

ФГБОУ ВО  
«УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук,  
профессор Глухих В. В.

Екатеринбург – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	8
Глава 1 Аналитический обзор по теме исследования.....	14
1.1 Получение и свойства композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы.....	17
1.2 Получение и свойства композитов с полимерной фазой синтетических термопластичных полимеров.....	23
1.3 Лигноцеллюлозные наполнители для полимерных композитов.....	30
1.4 Биодegradация композитов с термопластичной полимерной фазой и лигноцеллюлозными наполнителями.....	61
1.5 Композиты повышенной биостойкости.....	71
1.6 Физико-химические методы модификации ПКМ.....	74
Глава 2 Методы и материалы.....	79
2.1 Характеристика исходных веществ.....	79
2.1.1 Полимеры.....	79
2.1.2 Наполнители.....	81
2.1.3 Пластификаторы.....	83
2.1.4 Компатибилизаторы.....	84
2.1.5 Лубриканты.....	84
2.1.6 Добавки другого назначения.....	85
2.2 Описание лабораторных экспериментов.....	85
Глава 3 Изучение свойств биокомпозитов с полимерными фазами производных целлюлозы и целлюлозосодержащими наполнителями.....	91
3.1 Получение и свойства биокомпозитов с полимерной фазой ацетатов целлюлозы.....	91
3.1.1 Исследование динамики биоразложения в активированном грунте образцов композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями.....	91

3.1.2 Исследование влияния пластификаторов на степень биоразложения в активированном грунте и физико-механические свойства биокomпозитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы.....	95
3.1.3 Получение горячим прессованием биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы.....	100
3.1.3.1. Получение биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования...	100
3.1.3.2. Получение биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и наполнителем, содержащим древесную муку и отходы ацетатной пленки.....	107
3.2 Получение и свойства биокomпозитов с полимерной фазой карбоксиметил- и этилцеллюлозы.....	112
3.2.1 Получение горячим прессованием биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированной карбоксиметилцеллюлозы.....	112
3.2.2 Получение горячим прессованием биокomпозитов с полимерной фазой карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы.....	116
Выводы по главе 3.....	120
Глава 4 Изучение свойств экокомпозитов с полимерными фазами полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями.....	122
4.1 Исследование динамики биоразложения в активированном грунте экокомпозитов с полимерной фазой первичных полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями.....	123
4.2 Композиты с полимерной фазой первичных полиолефинов и древесной мукой.....	127
4.3 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и неиспользуемыми отходами аграрного и лесного комплексов.....	129
4.3.1 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и лигноцеллюлозными отходами древесного происхождения.....	129

4.3.2 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и гидролизного лигнина.....	132
4.3.3 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и лигноцеллюлозных отходов аграрного происхождения.....	138
4.3.3.1 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и шелухой кориандра.....	138
4.3.3.2 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и стеблями тростника.....	143
4.3.3.3 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и измельченным сеном луговых трав.....	148
4.3.3.4 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и фитомассы опавших листьев.....	152
4.4 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичных полиолефинов...	155
4.4.1 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичного полиэтилена низкой плотности.....	155
4.4.2 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичного полипропилена	159
4.5 Древесно-минеральные композиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности.....	164
4.6 Физико-химическая модификация композитов с полимерной фазой полиолефинов и наполнителями растительного происхождения.....	169
4.6.1 Химическая сшивка композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности.....	169
4.6.2 УФ-сшивка композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности.....	173
Выводы по главе 4.....	179
Глава 5 Изучение свойств экокомпозитов с полимерной фазой поливинилхлорида и целлюлозосодержащими наполнителями.....	180
5.1 Исследование динамики биоразложения композитов с полимерной фазой поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями.....	181

5.2 Композиты с полимерной фазой первичного поливинилхлорида и древесной муки.....	185
5.3 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичного поливинилхлорида	189
5.3.1 Экокомпозиты с отходами эксплуатации потолочных панелей	189
5.3.2 Композиционные материалы на основе отходов кабельной изоляции и древесной муки.....	194
5.3.3 Экокомпозиты с полимерной фазой, полученной смешением первичного поливинилхлорида и отходов эксплуатации потолочных панелей	198
5.3.4 Экокомпозиты с полимерной фазой, полученной смешением первичного поливинилхлорида и отходов эксплуатации кабельной изоляции..	203
5.4 Древесно-минеральные полимерные композиты с полимерной фазой поливинилхлорида.....	207
5.5 Композиты с полимерной фазой поливинилхлорида, крафт-лигнином и микроцеллюлозой.....	212
5.6 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и лигноцеллюлозными отходами лесного комплекса и сельского хозяйства.....	217
5.7 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и фитомассой опавших листьев.....	222
5.8 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и измельченным сеном луговых трав.....	227
5.9 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и стеблями подсолнечника.....	231
5.10 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и отходами производства флизелиновых обоев.....	235
5.11 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида, отходами производства флизелиновых обоев и древесной мукой.....	240
5.12 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и отходами производства линолеума.....	245

