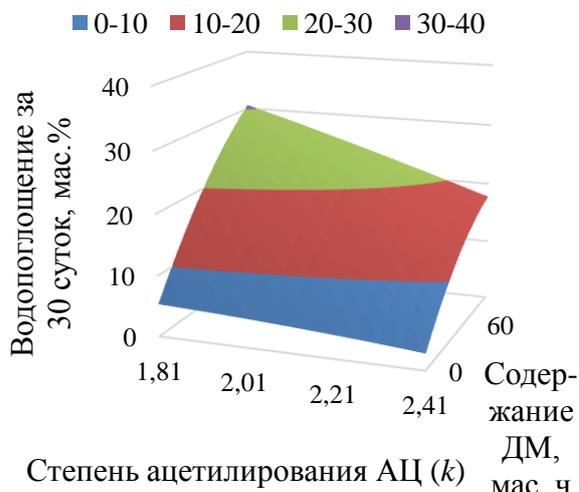


Рисунок 4 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПАЦДМ от степени ацетилования АЦ (k) и ДМ (Z_1)

Улучшение физико-механических свойств биокomпозитов, связанное с ростом степени ацетилирования АЦ, обусловлено более высокими механическими характеристиками триацетатов целлюлозы по сравнению с диацетатами, а также более однородным распределением наполнителя в полимере из-за их лучшей совместимости.

Повышение степени ацетилирования приводит к снижению степени био-разложения образцов (рис. 8), что объясняется стерическим эффектом ацетильных групп, преграждающих доступ ферментам, которые обеспечивают гидролитическое расщепление сложных эфиров (эстеразам) и гликозидов (гликозидазам). Влияние содержания древесной муки на био-разложение композитов имеет экстремальный характер.

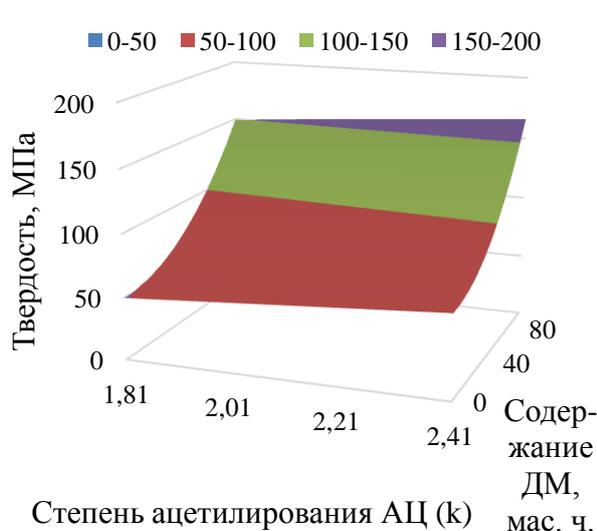


Рисунок 5 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПАЦДМ от степени ацетилирования АЦ (k) и содержания ДМ (Z_1)

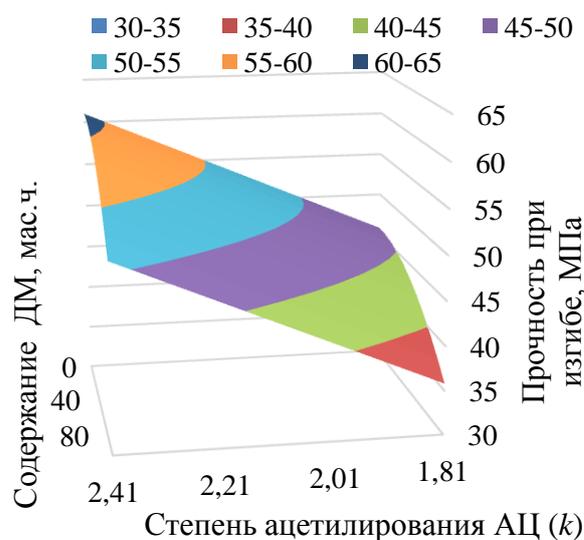


Рисунок 6 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПАЦДМ от степени ацетилирования АЦ (k) и содержания ДМ (Z_1)

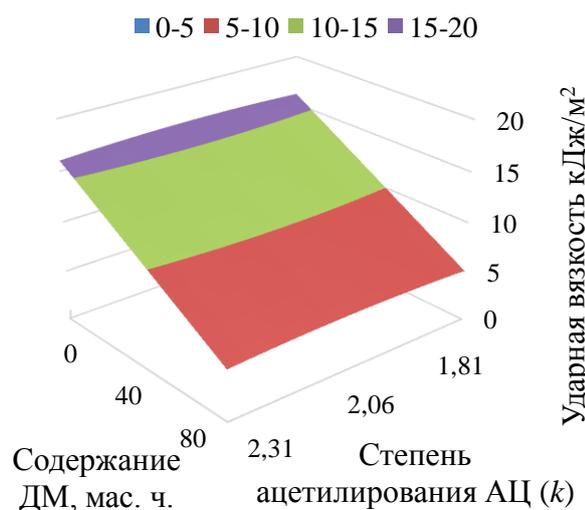


Рисунок 7 – Зависимость ударной вязкости образцов ПАЦДМ от степени ацетилирования АЦ (k) и содержания ДМ (Z_1)

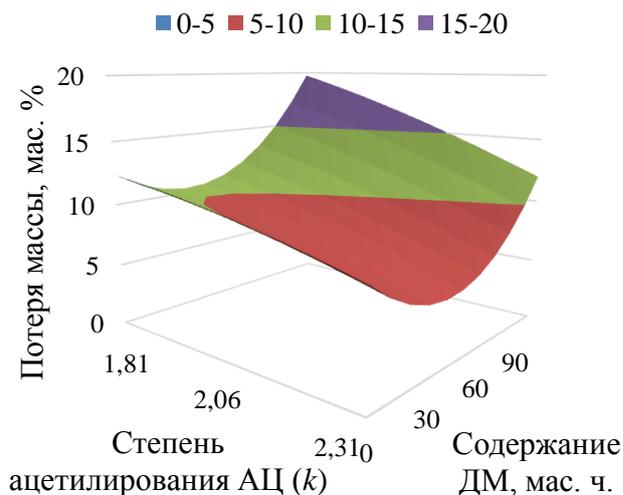


Рисунок 8 – Зависимость потери массы при выдержке в грунте в течение 90 суток образцов ПАЦДМ от степени ацетилирования АЦ (k) и содержания ДМ (Z_1)

Для оценки динамики биоразложения (потери массы после выдержки в активированном грунте) композитов с полимерной фазой ПАЦ и лигноцеллюлозными наполнителями экструзией и последующим горячим прессованием была получена серия образцов по следующей рецептуре: АЦ – 100 мас. ч., ТАГ – 40 мас. ч., ТФФ – 10 мас. ч., наполнитель – 150 мас. ч.

Результаты определения динамики потери массы образцами композитов после выдержки в грунте в течение 120 суток показаны на рис. 9. При введении в состав ПАЦ наполнителей древесного происхождения (образцы 2, 3 и 5) наблюдается значительное снижение показателя потери массы после 120 суток выдержки в активированном грунте. Такое снижение можно объяснить относительно высоким содержанием лигнина в составе древесных наполнителей и увеличением плотности композита по сравнению с ненаполненным АЦ, что усложняет доступ воды и бактерий внутрь материала. При увеличении фракционного диаметра частиц наполнителя наблюдается незначительный рост потери массы после выдержки в грунте, обусловленный снижением однородности внутренней структуры композита.

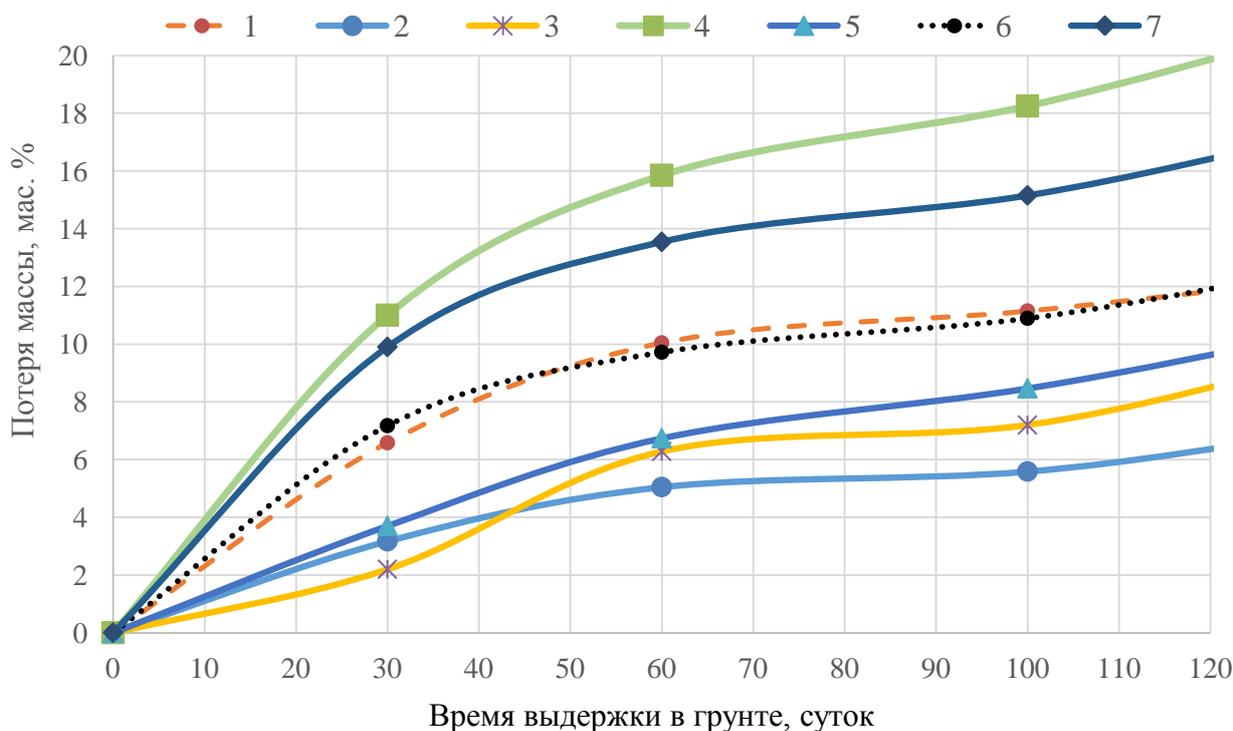


Рисунок 9 – Динамика биоразложения в активированном грунте ПАЦ (образец 1) и образцов композитов с полимерной фазой ПАЦ и следующими наполнителями: 2 – древесная мука марки 180; 3 – древесная мука марки 300; 4 – шелуха овса; 5 – опилки бука; 6 – фитомасса опавших листьев; 7 – сено луговых трав

Наибольшая степень биоразложения характерна для композитов с лигноцеллюлозными наполнителями недревесного происхождения – шелухой овса и сеном луговых трав (ИСЛТ). Потеря массы образцов с этими наполнителями после 120 суток выдержки в грунте составила 16,2 и 19,9 мас. % соответственно.

Биодеградация рассмотренных материалов подтверждается микрофотографиями поверхностей образцов до и после выдержки в активированном грунте (рис. 10). После 120 суток экспонирования образец 6, содержащий 50 мас. % ИСЛТ характеризуется поверхностью, покрытой многочисленными трещинами, неровностями и пустотами (рис. 10). Кроме того на поверхности образца видны участки наполнителя непокрытого АЦ. Причины высокой скорости биоразложения ПКМ с наполнителями недревесного происхождения: большое количество гемицеллюлоз в их составе, а также низкое содержание лигнина.

Композит с полимерной фазой ПАЦ и измельченной фитомассой опавших листьев по показателю биоразложения за 120 суток сопоставим с ненаполненным пластифицированным АЦ. Причиной этого является высокое содержание лигнина в этом наполнителе (35,2 мас. %).

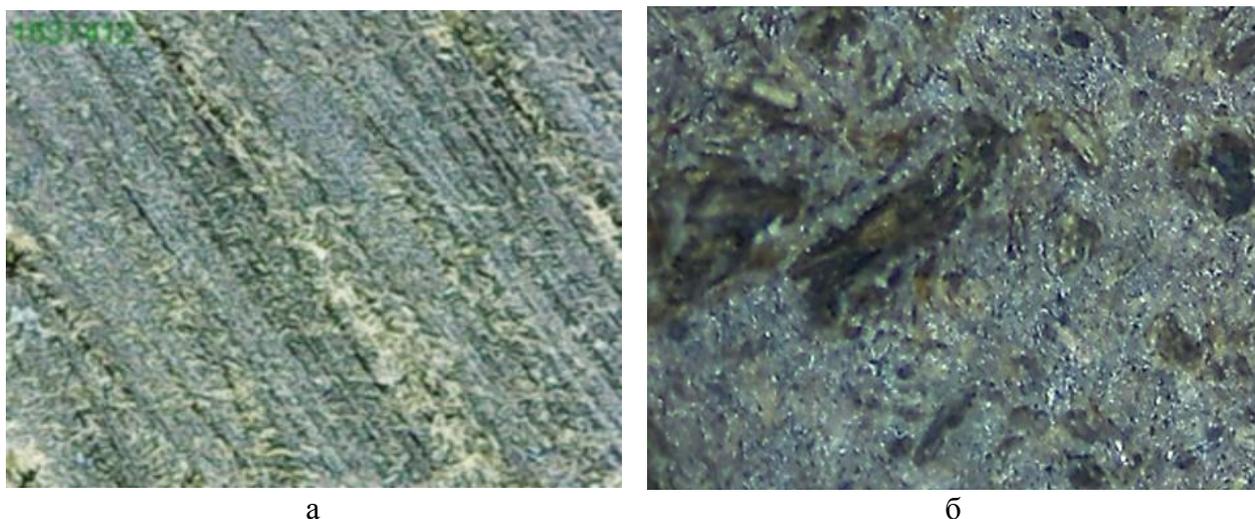


Рисунок 10 – Микрофотографии поверхности срезов образцов композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и 50 мас. % измельченного сена луговых трав при увеличении 100х: а – до выдержки в активированном грунте; б – после 120 суток выдержки в активированном грунте

Композиты с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы обладают высокой склонностью к биодеградации в грунте, при этом деградация полимерной фазы, в отличие от синтетических полимеров, происходит с равной или даже большей скоростью по отношению к лигноцеллюлозному наполнителю. Благодаря этому с помощью изменения типа и содержания лигноцеллюлозного наполнителя можно регулировать степень биоразложения композита, как в большую, так и в меньшую сторону.

Установлено влияние содержания лигноцеллюлозных наполнителей растительного происхождения на физико-механические свойства и биоразложение в активированном грунте композитов с полимерными фазами карбоксиметилцеллюлозы и ее смеси с этилцеллюлозой. Увеличение содержания в биокомпозитах древесной муки и этилцеллюлозы приводит к разным эффектам влияния каждого фактора в различных областях изменения другого фактора на следующие свойства биокомпозитов с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ

(рис. 11–13): плотность, пластичность, ударная вязкость, прочность при изгибе, водопоглощение, разложение в активированном грунте.

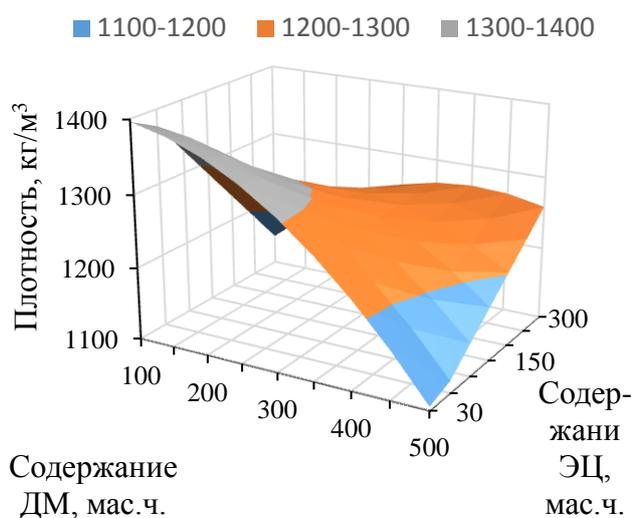


Рисунок 11 – Зависимость плотности биокomпозитов от содержания в них древесной муки и этилцеллюлозы

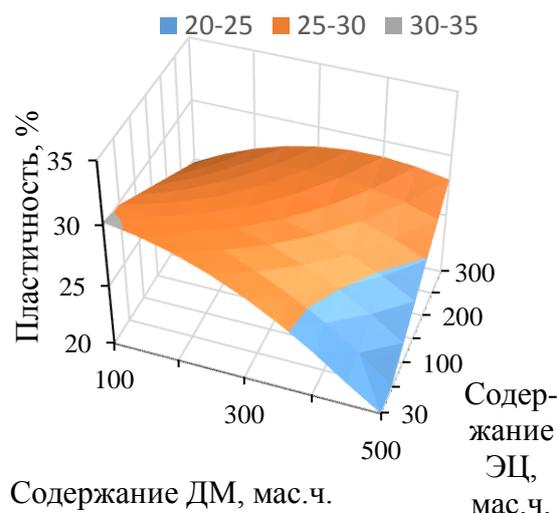


Рисунок 12 – Зависимость пластичности биокomпозитов от содержания в них древесной муки и этилцеллюлозы

Добавление к полимерной фазе КМЦ этилцеллюлозы в разы повышает ударную вязкость композитов (рис. 14), их водопоглощение за час (рис. 15) и разложение в активированном грунте (рис. 16). По этим показателям биокomпозиты с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ сопоставимы с композитами с полимерной фазой ацетатов целлюлозы и значительно превосходят эталонный композит с полимерной фазой ПЭНП и древесной мукой.

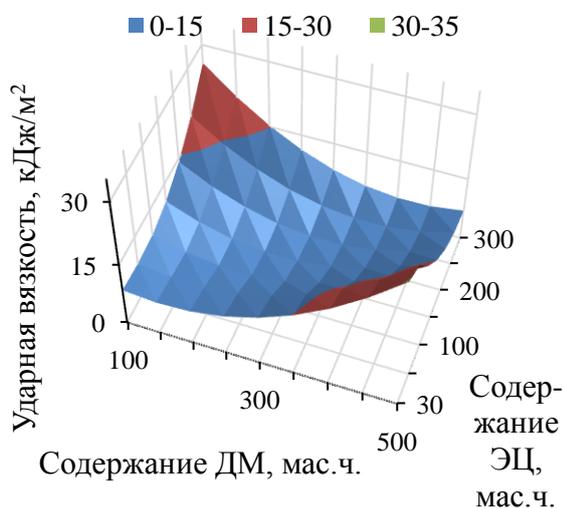


Рисунок 13 – Зависимость ударной вязкости биокomпозитов в них древесной муки и этилцеллюлозы

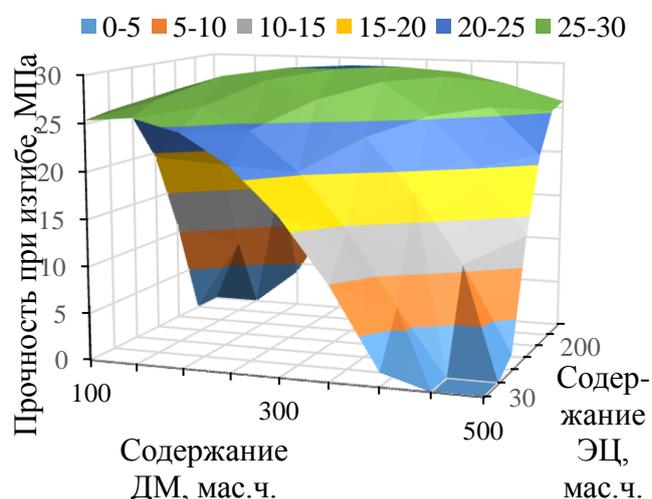


Рисунок 14 – Зависимость прочности при изгибе биокomпозитов в них древесной муки и этилцеллюлозы

Влияние содержания ЭЦ на водопоглощение биокomпозитов противоположно влиянию на их разложение в активированном грунте (рис. 16). При содержании древесной муки в биокomпозитах до 300 мас. ч. на 100 мас. ч. КМЦ введение в их состав ЭЦ увеличивает водопоглощение и уменьшает потерю

массы при разложении в активированном грунте. При большем содержании ДМ в биокомпозитах введение в их состав ЭЦ уменьшает водопоглощение и увеличивает потерю массы при разложении в грунте.

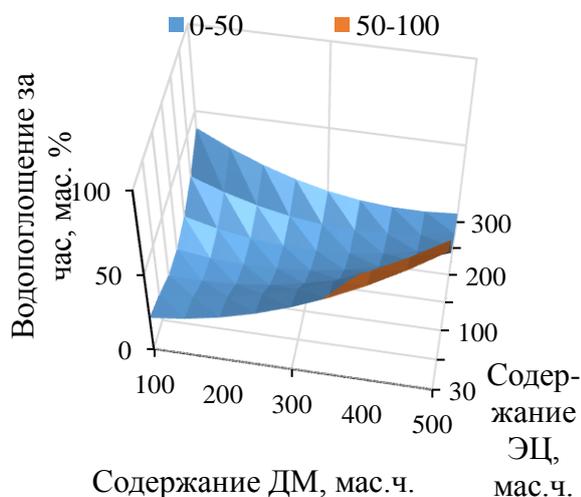


Рисунок 15 – Зависимость водопоглощения за час от содержания в биокомпозитах древесной муки и этилцеллюлозы

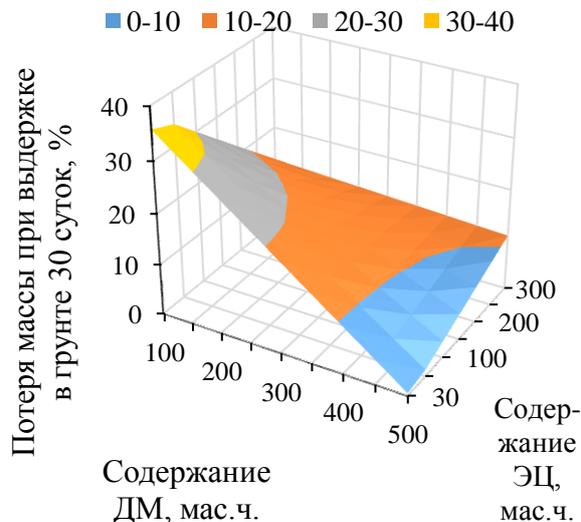


Рисунок 16 – Зависимость разложения в активированном грунте за 30 суток выдержки биокомпозитов от содержания в них древесной муки и этилцеллюлозы

По всем другим изученным физико-механическим свойствам биокомпозиты с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ уступают эталону с полимерной фазой ПЭВП и древесной мукой. Но, несмотря на это, такие композиты могут иметь практический интерес для получения упаковочных и медицинских изделий.

Проведенные исследования показали возможность получения горячим прессованием изделий из биокомпозитов с полимерными фазами ацетатов целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы с лигноцеллюлозными наполнителями (древесной мукой, измельченными промышленными древесными отходами и некоторыми компонентами фитомассы растений).

Получены с вероятностью не менее 0,9 и проанализированы экспериментально-статистические модели некоторых физико-механических свойства степени биоразложения в активированном грунте биокомпозитов с полимерными фазами АЦ и КМЦ от состава их компонентов. Полученные адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния содержания в экокомпозитах с полимерными фазами АЦ и карбоксиметилцеллюлозы наполнителей и добавок специального назначения позволяют решать задачи выбора оптимальных рецептур биокомпозитов для производства горячим прессованием изделий, обладающих требуемыми наборами значений свойств композитов.

Показана возможность использования в качестве наполнителя для биокомпозитов с полимерной фазой ацетатов целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы некоторых лигноцеллюлозных отходов.

Предложены рекомендации по разработке технологий получения изделий с необходимой степенью биоразложения в грунте и физико-механическими

свойствами из экокомпозитов с полимерной фазой АЦ и КМЦ с использованием лигноцеллюлозных отходов.

В четвертой главе приведен анализ результатов проведенных исследований экокомпозитов с полимерными фазами первичных и вторичных полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), наполнителями, содержащими целлюлозу и лигнин, и специальными добавками (лубрикантами, компатибилизаторами).

Были получены экокомпозиты со следующими наполнителями: древесная мука, измельченные промышленные отходы древесных (опилки хвойных пород древесины и бука, шлифовальная пыль березовой фанеры и древесностружечных плит) и целлюлозно-бумажных (макулатура, гидролизный лигнин) производств, компоненты фитомассы трав, кустарников и деревьев.

По данным регрессионного анализа с доверительной вероятностью не менее 0,9 получены и проанализированы экспериментально-статистические зависимости влияния содержания в экокомпозитах широкого круга лигноцеллюлозных наполнителей и добавок специального назначения (компатибилизаторов, лубрикантов) на следующие свойства: плотность, твердость по Бринеллю, пластичность, модуль упругости при сжатии, ударная вязкость, прочность при изгибе, водопоглощение за различные периоды выдержки в воде, степень разложения при выдержке в активированном грунте.

Для оценки динамики биоразложения экокомпозитов с полимерными фазами полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями была получена серия образцов по следующей рецептуре: полимер – 100 мас. ч., наполнитель – 100 мас. ч. Для образцов ненаполненного полиэтилена (рис. 17, образец 1) и полипропилена (рис. 18, образец 5) показатель потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток не превышает 0,1 мас. %.

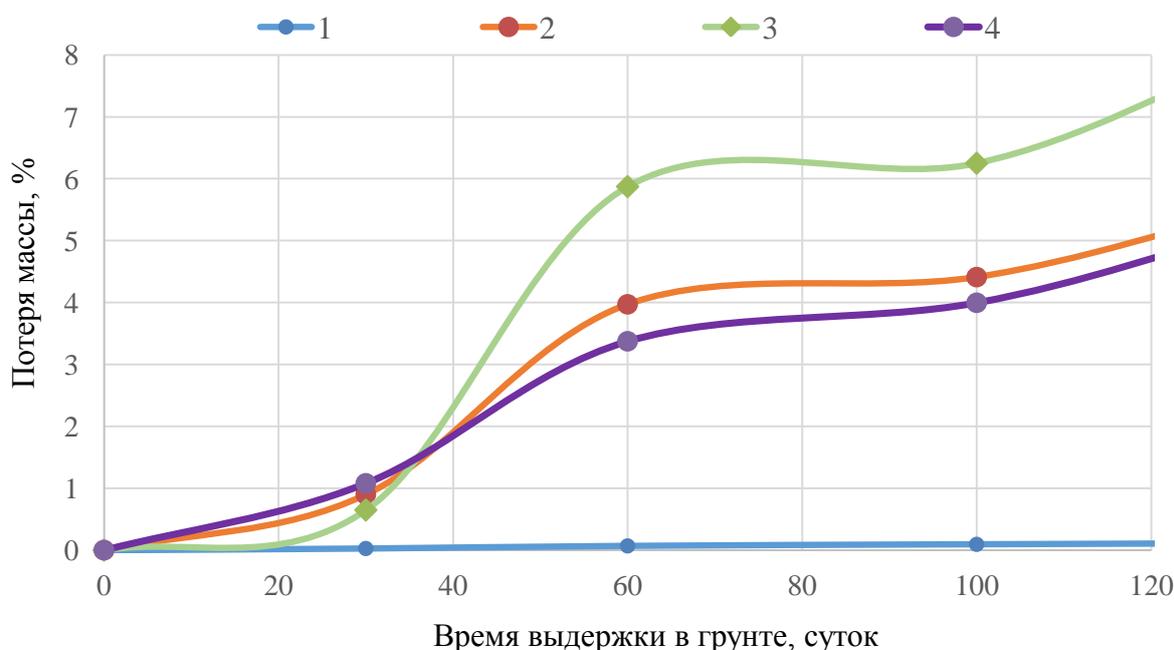


Рисунок 17 – Динамика биоразложения образцов полиэтилена высокой плотности (образец 1) и композитов на его основе со следующими наполнителями:

2 – древесная мука марки 180; 3 – шелуха овса; 4 – опилки бука

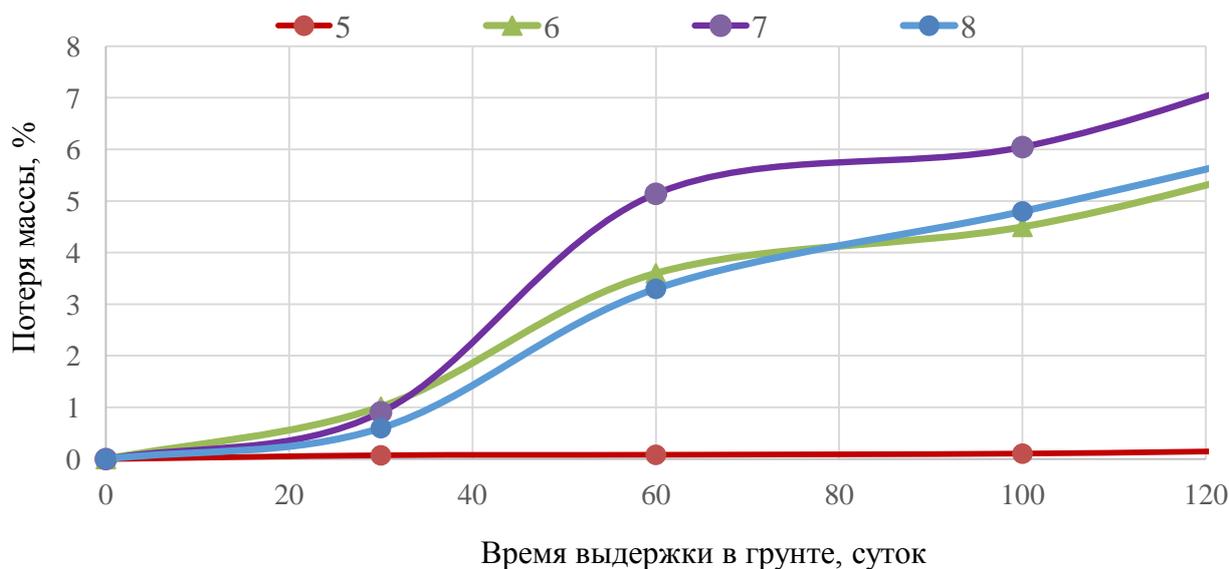


Рисунок 18 – Динамика биоразложения образцов полипропилена (образец 5) и композитов на его основе со следующими наполнителями: 6 – древесная мука марки 180; 7 – шелуха овса; 8– опилки бука

Введение в полимер 100 мас. ч. лигноцеллюлозного наполнителя резко увеличивает скорость биоразложения композита. Показатель потери массы после 120 суток выдержки в активированном грунте для ПКМ с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и древесной мукой марки 180 (образец 2) составил 5,0 мас. %. Для образцов с другим наполнителем древесного происхождения – опилками бука (образец 4), показатель потери массы составил 4,8 мас. %. Наиболее склонны к биоразложению композиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и мукой шелухи овса марки 180 (рис. 19). Показатель потери массы после 120 суток выдержки в активированном грунте для композита с шелухой овса и полимерной фазой полиэтилена высокой плотности составляет 7,2 мас. %; для композита с полимерной фазой полипропилена – 7,0 мас. %.