5.13 Оценка влияния пластификатора на свойства композитов с полимерной фазой поливинилхлорида.....	249
5.14 Композиты с полимерной фазой поливинилхлорида повышенной биостойкости.....	253
Выводы по главе 5.....	257
Глава 6 Технологическая часть.....	259
6.1 Разработка технологии получения изделий методом горячего прессования из экокомпозитов и биокompозитов.....	260
6.1.1 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и шлифовальной пылью березовой фанеры методом горячего прессования.....	260
6.1.2 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой ПВХ СИ-67 и шлифовальной пылью березовой фанеры методом горячего прессования.....	265
6.1.3 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной мукой методом горячего прессования изделий.....	269
6.2 Совершенствование технологии получения изделий из экокомпозитов и биокompозитов.....	273
6.2.1 Термомеханическая модификация наполнителя.....	273
6.2.2 Совершенствование технологии получения изделий из экокомпозитов и биокompозитов методом экструзии.....	277
6.3 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов и биокompозитов.....	280
6.3.1 Описание универсальной технологической схемы получения профильно-погонажных изделий из экокомпозитов методом экструзии.....	280
6.3.2 Описание универсальной технологической схемы получения цветочных горшков из экокомпозитов и биокompозитов методом горячего прессования.....	284

6.3.3 Описание универсальной технологической схемы получения изделий из экокомпозитов и биокомпозитов методом каландрования.....	287
Выводы по главе 6.....	291
Заключение.....	293
Библиографический список.....	297
Приложение А.....	318
Приложение Б.....	319

## ВВЕДЕНИЕ

**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 опре-

деление 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 экокомпозитов с лигноцеллюлозными наполнителями и полимерными фазами ацетатов целлюлозы, первичных и вторичных полиолефинов и поливинилхлорида;

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

– разработаны рецептуры биокомпозитов на основе ацетатов целлюлозы с различной степенью биодegradации в грунте;

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

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

– разработана технология получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой поливинилхлорида и кострой 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 экокомпозитов на их физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте;
- принципы регулирования степени биоразложения био- и экокомпозитов;
- рецептуры био- и экокомпозитов 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 экокомпозитов методом горячего прессования;
- способ получения био- и экокомпозитов, предусматривающий проведение предварительной агломерации компонентов ПКМ помощью пресса-гранулятора.

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

**Личный вклад автора.** Постановка 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.

# ГЛАВА 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ «КОМПОЗИТЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ БИОРАЗЛОЖЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ»

Полимерные композиционные материалы с лигноцеллюлозными наполнителями представляют собой огромную по объему применения группу материалов, в которую входят композиты с фазой термопластичных полимеров.

Композиты с термопластичной полимерной фазой и лигноцеллюлозными наполнителями (ПКМЛЦ) применяются в значительных объемах в строительстве, автомобильной промышленности, производстве мебели и конструкционных материалов.

Согласно данным научных публикаций [1-3] прогнозируется значительный рост коммерческого интереса к производству материалов и изделий из композитов с термопластичными матрицами и лигноцеллюлозными наполнителями. При этом существует и экологический интерес, так как для производства композитов с термопластичными матрицами и лигноцеллюлозными наполнителями могут быть использованы отходы термопластичных полимеров (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и других). Кроме того, изделия из них после эксплуатации могут повторно перерабатываться. Промышленность сталкивается с необходимостью переработки различных типов отходов, в том числе не только полимерных материалов [4], но и остатков биомассы леса [5] и сельского хозяйства [6]. Использование для производства товарной продукции из ПКМЛЦ является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных способов утилизации отходов.

До настоящего времени приоритетной целью научных исследований в получении композитов с термопластичными матрицами и лигноцеллюлозными наполнителями и изделий, полученных на их основе, является изучение влияния

на их физико-механические и эксплуатационные свойства морфологических, физических и химических параметров компонентов. Изучение влияния химического состава компонентов ПКМЛЦ на степень их биоразложения пока не имеет системного характера и трудно поддается анализу, так как в исследованиях применяется большое разнообразие методик ее оценки.

В связи с принятием во многих странах законодательных актов, запрещающих производство бионеразлагаемых полимерных материалов с целью снижения объемов перерабатываемых пластиковых отходов, научные исследования по получению биоразлагаемых ПКМЛЦ продолжают развиваться. Активность в проведении научных исследований по получению и исследованию биостойких ПКМЛЦ невысокая. Возможно, это связано с тем, что среди потребителей существует ошибочное мнение [1, 2], что ПКМЛЦ с полимерной матрицей на основе синтетических полимеров (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и других) обладают очень высокой биостойкостью, сопоставимой с биостойкостью этих полимеров без лигноцеллюлозного наполнителя. Это мнение часто формируется по результатам лабораторных экспресс-тестов. Как отмечал А. А. Клесов [7] стандартные тесты ASTM, проводимые на сопротивление воздействию микроорганизмов, обычно показывают, что ПКМЛЦ имеют отличные свойства в части сопротивления воздействию микроорганизмов. Однако, по его мнению, не всегда наблюдается хорошая корреляция между результатами стандартных ускоренных лабораторных испытаний и воздействием естественной окружающей среды.