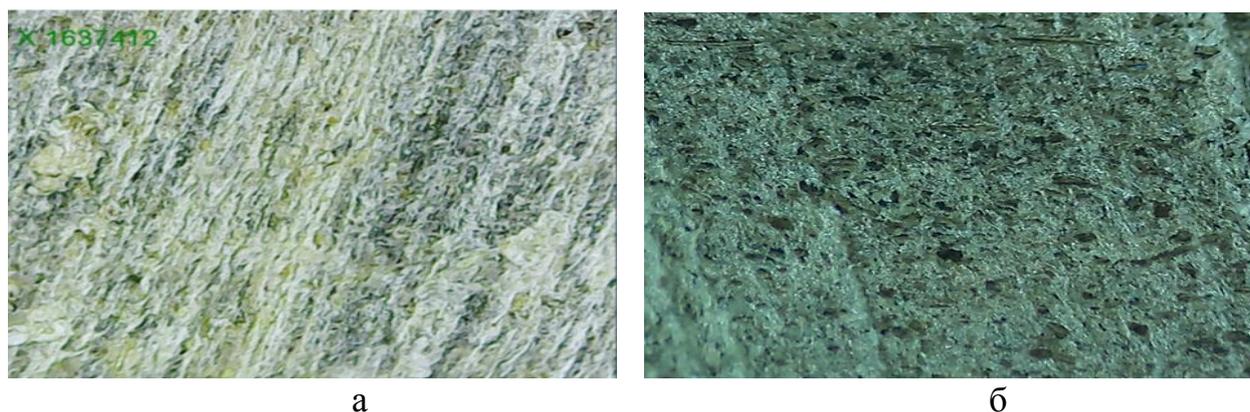


Рисунок 19 – Микрофотографии образцов экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и мукой шелухи овса марки (образец 3) при увеличении 100х: а – до выдержки в активированном грунте; б – после 120 суток выдержки в грунте

Вид лигноцеллюлозного наполнителя и его содержание в композите с полимерной фазой первичных полиолефинов оказывают различное влияние на физико-механические свойства материала. Например, композит со шлифоваль-

ной пылью древесностружечных плит по большинству свойств не уступает композиту с древесной мукой, а ПКМ со шлифовальной пылью фанеры заметно превосходит эталон по показателям прочности при изгибе и растяжении, ударной вязкости, и водостойкости. Композит с наполнителем из денежной макулатуры по всем показателям (за исключением относительного удлинения при растяжении) превосходит аналог с древесной мукой. Композит с наполнителем из газетной макулатуры, несмотря на более высокую плотность, уступает ПКМ с древесной мукой по показателям механической прочности, твердости и водопоглощения, превосходя его по относительному удлинению.

Композиты с сельскохозяйственными отходами значительно уступают аналогам с древесной мукой по показателям твердости и модуля упругости. Рассматриваемые композиты также обладают значительно меньшей водостойкостью. По показателям прочности при изгибе и ударной вязкости композиты с шелухой пшеницы и соломой овса приближаются к эталону на основе полиэтилена и древесной муки. Композит на основе полипропилена и древесных опилок показал наиболее высокое значение прочности при изгибе. В то же время он обладает достаточно низкой ударной вязкостью.

Проведенные исследования показали возможность использования гидролизного лигнина в качестве наполнителя для ПКМ с полимерной фазой первичного полиэтилена высокой плотности. По большинству физико-механических свойств такие композиты сопоставимы с эталоном с ПЭНД и древесной мукой, однако значительно уступают аналогам с лигноцеллюлозными наполнителями по показателям прочности при изгибе (рис. 20).

Так как использование лигноцеллюлозных наполнителей недревесного происхождения сопряжено с падением твердости и жесткости материала, были рассмотрены способы физико-химической модификации экоккомполитов. Модификация образцов ПКМ с помощью облучения ультрафиолетом показала наибольшую эффективность. Установлена зависимость между изменением показателя твердости по Бринеллю после облучения ультрафиолетом, временем и интенсивностью облучения (рис. 21).

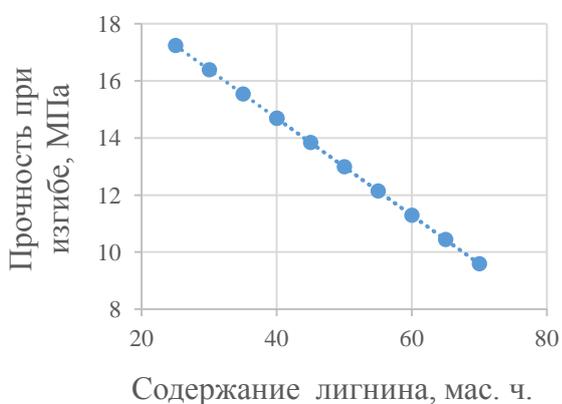


Рисунок 20 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина

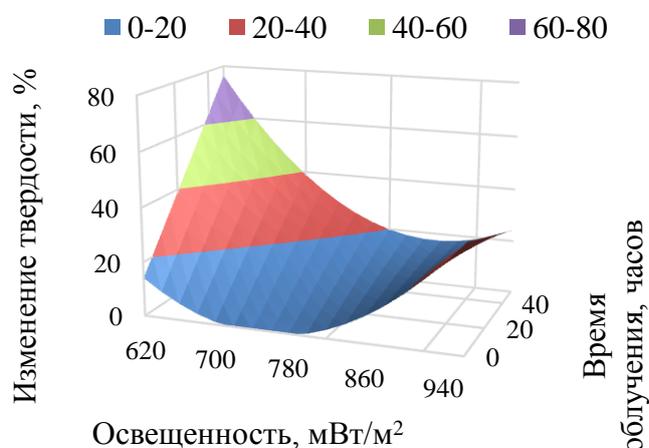


Рисунок 21 – Зависимость изменения показателя твердости по Бринеллю от времени и интенсивности облучения

Исследовано влияние скорости сдвига вязкого течения на сдвиговую вязкость смесей полиэтилена высокой плотности с древесной мукой (ДМ), измельченной макулатурой (МГ) и денежной массой (МД), шлифовальной пылью березовой фанеры (ШП_{фр}) и древесных плит (ШП_{дп}). Найденные закономерности позволяют корректировать температурные режимы экструзии экокомпозитов с полимерной фазой ПЭВП.

Показана возможность получения горячим прессованием изделий из экокомпозитов с полимерными фазами первичных и вторичных полиолефинов с лигноцеллюлозными наполнителями.

Получены с вероятностью не менее 0,9 и проанализированы экспериментально-статистические зависимости некоторых физико-механических свойств и степени биоразложения в активированном грунте экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена и полипропилена от состава их компонентов. Полученные адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния содержания в экокомпозитах с полимерными фазами полиэтилена и полипропилена наполнителей и добавок специального назначения позволяют решать задачи выбора оптимальных рецептур экокомпозитов для производства горячим прессованием изделий, обладающих требуемыми наборами значений свойств композитов.

Показана возможность использования в качестве наполнителя для экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена и полипропилена некоторых промышленных лигноцеллюлозных отходов.

В **пятой главе** приведен анализ результатов исследований по изучению свойств экокомпозитов с полимерной фазой первичного и вторичного поливинилхлорида (ПВХ). Методом горячего прессования были получены образцы с органическими (мука хвойных пород древесины, опил хвойных пород древесины и бука, шлифовальная древесная пыль березовой фанеры и древесностружечных плит, крафт-лигнин, микрокристаллическая целлюлоза, отходы производства флизелиновых обоев и линолеума, компоненты фитомассы овса, конопля, подсолнечника, луговых трав, листьев кустарников и деревьев), минеральным (оксид кремния) наполнителями и специальными добавками (пластификаторы, лубриканты, антисептик «Ултан»).

Для оценки динамики биоразложения экокомпозитов с полимерными фазами ПВХ и различными лигноцеллюлозными наполнителями была получена серия образцов по следующей рецептуре: полимер – 100 мас. ч., дибутилфталат (пластификатор) – 11 мас. ч., наполнитель – 111 мас. ч.

Результаты измерений степени биоразложения в активированном грунте в течение 120 суток (рис. 22, 23) показали, по сравнению с полиэтиленом высокой плотности, более высокую степень биоразложения первичного поливинилхлорида (марки СИ-67) и вторичного поливинилхлорида (отходы эксплуатации потолочных панелей), которые соответственно составили 0,1, 0,6 и 2,0 мас. %. Пластификация первичного поливинилхлорида с помощью дибутилфталата при массовом соотношении полимер-пластификатор 9:1 увеличила этот показатель в три раза.

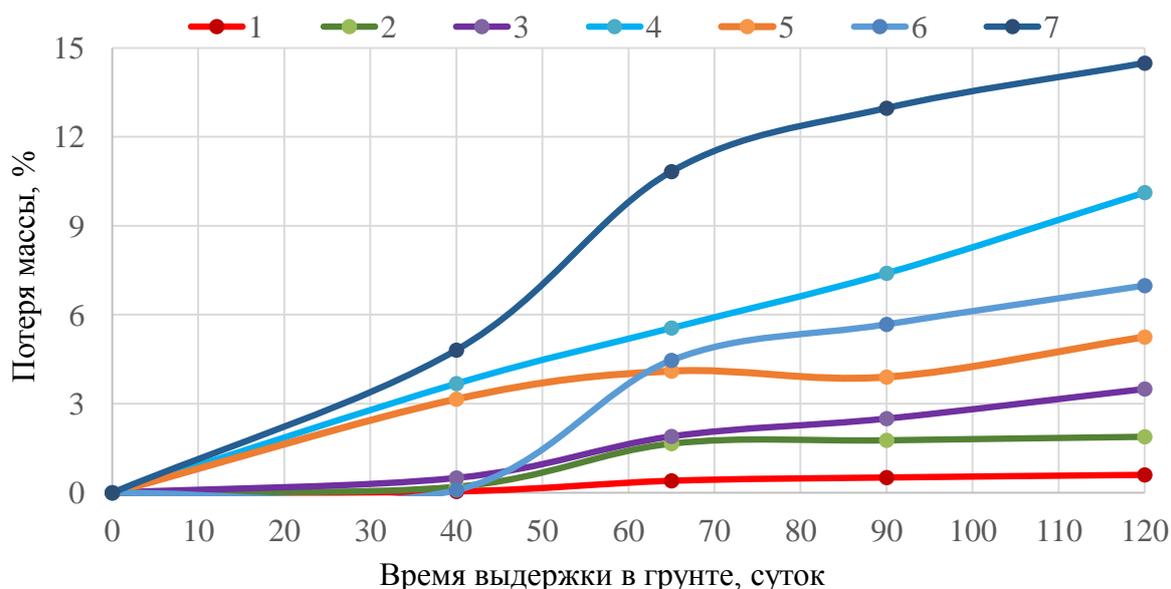


Рисунок 22 – Динамика биоразложения образцов поливинилхлорида (образец 1), пластифицированного поливинилхлорида (образец 2) и композитов на его основе со следующими наполнителями: 3 – древесная мука марки 180; 4 – шелуха овса; 5 – опилки бука; 6 – сено луговых трав; 7 – фитомасса опавших листьев

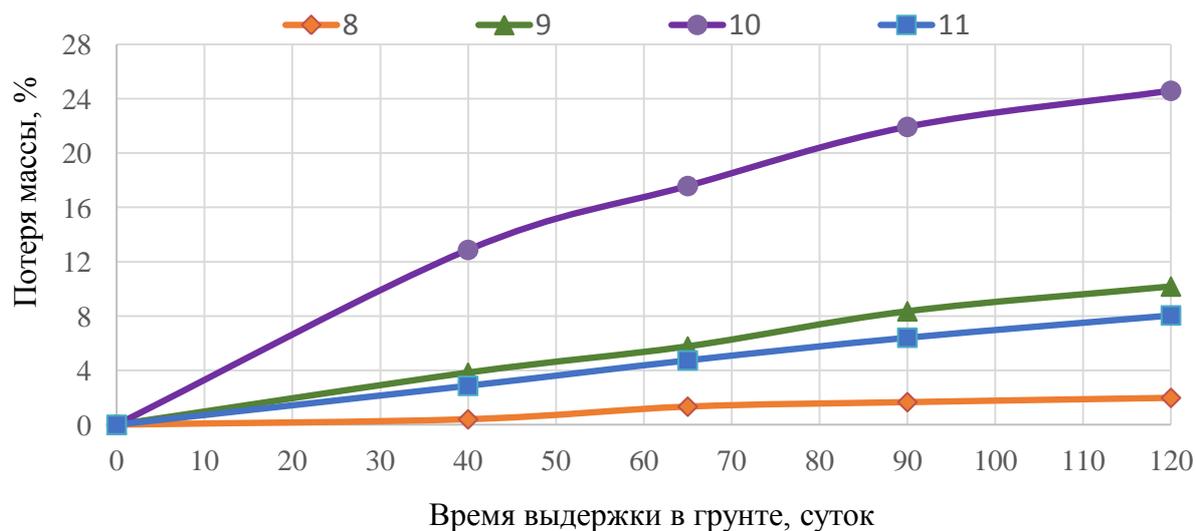


Рисунок 23 – Динамика биоразложения образцов вторичного поливинилхлорида (образец 8) и композитов на его основе со следующими наполнителями: 9 – древесная мука марки 180; 10 – шелуха овса; 11 – опилки бука

Для исследованного поливинилхлорида (ПВХ), также как и для полиолефинов, характерен значительный рост показателя потери массы после выдержки в активированном грунте, связанный с введением лигноцеллюлозного наполнителя. Наибольшее биоразложение в активированном грунте характерно для ПКМ на основе первичного поливинилхлорида с наполнителями недревесного происхождения – шелухой овса (рис. 24) и измельченным сеном луговых трав (ИСЛТ). Потеря массы образцов экокомпозитов с полимерной фазой первичного ПВХ при выдержке в течение 120 суток с данными наполнителями составляет соответственно 10,1 и 14,5 мас. %. Причиной высокой степени биоразложения данных материалов является очень высокое содержание в наполнителях гемицеллюлоз (бо-

лее 40 мас. % в шелухе овса), относительно высокое содержание целлюлозы и относительно низкое содержание лигнина (14,3 мас. % в ИСЛТ). Композиционный материал с полимерной фазой поливинилхлорида и измельченной фитомассой опавших листьев характеризуется значительно меньшими значениями показателя потери массы при выдержке в активированном грунте, что вызвано более высоким содержанием лигнина в наполнителе (35,2 мас. %).



а

б

Рисунок 24 – Микрофотографии образцов композитов с полимерной фазой вторичного поливинилхлорида и 50 мас. % измельченной шелухи овса при увеличении 100х: а – до выдержки в грунте; б – после 120 суток выдержки в грунте

Чтобы установить закономерности влияния химического строения и содержания пластификатора на свойства композитов с полимерной фазой ПВХ были использованы следующие пластификаторы: диметилфталат (ДМФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилтерефталат (ДОТФ), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ). Была получена серия образцов следующего состава: поливинилхлорид – 100 мас. ч., наполнитель (древесная мука) – 100 мас. ч., лубрикант – 3 мас. ч. Содержание пластификатора варьировалось от 0 до 40 мас. ч.

В результате эксперимента установлено, что с увеличением содержания пластификатора до 20 мас. ч. возрастают показатели пластичности, ударной вязкости (рис. 25), водопоглощения за сутки и за 30 суток (рис. 26), уменьшаются плотность, твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии и прочность при изгибе (рис. 27).

Крайними членами ряда влияния пластификаторов на свойства композитов с полимерной фазой ПВХ являются ДБФ и ДМФ. Наибольшие значения ударной вязкости и водопоглощения демонстрируют образцы с ДБФ, а наименьшие – с ДМФ. Эти вещества находятся в противоположных концах ряда влияния пластификаторов на потерю массы образцов при выдержке в грунте в течение 120 суток (рис. 28).

Возможно, что одна из причин эффекта влияния ДБФ и ДМФ на водопоглощение и потерю массы композитов при выдержке в грунте связана с их способностью миграции из композита в воду и грунт. При выдержке композитов в активированном грунте 120 суток вид пластификатора и его содержание оказывают заметное влияние на изменение их физико-механических свойств. Если у композита без пластификаторов ударная вязкость снижается на 82,2 %, а прочность при изгибе – на 52,8 %, то у композитов с пластификаторами проявляются другие тенденции с различными лидерами для каждого свойства.

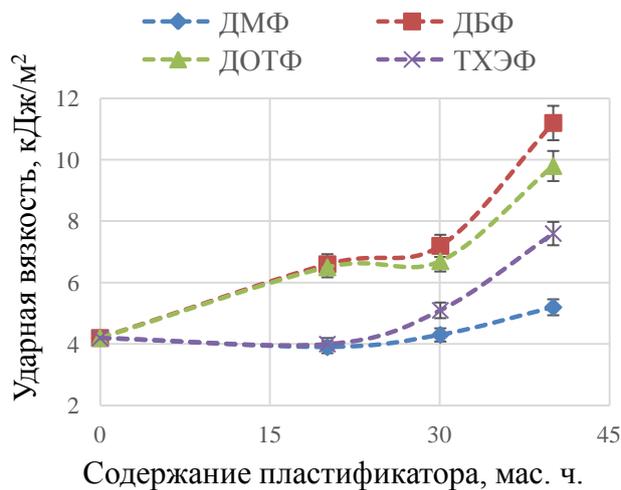


Рисунок 25 – Зависимость ударной вязкости от содержания пластификатора

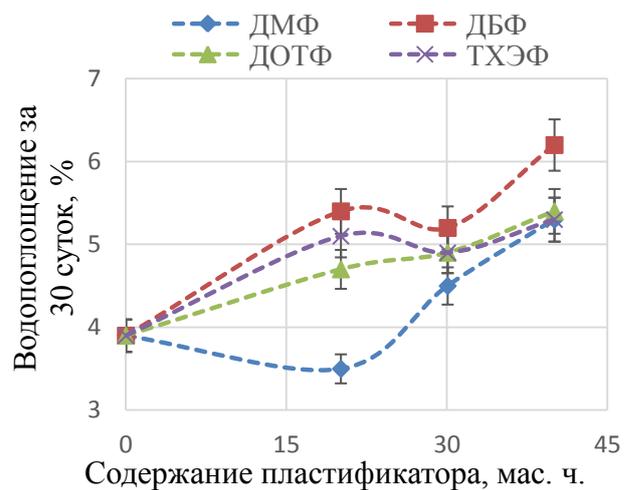


Рисунок 26 – Зависимость водопоглощения за 30 суток от содержания пластификатора

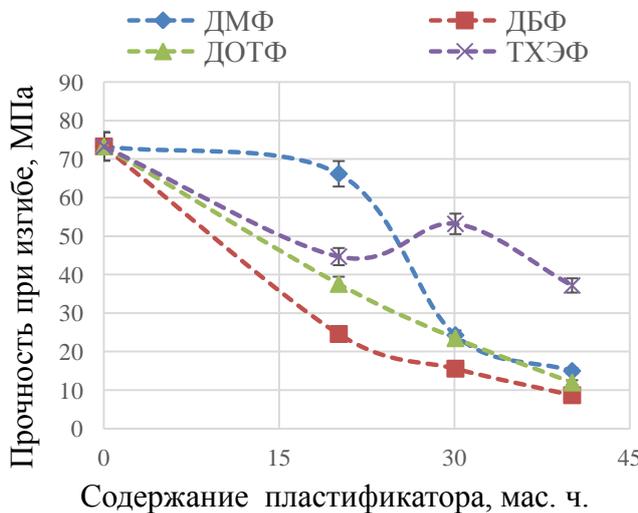


Рисунок 27 – Зависимость прочности при изгибе от содержания пластификатора

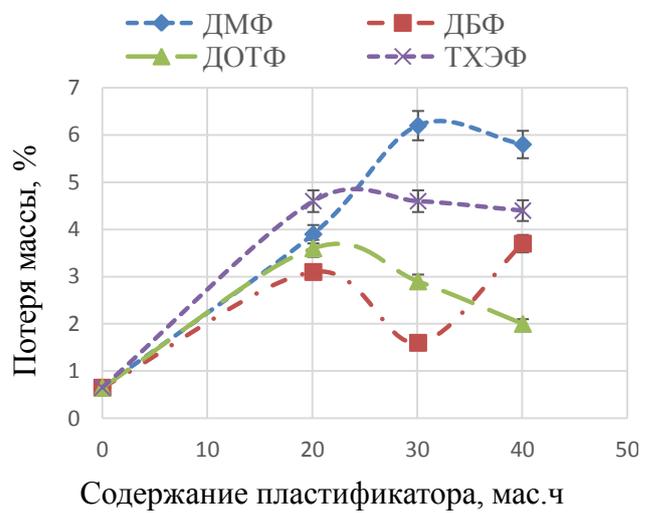


Рисунок 28 – Зависимость потери массы образцами после 120 суток выдержки в грунте от содержания пластификатора

Для композиционных материалов с полимерной фазой вторичного ПВХ в целом характерны сходные тенденции. Однако вследствие использования в качестве полимерной матрицы композита предварительно подвергавшегося эксплуатации поливинилхлорида процессы старения и деструкции композитов идут значительно легче и быстрее. Так, показатель потери массы после 120 суток выдержки в активированном грунте для композита с полимерной фазой вторичного ПВХ и 50 мас. % измельченного сена луговых трав достигает 24,6 мас. %, что является максимумом среди всех рассмотренных композитов.

Анализ полученных экспериментально-статистических моделей с вероятностью не менее 0,90 показал, что на свойства экокомпозитов с древесной мукой и полимерной фазой первичного и вторичного ПВХ (отходов потолочных панелей и кабельной изоляции) влияние оказывает содержание не только пластификатора (ДБФ), но и лубриканта (полиэтиленовый воск марки 200). Влияние ДБФ на большинство физико-механических свойств ПКМ (за исклю-

чением плотности и ударной вязкости) в рассматриваемых интервалах проявляется более выражено по сравнению с влиянием полиэтиленового воска. Композиты с полимерной фазой первичного ПВХ марки СИ-67 и древесной мукой демонстрируют высокий уровень физико-механических свойств и превосходят аналоги на основе полиолефинов по большинству свойств. Недостатками композитов на основе ПВХ являются большее водопоглощение, большая плотность и низкая термостабильность. К преимуществам данного типа композитов относится возможность регулирования свойств материала с помощью изменения содержания и типа пластификатора.

По большинству физико-механических свойств композиты с полимерной фазой вторичного ПВХ и древесной мукой уступают аналогам с первичным поливинилхлоридом. С ростом содержания пластификатора наблюдается падение важнейшего для профильно-погонажных изделий показателя – прочности при изгибе, однако при этом технологические свойства материала улучшаются. Низкая твердость и жесткость изучаемых композитов не позволяют отнести их к пластмассам конструкционного назначения. Однако благодаря низкой стоимости и возможности переработки методом каландрования такой композит может быть рекомендован для производства рулонных покрытий либо изоляционных материалов.

Использование отходов эксплуатации потолочных панелей в качестве частичной замены первичного ПВХ в целом негативно сказывается на физико-механических свойствах композитов. По сравнению с образцами с полимерной фазой первичного ПВХ снижаются такие характеристики, как твердость, жесткость, прочность при изгибе, повышается водопоглощение (рис. 29). При этом композиты, полученные на основе смесей первичного ПВХ СИ-67 и отходов потолочных панелей, по ключевым физико-механическим свойствам практически не уступают композитам на основе первичных полиолефинов. По сравнению с ПКМ на основе первичного ПВХ рассмотренные композиты являются более упругими и ударопрочными (рис. 30).

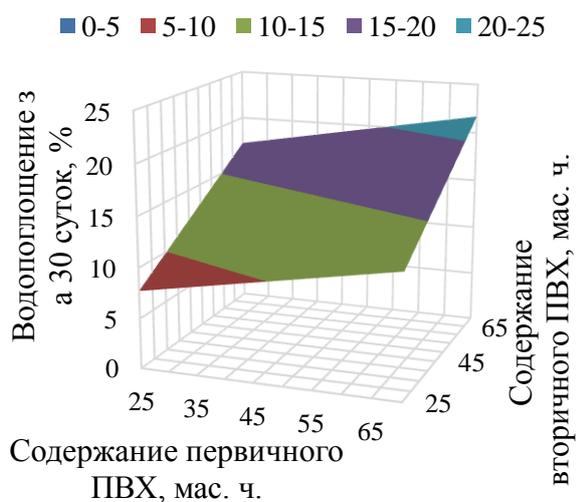


Рисунок 29 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания первичного ПВХ и отходов эксплуатации потолочных панелей

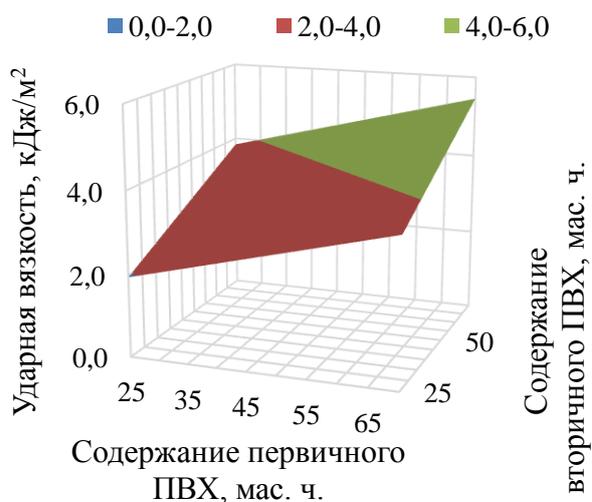


Рисунок 30 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания первичного ПВХ и отходов эксплуатации потолочных панелей

Использование ранее пластифицированного вторичного ПВХ позволяет уменьшить расход пластификатора. В отличие от материалов с полимерными фазами, полностью состоящими из вторичного ПВХ, рассмотренные композиты могут быть использованы в качестве сырья для производства профильно-погонажных изделий.

Зависимости влияния содержания первичного ПВХ и отходов эксплуатации кабельной изоляции на свойства ПКМ в целом демонстрируют схожие тенденции с зависимостями, установленными для композита с полимерной фазой первичного ПВХ и отходов эксплуатации потолочных панелей.

Для оценки влияния на свойства экоккомполитов с полимерной фазой ПВХ содержания лигнина и целлюлозы в наполнителях были получены и проанализированы свойства композитов с полимерной фазой первичного ПВХ, наполненного крафт-лигнином (КЛ) и микрокристаллической целлюлозой (МКЦ), с добавками пластификатора (ДБФ) и лубриканта (ПВ-200). Введение в состав наполнителей микрокристаллической целлюлозы приводит к значительному улучшению физико-механических свойств экоккомполитов (рис. 31, 32).

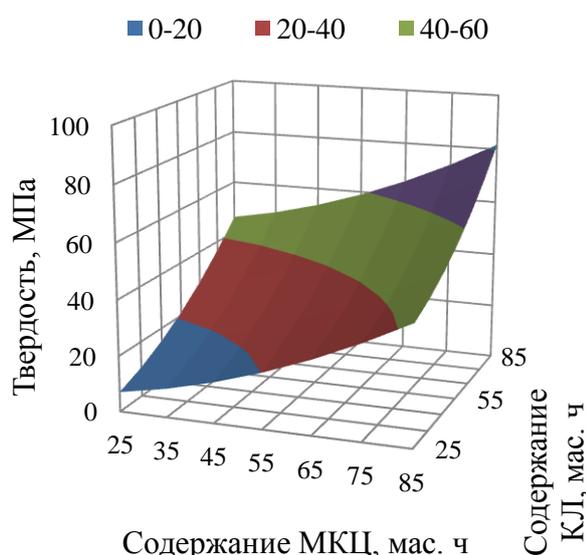


Рисунок 31 – Зависимость твердости по Бринеллю композитов от содержания крафт-лигнина (КЛ) и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ)

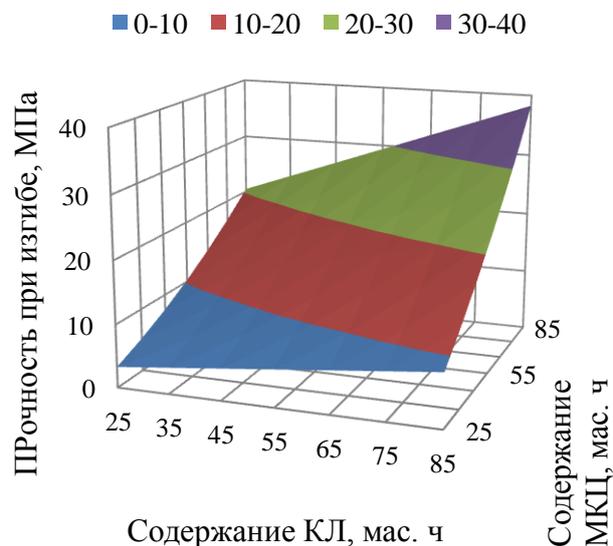


Рисунок 32 – Зависимость прочности при изгибе от содержания крафт-лигнина (КЛ) и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ)

Установлено, что с вероятностью не менее 0,9 изменение содержания крафт-лигнина в ПКМ, несмотря на его бактерицидные свойства, практически не оказывает влияния на способность композитов с поливинилхлоридной полимерной фазой к биоразложению в грунте. Для получения композиционных материалов с высокой скоростью биоразложения в грунте перспективным является применение наполнителей с высоким содержанием целлюлозы (рис. 33а).

Чтобы установить закономерности влияния химического состава лигно-целлюлозных наполнителей на физико-механические свойства композитов с полимерными фазами ПВХ, была получена серия образцов с наполнителями растительного происхождения, различающимися по содержанию лигнина

и целлюлозы (древесная мука, опил бука, шлифовальная пыль фанеры и древесностружечных плит, мука шелухи овса, костра конопли). Установлено, что содержание лигнина в наполнителе не оказывает значимого влияния на показатель потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток. В то же время увеличение содержания целлюлозы негативно сказывается на способности материала к биоразложению (рис. 33б). Эта зависимость противоречит зависимости, найденной для композитов с полимерной фазой ПВХ и наполнителями, полученными смешением крафт-лигнина и микроцеллюлозы.

Очевидно, что в биоразложение ПКМ вносит вклад не только содержание лигнина и целлюлозы, но также содержание гемицеллюлоз и экстрактивных веществ. При этом вклад гемицеллюлоз в биodeградацию ПКМ с лигноцеллюлозными наполнителями более значителен по сравнению с лигнином и целлюлозой. Поэтому увеличение содержания целлюлозы в наполнителе, означающее снижение содержания гемицеллюлоз, приводит к падению показателя потери массы после выдержки в грунте. Высоким содержанием гемицеллюлоз и экстрактивных веществ объясняется высокая скорость биodeградации ПКМ с наполнителями недревесного происхождения, в частности мукой шелухи овса и измельченным сеном луговых трав. Найденные закономерности влияния компонентного состава лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические свойства композитов являются теоретической базой для выбора наполнителя ПКМ для конкретной области применения.

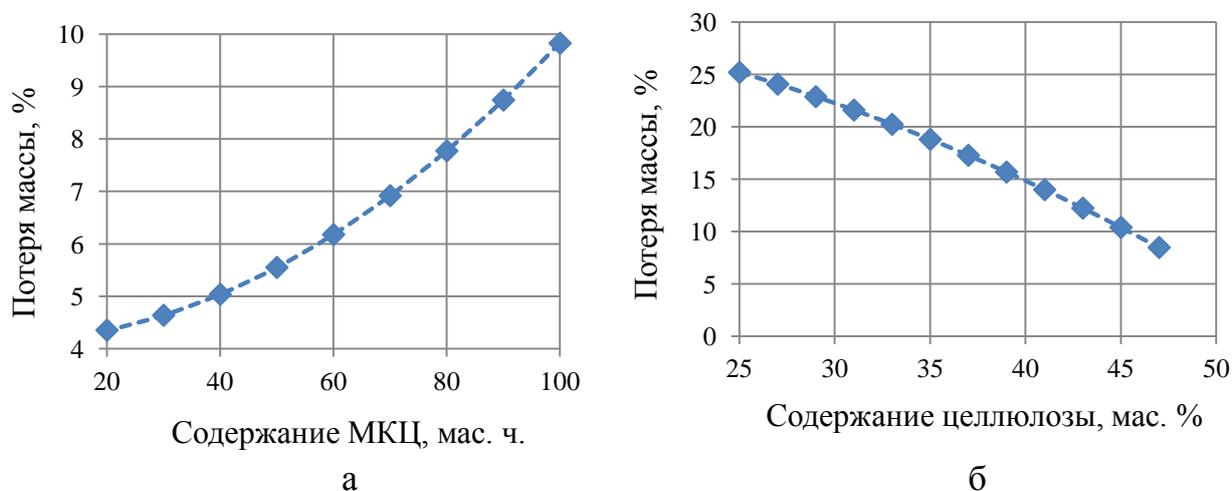


Рисунок 33 – Зависимость потери массы образцов композитов после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток от содержания: а – микрокристаллической целлюлозы в композите; б – целлюлозы в наполнителе

Чтобы оценить возможность использования отходов эксплуатации, содержащих в своем составе ПВХ и целлюлозу, были проведены исследования свойств экоккомполитов с полимерной фазой первичного ПВХ и отходами производства флизелиновых обоев (ОПФО) с добавками пластификатора ДБФ и лубриканта стеариновой кислоты (СК). Установлено, что композиты с полимерной фазой ПВХ и флизелиновыми волокнами обладают большими упругими свойствами, прочностью при изгибе и ударной вязкостью по сравнению с эталонами с древесной мукой и меньшими твердостью и жесткостью, что связано с химическим

сродством полимерной фазы и наполнителя, присутствием в наполнителе целлюлозных волокон и отсутствием лигнина. Использование лубриканта может частично компенсировать падение жесткости и твердости (рис. 33) композитов с ОПФО.

Композиты с ОПФО демонстрируют высокие показатели физико-механические свойств. Они уступают эталонам с древесной мукой по твердости и жесткости, являясь при этом более плотными. В тоже время они превосходят эталоны по упругости, прочности при изгибе, ударной вязкости (рис.34) и имеют меньшее водопоглощение при длительной выдержке в воде. Совместное использование древесной муки и ОПФО в качестве наполнителя позволяет повысить жесткость, твердость, ударную вязкость, прочность при изгибе и водостойкость ПКМ по сравнению с образцами, содержащими только один наполнитель. Совместное использование древесной муки и ОПФО в качестве наполнителя для композитов с полимерной фазой ПВХ представляется эффективным способом утилизации ОПФО и может быть рекомендовано к опытно-промышленной апробации на базе производств профильно-погонажных изделий из ПКМ.

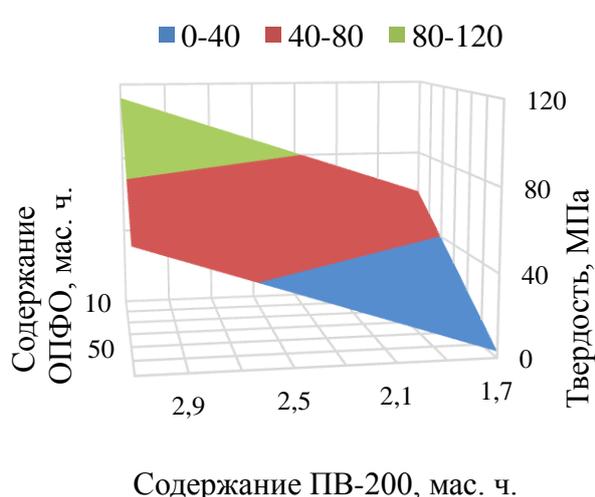


Рисунок 34 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев и содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200

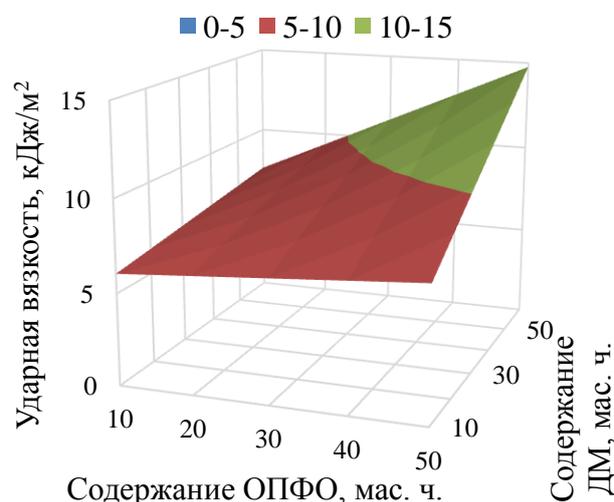


Рисунок 35 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев и содержания древесной муки

Экспериментально доказано, что экокомпозиты с полимерной фазой первичного ПВХ высоконаполненные измельченными отходами производства линолеума не уступают по физико-механическим свойствам образцам композитов на основе ПВХ и древесной муки с аналогичными степенями наполнения и значительно превосходят ПКМ на основе первичных полиолефинов и древесной муки. Использование отходов производства линолеума как замену древесной муки в качестве наполнителя для ПКМ с полимерной фазой ПВХ представляется эффективным способом утилизации данного вида отходов.

Для оценки возможности повышения биостойкости экокомпозитов с полимерной фазой первичного ПВХ было изучено влияние содержания в них антисептика «Ултан». В качестве наполнителя использовали древесную муку,

пропитанную антисептиком «Ултан», пластификатор ДБФ, лубрикант ПВ-200. С ростом содержания антисептика от 0,0 до 12,3 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ наблюдалось прямо пропорциональное снижение показателя потери массы после выдержки композита в активированном грунте в течение 120 суток. Потеря массы за 120 суток выдержки для образца с немодифицированным наполнителем составила 1,8 мас. %. Для образцов ПКМ с добавкой «Ултана» – не более 0,3 %. Установлено, что использование препарата «Ултан» для модификации древесной муки в количестве не более 2 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ является наиболее эффективным способом повышения биостойкости композитов.

Показана возможность получения горячим прессованием изделий из экокомпозитов с полимерными фазами первичного и вторичного поливинилхлорида с органическими (лигнин- и целлюлозосодержащими) и минеральным (оксид кремния) наполнителями и специальными добавками (пластификаторы, лубриканты, антисептик «Ултан»).

Получены с вероятностью не менее 0,9 и проанализированы экспериментально-статистические зависимости некоторых физико-механических свойств и степени биоразложения в активированном грунте экокомпозитов с полимерной фазой ПВХ от состава их компонентов. Полученные адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния содержания в экокомпозитах с полимерными фазами поливинилхлорида наполнителей и добавок специального назначения позволяют решать задачи выбора оптимальных рецептур экокомпозитов для производства горячим прессованием изделий, обладающих требуемыми наборами значений свойств композитов.

Показана возможность использования в качестве наполнителя для экокомпозитов с полимерной фазой ПВХ некоторых промышленных лигноцеллюлозных отходов и отходов производства флизелиновых обоев и линолеума.

Предложены рекомендации по разработке технологий получения изделий с необходимой степенью биоразложения в грунте и физико-механическими свойствами из экокомпозитов с полимерной фазой поливинилхлорида с использованием некоторых промышленных отходов и отходов потребления.

Результаты проведенных исследований показали, что рассмотренные факторы оказывают влияние различного характера на свойства экокомпозитов. Получение изделий с необходимым комплексом свойств из экокомпозитов с полимерными фазами первичных и вторичных синтетических полимеров и лигноцеллюлозными наполнителями различного происхождения требует решения оптимизационных задач по нахождению оптимальных рецептур компонентов и технологических параметров.

В шестой главе предложена технология получения изделий из эко- и биокомпозитов с полимерными фазами производных целлюлозы и синтетических термопластических полимеров и лигноцеллюлозными наполнителями.

Для поиска оптимальных технологических параметров получения методом горячего прессования изделий из экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и шлифовальной пылью березовой фанеры был

составлен и реализован план эксперимента Плэккетта-Бермана с двукратным повторением опытов со следующими входными факторами (Z_i):

Z_1 – содержание шлифовальной пыли березовой фанеры (наполнитель), мас. ч.;

Z_2 – содержание металена F-1108 (компатибилизатор), мас. ч.;

Z_3 – температура горячего прессования, °С;

Z_4 – давление при горячем прессовании, МПа;

Z_5 – давление при холодном прессовании, МПа;

Z_6 – продолжительность горячего прессования, мин;

Z_7 – продолжительность холодного прессования, мин.

По настоящему плану была получена серия образцов плит, для которых были определены показатели следующих свойств: плотность, твердость по Бринеллю, пластичность, модуль упругости при сжатии, прочность при изгибе, ударная вязкость, водопоглощение за сутки и за 30 суток.

По результатам анализа были получены уравнения регрессии, описывающие влияние входных факторов на свойства полученных образцов, с доверительной вероятностью $P \geq 0,90$ и коэффициентом детерминации $R^2 \geq 0,91$.

Для предполагаемого производства методом горячего прессования по полученным уравнениям регрессии симплексным методом была найдена оптимальная рецептура для следующей модели оптимизационной задачи.

Целевая функция (прочность при изгибе, Y_5) → максимальное значение.

Ограничения:

– твердость по Бринеллю (Y_2) – не менее 50 МПа;

– ударная вязкость (Y_6) – не менее 10 кДж/м²;

– водопоглощение за 30 суток (Y_7) – не более 10 мас. %.

Граничные условия:

– содержание наполнителя (Z_1) – не менее 50 мас. ч.;

– содержание компатибилизатора (Z_2) – не более 4 мас. ч.

– температура горячего прессования (Z_3) – в диапазоне 175–185 °С;

– давление при горячем прессовании (Z_4) – в диапазоне 15–30 МПа;

– давление при холодном прессовании (Z_5) – в диапазоне 9,4–12,6 МПа;

– продолжительность горячего прессования (Z_6) – не менее 10 мин.;

– продолжительность холодного прессования (Z_7) – не менее 5 мин.

В результате расчетов в программе MS Excel были предложены для экспериментальной проверки следующие оптимальные технологические параметры получения плит методом горячего прессования:

– содержание шлифовальной пыли березы (Z_1) – 67,1 мас. ч.;

– содержание Металена F-1108 (Z_2) – 0,0 мас. ч.;

– температура горячего прессования (Z_3) – 185 °С;

– давление при горячем прессовании (Z_4) – 15 МПа;

– давление при холодном прессовании (Z_5) – 9,9 МПа.

– продолжительность горячего прессования (Z_6) – 10 мин.;

– продолжительность холодного прессования (Z_7) – 5 мин.

Для большинства свойств расчетные значения показателей не отклоняются от фактического результата более чем на 10 %, что свидетельствует о высо-

кой точности разработанной математической модели. Исключениями являются показатели ударной вязкости и водопоглощения за сутки. Для них расхождение расчетного и фактического значений составляет 31,4 и 28,6 % соответственно.

Для поиска оптимальных технологических параметров получения методом горячего прессования плит из экокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида и шлифовальной пылью березовой фанеры был составлен и реализован план эксперимента Плэккетта-Бермана с двукратным повторением опытов со следующими входными факторами (Z_i).

Z_1 – содержание шлифовальной пыли березовой фанеры, мас. ч.;

Z_2 – температура горячего прессования, °С;

Z_3 – давление при горячем прессовании, МПа;

Z_4 – давление при холодном прессовании, МПа;

Z_5 – продолжительность горячего прессования, мин.;

Z_6 – продолжительность холодного прессования, мин.

По настоящему плану была получена серия образцов плит, для которых были определены показатели следующих свойств: плотность, твердость по Бринеллю, пластичность, модуль упругости при сжатии, прочность при изгибе, ударная вязкость, водопоглощение за сутки и за 30 суток.

По результатам регрессионного анализа получены уравнения регрессии, описывающие влияния входных факторов на свойства полученных образцов, с доверительной вероятностью $P \geq 0,90$ с коэффициентом детерминации $R^2 \geq 0,88$.

Для предполагаемого производства методом горячего прессования по полученным уравнениям регрессии симплексным методом была найдена оптимальная рецептура для следующей модели оптимизационной задачи.

Целевая функция (ударная вязкость, Y_6) → максимальное значение.

Ограничения:

– твердость по Бринеллю (Y_2) – не менее 50 МПа;

– прочность при изгибе (Y_5) – не менее 40 МПа;

– водопоглощение за сутки (Y_7) – не более 2 мас. %;

– водопоглощение за 30 суток (Y_8) – не более 10 мас. %.

Граничные условия:

– содержание наполнителя (Z_1) – не менее 50 мас. ч.;

– температура горячего прессования (Z_2) – в диапазоне 170–180 °С;

– давление при горячем прессовании (Z_3) – в диапазоне 5–30 МПа;

– давление при холодном прессовании (Z_4) – в диапазоне 9,4–12,6 МПа;

– продолжительность горячего прессования (Z_5) – не менее 10 мин.;

– продолжительность холодного прессования (Z_6) – не менее 5 мин.

В результате расчетов в программе MS Excel были предложены для экспериментальной проверки следующие оптимальные технологические параметры получения плит методом горячего прессования:

– содержание шлифовальной пыли березы (Z_1) – 51,0 мас. ч.;

– температура горячего прессования (Z_2) – 180 °С;

– давление при горячем прессовании (Z_3) – 19,5 МПа;

– давление при холодном прессовании (Z_4) – 9,6 МПа;

- продолжительность горячего прессования (Z_5) – 10 мин.;
- продолжительность холодного прессования (Z_6) – 5 мин.

Для большинства физико-механических свойств расчетные значения показателей не отклоняются от фактического результата более чем 10 %, что свидетельствует о высокой точности разработанных математических моделей. Исключением является показатель прочности при изгибе, для которого расхождение расчетного и фактического значений составляет 10,2 %.

Для поиска оптимальных технологических параметров получения методом горячего прессования плит из композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной мукой был составлен и реализован план эксперимента Плэккетта-Бермана с двукратным повторением опытов со следующими входными факторами (Z_i):

- Z_1 – содержание древесной муки, мас. ч.;
- Z_2 – температура горячего прессования, °С;
- Z_3 – давление при горячем прессовании, МПа;
- Z_4 – давление при холодном прессовании, МПа;
- Z_5 – продолжительность горячего прессования, мин.;
- Z_6 – продолжительность холодного прессования, мин.

Полимерным связующим был триацетат целлюлозы со степенью этерификации 2,41, пластифицированный триацетином и трибутилфосфатом. Массовое соотношение между ацетатом целлюлозы, триацетином и трифенилфосфатом оставалось постоянным для всех опытов и составляло 10:4:1. Содержание в образцах лубриканта (стеарата кальция) составляло 1,5 мас. %.

По настоящему плану была получена серия образцов плит, для которых были определены показатели следующих свойств: плотность, твердость по Бринеллю, пластичность, модуль упругости при сжатии, прочность при изгибе, ударная вязкость, водопоглощение за сутки и за 30 суток.

По результатам регрессионного анализа были получены уравнения регрессии, описывающие влияние входных факторов на свойства композитов, с доверительной вероятностью $P \geq 0,90$ и коэффициентом детерминации $R^2 \geq 0,79$.

Для предполагаемого производства методом горячего прессования по полученным уравнениям регрессии была найдена оптимальная рецептура для следующей математической модели оптимизационной задачи.

Целевая функция (прочность при изгибе, Y_5) → максимальное значение.

Ограничения:

- твердость по Бринеллю (Y_2) – не менее 60 МПа;
- ударная вязкость (Y_6) – не менее 5 кДж/м²;
- водопоглощение за сутки (Y_7) – не более 5 мас. %;
- потеря массы после выдержки в грунте в течение 30 суток (Y_9), % – не менее 2 мас. %.

Граничные условия:

- содержание древесной муки (Z_1) – не менее 50 мас. ч.;
- температура горячего прессования (Z_2) – в диапазоне 180–190 °С;
- давление при горячем прессовании (Z_3) – в диапазоне 15–30 МПа;

- давление при холодном прессовании (Z_4) – в диапазоне 9,4–12,6 МПа;
- продолжительность горячего прессования (Z_5) – не менее 10 мин.;
- продолжительность холодного прессования (Z_6) – не менее 5 мин.

В результате расчетов в программе MS Excel были предложены для экспериментальной проверки следующие оптимальные технологические параметры получения плит методом горячего прессования:

- содержание древесной муки (Z_1) – 50,0 мас. ч.;
- температура горячего прессования (Z_2) – 190 °С;
- давление при горячем прессовании (Z_3) – 28,5 МПа;
- давление при холодном прессовании (Z_4) – 9,4 МПа;
- продолжительность горячего прессования (Z_5) – 10 мин.;
- продолжительность холодного прессования (Z_6) – 5 мин.

Для твердости по Бринеллю, прочности при изгибе, водопоглощения за сутки и за 30 суток расчетные значения показателей не отклоняются от фактического результата более 10 %, что свидетельствует о высокой точности разработанных математических моделей.

Для плотности, пластичности, модуля упругости при сжатии, ударной вязкости и потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 50 суток расхождение расчетных значений показателей фактического результата превышает 10 %, что свидетельствует о недостаточной точности разработанных математических моделей. Недостаточно высокое качество математических моделей данных свойств можно объяснить наличием нелинейных зависимостей между ними и входными факторами эксперимента.

Для активации смесей наполнителей, использованных в работе, применялись следующие методы: нагрев в открытой пресс-форме, нагрев в закрытой пресс-форме под давлением, кипячение смеси наполнителей в воде с последующей сушкой. В результате обработки наполнителей образовывались агломераты наполнителя, которые измельчались с помощью лабораторной аналитической мельницы непосредственно перед экструзией. Рецептуры исследованных

в работе композиционных материалов и условия активации наполнителей, входящих в их состав, представлены в таблице 1. Результаты испытаний физико-механических свойств композитов представлены на рисунках 36–38.

Таблица 1 – Рецептуры композитов и условия активации наполнителей

№	Содержание компонента, мас. ч.					Условия активации			
	ПВХ	ДМ-180	ПОК	ДФФ	Стеариновая кислота	Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, минут	Время кипячения, минут
1	100,0	50,0	50,0	8,5	3,2	Не подвергался модификации			
2	100,0	50,0	50,0	8,5	3,2	150	0,1	60	–
3	100,0	50,0	50,0	8,5	3,2	150	0,7	60	–
4	100,0	33,3	66,7	8,5	3,2	Не подвергался модификации			
5	100,0	33,3	66,7	8,5	3,2	–		60	

Все рассмотренные варианты активации древесно-минерального наполнителя приводят к значительному увеличению показателей плотности, твердости и жесткости (модуля упругости), что объясняется в первую очередь улучшением взаимодействия между частицами древесной муки и пудры оксида кремния в процессе уплотнения и образования компактного тела. Вываривание наполнителей в пресной воде приводит к потере древесной мукой части экстрактивных веществ и связанной влаги, за счет чего древесная часть наполнителя становится тверже и жестче. Кроме того, совместное кипячение пудры оксида кремния и древесной муки обеспечивает высокую диффузию, а выделяющиеся из древесины экстрактивные вещества – дополнительное склеивание частиц наполнителей

Вследствие лучшего межфазного взаимодействия частиц наполнителей, наблюдается рост показателя прочности при изгибе у образцов с наполнителями, подвергнутыми термомеханической активации. Наиболее эффективным методом активации показала себя выдержка при температуре 150 °С и давлении 0,7 МПа (опыт 3). Вываривание древесины приводит к снижению показателя ударной вязкости материала и незначительно влияет на прочность при изгибе.

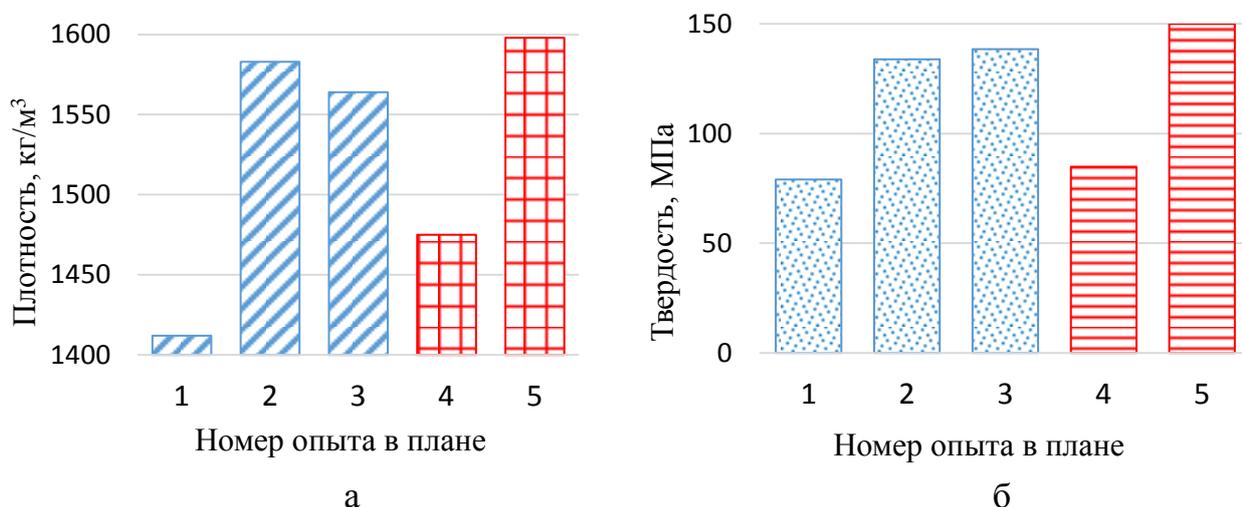


Рисунок 36 – Результаты определения: а – плотности; б – твердости по Бринеллю

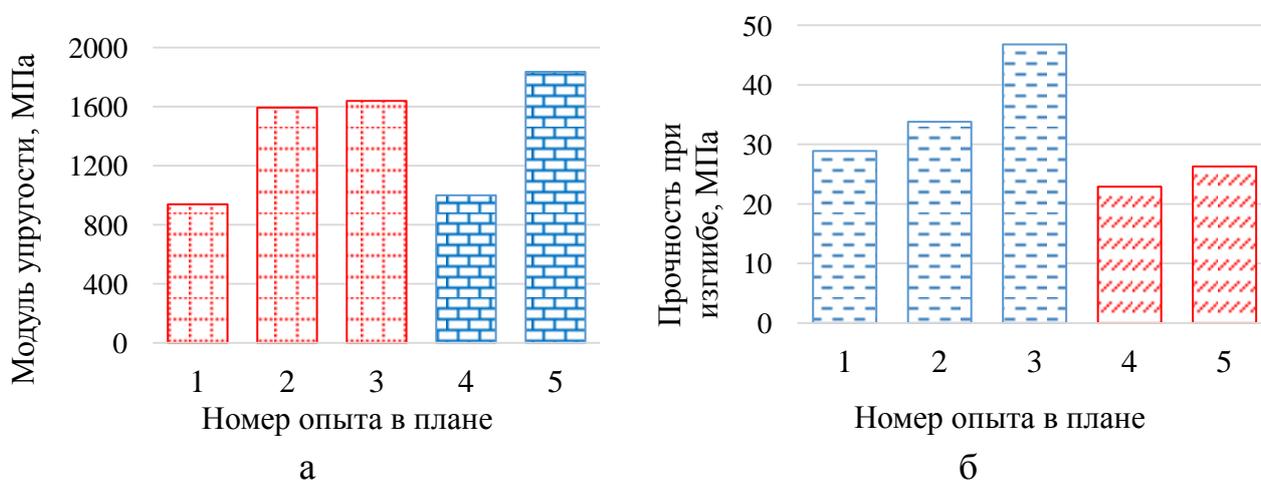


Рисунок 37 – Результаты определения: а – модуля упругости при сжатии; б – прочности при изгибе

Термомеханическая активация наполнителей увеличивает жесткость частиц древесины, но также повышает и хрупкость композиционного материала. При увеличении давления подпрессовки возрастающая адгезия частиц наполнителей ведет к росту ударной прочности материала. Варка древесины приводит к значительному снижению показателя ударной вязкости, что объясняется повышением жесткости древесных частиц, связанной с потерей части влаги и экстрактивных веществ, оказывающих пластифицирующее действие на древесину.

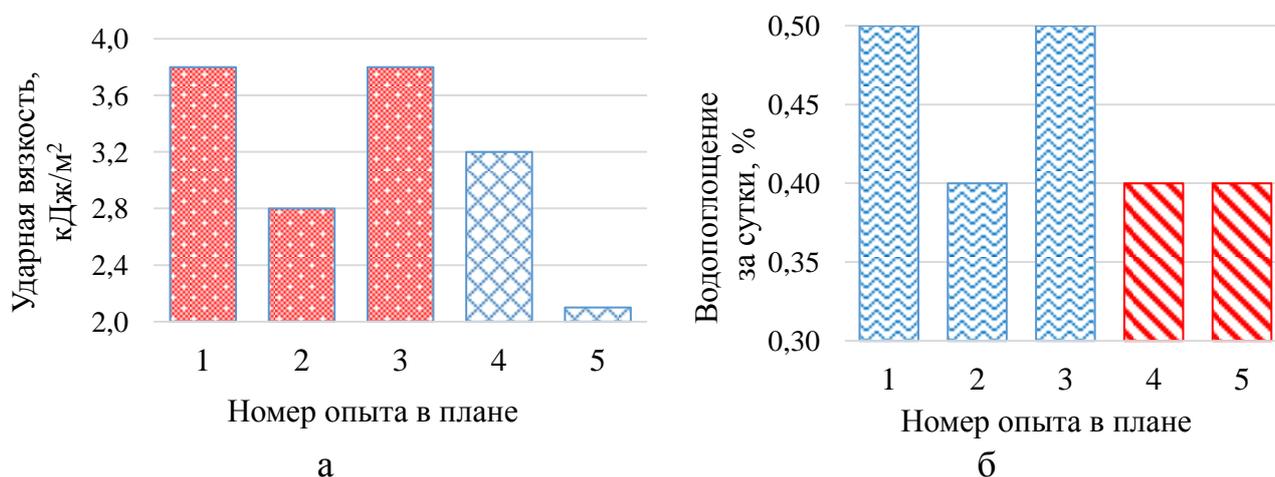


Рисунок 38 – Результаты определения: а – ударной вязкости; б – водопоглощения за сутки

Установлено, что, несмотря на значительное увеличение плотности материала, термомеханическая активация наполнителя практически не оказывает влияния на показатель водопоглощения за сутки. Предварительная подпрессовка наполнителя приводит к увеличению производительности процесса экструзии и может стать эффективной альтернативой стадии предварительной грануляции.

Предложен защищенный патентом способ совершенствования технологии получения экокомпозитов и биокомпозитов с лигноцеллюлозными наполнителями методом экструзии, предусматривающий после смешения и сушки компонентов проведение агломерации смеси с помощью пресса-гранулятора при температуре подаваемой в пресс-гранулятор смеси 75–90°C, влажности 1,0–5,0 мас. % и давлении 40–80 МПа. Отсутствие стадии предварительной агломерации древесно-полимерной смеси в одностадийных экструзионных линиях приводит к необходимости принудительной подачи смеси компонентов в бункер-дозатор экструдера, локальным перегревам смеси в процессе экструзии, снижению скорости процесса экструзии, а также падению физико-механических свойств.

Для предварительной подпрессовки наполнителя при получении изделий из био- и экокомпозитов предлагается использовать высокопроизводительные пресс-грануляторы, широко применяемые для получения древесных пеллет. Результат их использования – повышение производительности стадии экструзионного смешения компонентов материала и эксплуатационных характеристик изделий из био- и экокомпозитов. Введение дополнительной стадии пресс-

гранулирования в технологический процесс получения изделий из био- и экокомпозиатов предполагается непосредственно перед стадией экструзии (рис. 39).

Опытно-промышленная апробация усовершенствованного технологического процесса производства профильно-погонажных изделий из композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и древесной мукой была проведена на производственной линии ООО «Скринек» (г. Екатеринбург).

Для проведения опытно-промышленной оценки эффективности предварительного пресс-гранулирования получали композит следующего состава:

- полиэтилен высокой плотности (ПЭНД 273.83) – 27,0 мас. ч.;
- древесная мука марки 180 – 67,5 мас. ч.;
- полиэтиленовый воск ПВ-200 – 1,5 мас. ч.;
- краситель – 2,5 мас. ч.;
- компатибилизатор (метален F-1118) – 1,5 мас. ч.

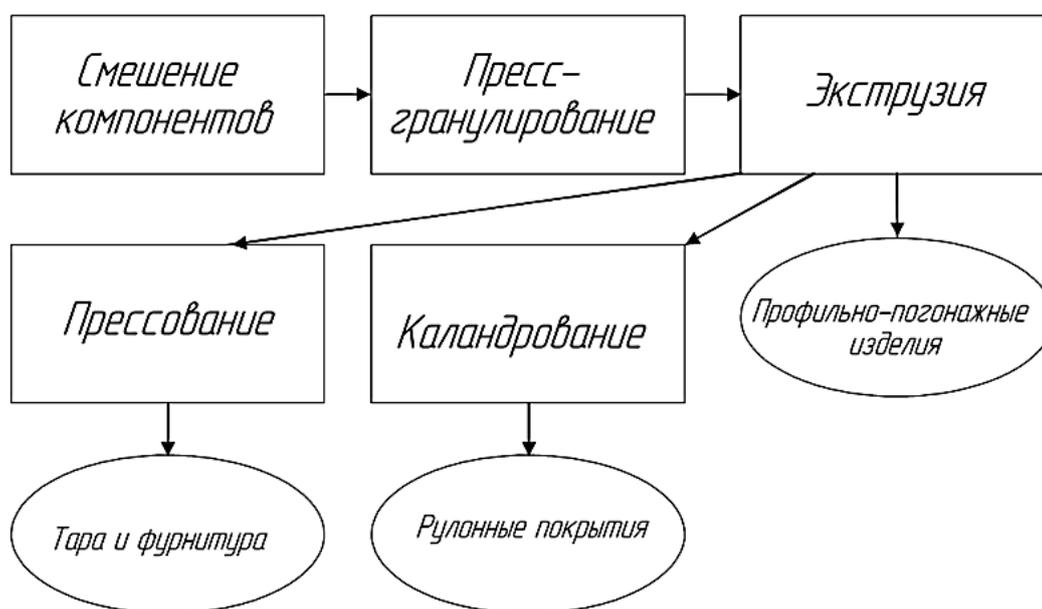


Рисунок 39 – Структурная схема процесса производства изделий из био- и экокомпозиатов

В результате проведения испытаний было получено три типа изделий из полимерного композиционного материала. Тип 1 – композит получен по одностадийной схеме: древесно-полимерная смесь не подвергалась предварительной грануляции либо предварительной подпрессовке. Тип 2 – композит получен по двухстадийной схеме: древесно-полимерная смесь предварительно гранулирована с помощью двухшнекового экструдера. Тип 3 – композит получен по двухстадийной схеме: древесно-полимерная смесь была предварительно подпрессована с помощью пресс-гранулятора. Результаты испытаний физико-механических свойств полученных композитов представлены в таблице 2.

У образцов композитов, полученных по предложенной технологии (тип 3), по сравнению с образцами, полученными по одностадийной схеме (тип 1) возрастают твердость и жесткость (модуль упругости при сжатии), а также прочность при изгибе – важнейшей эксплуатационная характеристика профильно-погонажных изделий. По показателям ударной вязкости и водопоглощения за сутки полученные по предлагаемой технологии образцы сопоставимы с прототипа-

ми. Увеличение плотности материалов, полученных по предлагаемому способу, по сравнению с композитами, полученными по традиционной схеме, подтверждает рост однородности структуры композитов вследствие улучшения распределения частиц наполнителя в полимерной фазе и снижения количества дефектов, вызванных перегревом материала в процессе экструзии. Введение в технологический процесс предварительного пеллетирования на 18 % увеличивает производительность его лимитирующей стадии – экструзии.

Таблица 2 – Результаты испытаний свойств образцов композитов

Показатель	Композит		
	Тип 1	Тип 2	Тип 3
Плотность, кг/м ³	1130	1193	1182
Твердость по Бринеллю, МПа	38,4	49,1	48,6
Модуль упругости при сжатии, МПа	416	572	560
Прочность при изгибе, МПа	22,4	25,6	25,2
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,2	4,8	5,1
Водопоглощение за сутки, %	0,6	0,5	0,4

По сравнению с изделиями, полученными по классической двух стадийной схеме (тип 2), образцы, полученные по усовершенствованной технологии (тип 3) имеют незначительно меньшую плотность, твердость, модуль упругости при сжатии, и прочность при изгибе, но большую ударную вязкость и водостойкость. В целом композиты, полученные с применением пресс-гранулятора, обладают комплексом физико-механических свойств, соответствующих уровню ПКМ, полученных по двухстадийной схеме.

Предложена технологическая схема получения изделий из био- и экокомпозитов с полимерными фазами природных и синтетических термопластичных полимеров и лигноцеллюлозными наполнителями методом экструзии и последующего горячего прессования, а также технологическая схема получения изоляционной мембраны методом каландрования из экокомпозита с полимерной фазой пластифицированного ПВХ и кострой конопли технической.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Доказана возможность получения горячим прессованием био- и экокомпозитов с использованием в качестве связующих производных целлюлозы, первичных и вторичных термопластичных синтетических полимеров (полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида), а в качестве наполнителей – лигноцеллюлозных древесных и растительных отходов и крупнотоннажных отходов производства и потребления продукции на основе термопластичных полимеров.

2. Установлены следующие закономерности влияния состава на свойства био- и экокомпозитов:

– наибольшую способность к биоразложению в грунте демонстрируют образцы композитов с полимерными фазами карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы. Так, потеря массы для образца, содержащего 100 мас. ч. КМЦ, 30 мас. ч. ЭЦ, и 110 мас. ч. древесной муки, составила 34,4 % после 30 суток выдержки в активированном грунте;

– повышение степени ацетилирования АЦ в полимерной фазе биокомпози- тов приводит к росту водопоглощения и степени биоразложения, что объяс- няется стерическим эффектом ацетильных групп, затрудняющим эстеразам и гликозидазам доступ к сложноэфирным и гликозидным связям. Так, показате- лять потери массы после 120 суток выдержки в активированном грунте для биокомпозита с полимерной фазой АЦ со степенью ацетилирования 1,81 и содержащего 50 мас. % древесной муки составляет 16,0 мас. %; для компози- та того же состава со степенью ацетилирования 2,41 – 6,3 мас. %

– введение лигноцеллюлозного наполнителя в состав экокомпози- тов с по- лимерными фазами синтетических термопластов приводит к резкому росту их степени биоразложения. Так, введение в состав пластифицированного поливинил- хлорида 100 мас. ч. шелухи овса (на 100 мас. ч. полимера) приводит к увеличению показателя потери массы после выдержки в грунте в течение 120 суток в 4,7 раза;

– использование в био- и экокомпозитах лигноцеллюлозных наполните- лей недревесного происхождения может приводить к падению показателей твердости и жесткости композитов по сравнению с эталонами с древесной му- кой: твердость по Бринеллю композита с полимерной фазой ПЭВП и древесной мукой – 45 МПа; аналогов с шелухой овса и шелухой пшеницы – 36 и 32 МПа соответственно;

– вклад гемицеллюлоз в биодеградацию в грунте био- и экокомпози- тов с полимерными фазами ацетатов целлюлозы, полиэтилена высокой плотности и поливинилхлорида с лигноцеллюлозными наполнителями более значителен по сравнению с лигнином и целлюлозой. Наибольшей степенью биоразложения среди рассмотренных композитов (потеря массы – 24,6 % после 120 суток вы- держки в грунте) обладают образцы с полимерной фазой вторичного ПВХ и измельченной шелухой овса, которая содержит более 40 мас. % гемицеллюлоз;

– содержание лигнина в наполнителе не оказывает значимого влияния на степень биоразложения в грунте биокомпози- тов с полимерной фазой пласти- фицированного поливинилхлорида;

– химическое строение и доля пластификатора оказывают влияние не толь- ко на реологические и физико-механические свойства экокомпозита, но и на его степень биоразложения в грунте. Рост содержания пластификаторов фталатного типа приводит к значительному увеличению степени биоразложения композитов с полимерными фазами ацетатов целлюлозы и поливинилхлорида. Так, при пла- стификации ПВХ дибутилфталатом в массовом соотношении 9:1 показатель поте- ри массы после 120 суток выдержки в грунте увеличился в 3,1 раза;

– при совместном действии ДМИФ и ТБФ на ацетат целлюлозы наблюда- ется синергетический эффект, приводящий к резкому росту ударной вязкости и степени биоразложения материала. Так, ударная вязкость биокомпозита, со- держащего 35,5 мас. ч ДМИФ. и 25,8 мас. ч. ТБФ составляет 12,8 кДж/м², а по- казатель потери массы после 70 суток выдержки в грунте – 22,5 мас. %;

– использование лубриканта ПВ-200 (1–5 мас. ч.) значительно повышает физико-механические свойства экокомпози- тов с полимерными фазами синте- тических термопластов (до 20 % для показателей твердости и жесткости)

за счет эффекта «внутренней смазки» и улучшения распределения наполнителя в полимерной фазе, но практически не оказывает эффекта на биокомпозиты с полимерными фазами производных целлюлозы;

– для получения биостойких композитов с лигноцеллюлозными наполнителями рекомендуется использование препарата «Ултан». При содержании препарата в образце 1,0 мас. % степень биоразложения композитов с полимерной фазой ПВХ после 120 суток выдержки в грунте уменьшилась в 6,2 раза по сравнению с немодифицированным композитом.

4. Получены и проанализированы экспериментально-статистические модели влияния:

– состава био- и экокомпозитов на их физико-механические свойства и степень биоразложения в активированном грунте;

– технологических параметров получения изделий из био- и экокомпозитов методом горячего прессования на их эксплуатационные свойства;

– скорости сдвига вязкого течения на реологические свойства смесей полиэтилена высокой плотности с древесной мукой, измельченной макулатурой и денежной массой, шлифовальной пылью березовой фанеры и древесностружечных плит;

– времени и интенсивности УФ-облучения композитов с полимерной фазой ПЭВП на показатель твердости по Бринеллю.

5. Разработан подход к регулированию физико-механических свойств и степени биоразложения в грунте биокомпозитов с полимерными фазами производных целлюлозы и экокомпозитов с полимерными фазами синтетических термопластов, подразумевающий определение оптимальных рецептур и технологических параметров получения изделий с помощью полученных экспериментально-статистических моделей.

6. Разработаны для практического применения рецептуры:

– биокомпозитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, древесной мукой и отходами ацетатной фотопленки;

– экокомпозитов с полимерными фазами вторичного полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида и следующими наполнителями: промышленными древесными и растительными отходами, неиспользуемыми компонентами фитомассы растений и отходами синтетических термопластов.

7. Определены и экспериментально подтверждены оптимальные значения технологических параметров получения горячим прессованием изделий из:

– биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной мукой;

– экокомпозитов с полимерными фазами полиэтилена высокой плотности, поливинилхлорида и шлифовальной пылью березовой фанеры.

8. Разработан и защищен патентом Российской Федерации способ совершенствования технологии получения экокомпозитов и биокомпозитов с лигноцеллюлозными наполнителями предусматривающий после смешения и сушки компонентов проведение агломерации смеси с помощью пресса-гранулятора

при температуре подаваемой в пресс-гранулятор смеси 75–90 °С, влажности 1,0–5,0 мас. % и давлении 40–80 МПа.

9. Разработана технология и техническая документация для получения методом каландрования изделий их экокомпозитов с полимерной фазой поливинилхлорида и кострой конопли технической.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus

1. Properties of wood-polymer composites with a polymer matrix containing sevilens / V. V. Glukhikh, **A. E. Shkuro**, N. M. Mukhin [et al] // Polymer Science, Series D. – 2014. – V. 12, №1. – P. 41–46.
2. Composite Materials Based on Thermoplastic Matrix / P. S. Krivonogov, **A. E. Shkuro**, V. V. Glukhikh, O. V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. – 2019. – V. 12, №1. – P. 41–46;
3. Biodegradation of acetyl cellulose etrols / **A. E. Shkuro**, V. V. Glukhikh, P. S. Krivonogov, A. D. Kudryavtsev // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. – 2021. – V. 678. – 012033. DOI:10.1088/1755-1315/678/1/012033.
4. **Shkuro, A. E.** Physicochemical WPC Modification Techniques / **A. E. Shkuro**, A. V. Artyomov, A. V. Savinovskikh // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 887. – P. 144-150.
5. Полимерные композиты на основе поливинилхлорида и биомассы опавших листьев / П. С. Захаров, А. Д. Кудрявцев, **А. Е. Шкуро** [и др.] // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 5. – С. 22–27. DOI: 10.18412/1816-0395-2021-5-22-27.
6. Glukhikh, V. V. The effect of chemical composition on the biodegradation rate and physical and mechanical properties of polymer composites with lignocellulose fillers / V. V. Glukhikh, **A. E. Shkuro**, P. S. Krivonogov // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. – 2021. – V. 103, №3. – P. 83–92. DOI: 10.31489/2021Ch3/83-92-2021.
7. Studying the Properties of Composites with a Polyvinylchloride Matrix and Meadow-Grass-Hay Filler / P. S. Zakharov, **A. E. Shkuro**, V. V. Glukhikh, O. V Stoyanov, M. V. Kolpakova // Polymer Science, Series D. – 2022. – V. 15. – P. 306–310. DOI: 10.1134/S1995421222020320.
8. Shkuro, A. E. Modeling of wood-polymer composites properties / **A. E. Shkuro**, P. S. Krivonogov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2632. –02003. – DOI: 10.1063/5.0098934.9;
9. Effect of microcrystalline cellulose content in mixture with kraft lignin on properties of wood-polymer composites / P. S. Zakharov, **A. E. Shkuro**, V. V. Glukhikh, Y. M. Kulazhenko // AIP Conference Proceedings. – 2022. – 2632. – DOI: 020004. 10.1063/5.0098919.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

10. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Т. А. Гуда [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 9. – С. 75–82.
11. Влияние содержания карданола в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Н. М. Мухин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 22. – С. 97–100.
12. Влияние содержания сэйлена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Н. М. Мухин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 17. – С. 92–95.
13. Влияние содержания винилацетатных звеньев в этиленвинилацетатном сополимере на свойства древесно-полимерных композитов / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Н. М. Мухин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 14. – С. 150–153.
14. Свойства древесно-полимерных композитов с сополимером этилена и винилового спирта / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Н. М. Мухин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 92–94.

15. Влияние содержания сополимер этилена и винилового спирта в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Н. М. Мухин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 11. – С. 111–114.
16. **Шкуро, А. Е.** Синтез, свойства и применение продуктов полимеризации карданола (обзор) / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, О. Ф. Шишлов // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 5–14.
17. Изучение возможности применения древесной пыли для получения древесно-полимерных композитов / В. В. Глухих, Н. М. Мухин, **А. Е. Шкуро** [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 133–135.
18. Наполнители агарного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / **А. Е. Шкуро**, Глухих В. В., Н. М. Мухин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 160–163.
19. Наполнители из макулатуры для древесно-полимерных композитов / В. В. Глухих, Н. М. Мухин, **А. Е. Шкуро** [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 275–277.
20. **Шкуро, А. Е.** Получение и изучение свойств древесно-полимерных композитов с наполнителями из отходов растительного происхождения / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, Н. М. Мухин // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2016. – Т. 20, № 3. – С. 101–105.
21. Ершова, А. С. Древесно-полимерные композиты на основе древесного опила и вторичного полипропилена / А. С. Ершова, Е. А. Каменченко, **А. Е. Шкуро** // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 1. – С. 53–62.
22. **Шкуро, А. Е.** Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с гидролизным лигнином / **А. Е. Шкуро**, Д. П. Ступак, А. В. Артемов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 1. – С. 72–80.
23. **Шкуро, А. Е.** Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с пудрой оксида кремния / **А. Е. Шкуро**, А. Н. Матонин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 2. – С. 63–70.
24. Применение биомассы опавших листьев в качестве наполнителя для древесно-полимерных композитов / П. С. Захаров, А. Д. Кудрявцев, **А. Е. Шкуро** [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 4. – С. 39–46.
25. Исследование свойств композиционного материала на основе пластифицированного ацетата целлюлозы и технической конопли / Д. В. Татарина, В. А. Незнанов, **А. Е. Шкуро** [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 4. – С. 55–62.
26. Исследование динамики биоразложения древесно-наполненного полилактида в активном грунте / А. Е. Дерябина, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2021. – № 2. – С. 109–117.
27. Захаров, П. С. Исследование возможности использования тризолен в качестве компатилизатора для древесно-полимерных композитов / П. С. Захаров, Е. А. Каменченко, **А. Е. Шкуро** // Деревообрабатывающая промышленность. – 2021. – № 3. – С. 86–94.
28. Термомеханическая активация наполнителей для древесно-минеральных полимерных композиционных материалов / П. С. Захаров, Д. Д. Чирков, **А. Е. Шкуро**, А. С. Ершова // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 1. – С. 103–109.
29. Исследование влияния пластификаторов на свойства полимерных композиционных материалов на основе поливинилхлорида и древесной муки / В. А. Незнанов, В. В. Глухих, **А. Е. Шкуро**, П. С. Кривоногов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 2. – С. 114–122.
30. Полимерные композиционные материалы на основе отходов потолочных панелей и древесной муки / Д. Д. Чирков, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 2. – С. 90–96.
31. Чирков, Д. Д. Оценка влияния химического состава наполнителя на свойства древесно-полимерных композитов с поливинилхлоридной полимерной матрицей / Д. Д. Чир-

ков, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2022. – № 3. – С. 95–101.

32. Полимерные композиционные материалы на основе поливинилхлорида, отходов производства флизелиновых обоев и древесной муки / **А. Е. Шкуро**, Д. Д. Чирков, В. В. Глухих [и др.] // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2022. – № 3. – С. 112–119.

33. Исследование свойств композиционного материала, на основе пластифицированного ПВХ, отходов потолочных панелей и древесной муки / Ю. М. Кулаженко, **А. Е. Шкуро**, О. Е. Биктимирова, П. С. Захаров // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2022. – № 4. – С. 41–46.

Монография

34. 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.

Статьи, материалы и тезисы конференций

35. Изучение возможности применения шлифовальной пыли для получения древесно-полимерных композитов / В. В. Глухих, Н. М. Мухин, **А. Е. Шкуро** [и др.] // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2014. – № 12. – С. 14–17.

36. Композиционные материалы на основе термопластичной матрицы / П. С. Кривоногов, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, О. В. Стоянов // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2018. – № 7. – С. 28–33.

37. Исследование возможности модификации древесно-полимерных композитов УФ-излучением / **А. Е. Шкуро**, А. В. Чернышева, П. С. Кривоногов, А. В. Артемов // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22, № 5. – С. 84–88.

38. Исследование возможности химической сшивки древесно-полимерных композитов / А. В. Чернышева, **А. Е. Шкуро**, П. С. Кривоногов, А. В. Артемов // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22, № 8. – С. 99–101.

39. Смертин, Н. В. Древесно-полимерные композиты с шелухой кориандра / Н. В. Смертин, **А. Е. Шкуро**, П. С. Кривоногов // *Вестник Технологического университета*. – 2019. – Т. 22, № 9. – С. 95–98.

40. Исследование биоразлагаемой добавки и ее влияния на свойства древесно-полимерного композита / Т. С. Выдрина, **А. Е. Шкуро**, А. В. Артемов, А. В. Савиновских // *Вестник Технологического университета*. – 2019. – Т. 22, № 10. – С. 48–52.

41. Кудрявцев А. Д. Исследование физико-механических свойств ацетилцеллюлозных этролов / А. Д. Кудрявцев, **А. Е. Шкуро**, П. С. Кривоногов // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22, № 12. – С. 28–32.

42. Исследование возможности получения биоразлагаемых древесно-полимерных материалов / Т. С. Выдрина, **А. Е. Шкуро**, А. В. Артемов, А. В. Савиновских // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22, №12. – С. 15–19.

43. **Шкуро, А. Е.** Древесно-полимерные композиты с шелухой проса / **А. Е. Шкуро**, В. Г. Бурындин // *Вестник Технологического университета*. – 2020. – Т. 23, № 5. – С. 74–78.

44. **Шкуро, А. Е.** Древесно-полимерные композиты с пудрой оксида кремния / **А. Е. Шкуро**, А. Н. Матонин // *Вестник технологического университета*. – 2020. – Т. 23, – № 6. – С. 73–77.

45. Древесно-полимерные композиты на основе вторичного полиэтилена, шелухи пшеницы и оксо-, фотодегранта / Т. С. Выдрина, А. В. Артемов, А. В. Савиновских, **А. Е. Шкуро** [и др.] // *Вестник Технологического университета*. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 28–32.

46. Захаров, П. С. Исследование свойств наполненных ацетилцеллюлозных этролов / П. С. Захаров, **А. Е. Шкуро**, П. С. Кривоногов // *Вестник технологического университета*. – 2020. – Т. 23, №2. – С. 50–53.

47. Татаринова, Д. В. Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с костью конопли / Д. В. Татаринова, **А. Е. Шкуро**, П. С. Кривоногов // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 3. – С. 76–80.
48. Древесно-полимерные композиты с кофейным жмыхом / Т. С. Выдрина, **А. Е. Шкуро**, П. С. Захаров, А. Д. Кудрявцев // Вестник технологического университета. 2020. Т.23, № 10. – С. 50–54.
49. Древесно-полимерные композиты с тростниковой мукой / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, В. Г. Буриндин, О. Ф. Шишлов // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 3. – С. 34–38.
50. Исследование свойств композитов с поливинилхлоридной матрицей и наполнителем из сена луговых трав / П. С. Захаров, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – № 11. – С. 2–7;
51. Захаров, П. С. Исследование свойств композиционного материала с полиэтиленовой матрицей и измельченным сеном луговых трав / П. С. Захаров, Д. Д. Чирков, **А. Е. Шкуро** // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 10, – С. 46–49.
52. Захаров, П. С. Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе поливинилхлорида и стеблей подсолнечника / П. С. Захаров, Д. Д. Чирков, **А. Е. Шкуро** // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, №3. – С. 51–56. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_3_51.
53. Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе пластифицированного ацетата целлюлозы и муки тростника / П. С. Захаров, Д. Д. Чирков, **А. Е. Шкуро**, Ю. М. Кулаженко // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 12. – С. 88–92.
54. Семкина, Е. В. Исследование возможности получения ДПКт с использованием в качестве наполнителей отходов сельского хозяйства / Е. В. Семкина, **А. Е. Шкуро** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы X Всерос. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов, и конкурса по программе «Умник» – Екатеринбург : УГЛТУ, 2014. – Ч. 2. – С. 232–234.
55. Лямина, А. О. Исследование возможности использования вторичного полипропилена в качестве полимерной матрицы для ДПК / А. О. Лямина, **А. Е. Шкуро** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы X Всерос. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов, и конкурса по программе «Умник» – Екатеринбург : УГЛТУ, 2014. – Ч. 2. – С. 211–214.
56. Чернышева, А. В. Исследование влияния УФ-излучения на твердость древесно-полимерных композитов / А. В. Чернышева, О. А. Пирог, **А. Е. Шкуро** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы XII Всерос. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов, и конкурса по программе «Умник». – Екатеринбург : УГЛТУ, 2016. – Ч. 2. – С. 223–225.
57. Полиенко, К. С. Исследование возможности химической сшивки древесно-полимерных композитов / К. С. Полиенко, **А. Е. Шкуро**, А. В. Вураско // Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики: матер. XI Междунар. науч.-техн. конф. / Урал. гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2017. – С. 306–308.
58. **Шкуро, А. Е.** Исследование возможности получения древесно-полимерных композитов с гидролизным лигнином / **А. Е. Шкуро**, П.С. Кривоногов // Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности: Сборник материалов VI Всероссийской отраслевой научно-практической конференции / Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2018. – С. 66–73.
59. Кривоногов П. С. Полимерные композиционные материалы с наполнителем из шелухи овса П. С. Кривоногов, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах - 2018», посвященной 60-летию юбилею кафедры Технологии пластических масс / отв. ред. О.Ю. Емелина; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : КНИТУ, 2018. – С. 187 (D-3-20).

60. Кулаженко, Ю. М. Изучение возможности применения древесных опилок для производства древесно-полимерных композитов / Ю. М. Кулаженко, А. Ф. Уразова, **А. Е. Шкуро** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: Электронный ресурс : матер. XVI Всерос. науч.-техн. конф. Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2020. – С. 39–41.

61. Глухих, В. В. Исследование возможности использования отходов производства древесностружечных плит и фанеры для производства древесно-полимерных композитов / В. В. Глухих, **А. Е. Шкуро**, Ю. М. Кулаженко // Состояние и перспективы развития производства древесных плит : Сборник докладов 23 международной научно-практической конференции 18-19 марта 2020 г. под ред. Е. П. Гнутовой. – Балабаново, 2020. – С. 89–92.

62. Захаров, П. С. Древесно-полимерные композиты с измельченными листьями / П. С. Захаров, Ю. М. Кулаженко, **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 XIII Межд. науч.-техн. конф. Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2021. – С. 541–545.

63. Глухих, В. В. Оценка влияния препарата «Ултан» на физико-механические свойства древесно-композиционных материалов с поливинилхлоридной полимерной матрицей / В. В. Глухих, **А. Е. Шкуро**, Ю. М. Кулаженко // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: труды XVI Международного евразийского симпозиума 21–24 сентября 2021 г. / [отв. ред. В. Г. Новоселов]; Министерство науки и высшего образования РФ; Урал. гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2021. – С. 81–85.

64. Захаров, П. С. Исследование влияния содержания лигнина и целлюлозы в составе наполнителя на скорость биоразложения древесно-полимерных композитов / П. С. Захаров, **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» сборник тезисов докладов, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» – Казань, 2021. – С. 7–13.

Патент

65. Патент № 2781265 С1 Российская Федерация, МПК В29С 48/00. Способ получения изделий из древесно-полимерных композитов: № 2022107423: заявл. 22.03.2022: опубл. 11.10.2022 / **А. Е. Шкуро**, В. В. Глухих, П. С. Захаров, П. С. Кривоногов; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет".

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенной подписью и указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, наименования организации, должности и ученой степени (с указанием шифра специальности, по которой была защищена диссертация) лица, составившего отзыв, просим направлять по адресу: 620100 г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, диссертационный совет 24.2.424.01, e-mail: d21228102@yandex.ru.