В последних исследованиях [8–11] подтверждена возможность биоразложения материалов из ПКМЛЦ. Биодegradация ПКМЛЦ происходит в первую очередь за счет воздействия на лигноцеллюлозные наполнители в композите различных гниющих и плесневых грибов, водорослей и термитов.

В проведенном исследовании [9] была выполнена экспресс-оценка потенциала биоразложения в активном грунте различных изделий из ПКМ (декинга, листов, пленки), полученных различными методами, на основе динамики изменения их визуальных характеристик. Было использовано пять видов почвенных

субстратов с различным составом микробиоценоза. Максимальные сроки экспозиции образцов в почвенных субстратах составляли не менее 9 месяцев. При этом для анализа потенциальной фитотоксичности продуктов биоразложения ПКМ проводили тест с выращиванием в почвенных субстратах однолетних растений. Результаты исследований показали, что все рассмотренные изделия из ПКМ имеют более высокий потенциал биоразложения в грунте по сравнению с полиэтиленом, полипропиленом и полиэтилентерефталатом. Разрушение лигноцеллюлозного наполнителя придавало полимерным композитам характерный губчатый вид за счет «опустошения» полимерной матрицы (рис. 1.1).

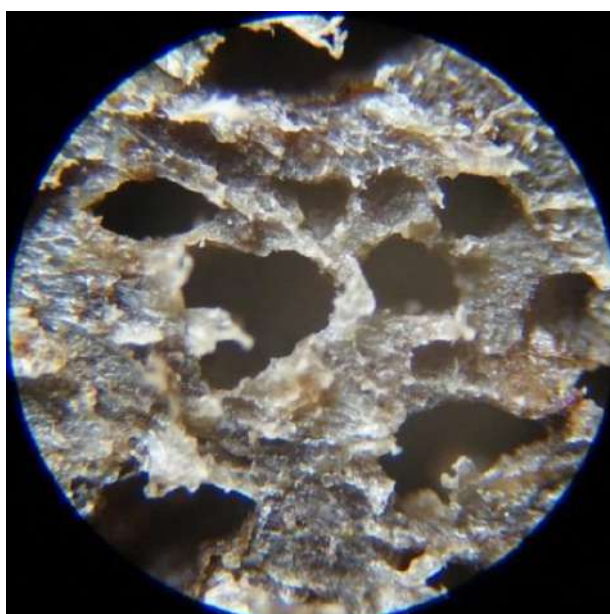


Рисунок 1.1 – Образец полиэтилена, наполненного шелухой пшеницы, после выдержки в активном грунте в течение 9 месяцев (увеличение  $\times 160$ )

Факторы, влияющие на способность изделий из ПКМЛЦ к биоразложению, отмечены в книге А. А. Клесова [7]. По мнению автора этой книги и результатов, многих последних исследований [10, 11] содержание (поглощение) влаги является одним из ключевых параметров роста микроорганизмов в материалах из ПКМЛЦ. При этом существует тесная корреляция между общим содержанием влаги в ПКМЛЦ и его чувствительностью к микробному разложению.



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

- физико-химическое строение и состав полимерной фазы;
- содержание, компонентный состав и химическое строение наполнителя;
- содержание и химическое строение специальных добавок (биоцидов, пластификаторов и др.).

С учетом современной терминологии далее в работе название «биокомпозиты» будет относиться к композитам с полимерной фазой термопластичных высокомолекулярных соединений, полученных на основе полимеров природного происхождения.

Название «экокомпозиты» будет относиться к композитам с полимерной фазой вторичных синтетических термопластичных полимеров с различными наполнителями и композитам с полимерной фазой первичных синтетических термопластичных полимеров с целлюлозосодержащими отходами промышленных производств, отходами потребления, а также неиспользуемыми продуктами и отходами лесной и аграрной промышленности.

### **1.1 Получение и свойства композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы**

Вследствие особенностей химического строения, синтетические полимеры практически не разлагаются в естественных условиях, что негативно влияет на экологическую среду. Синтетические полимеры, такие как поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, достаточно устойчивы к воздействию окружающей среды [12].

Одним из способов решения данной глобальной экологической проблемы, является получение биоразлагаемых полимеров, а также композиционных материалов на их основе.

В последние годы в России появился инструмент поддержки и развития биотехнологий в ряде конкретных отраслей. Стратегическим документом в области развития производства и утилизации биопластиков является комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 г., утвержденная Правительством Российской Федерации 24 апреля 2012 г. В Правительство РФ был внесен «план поэтапного сокращения использования традиционных полимеров при производстве пищевой упаковки, используемой для розничной торговли, не соответствующей требованиям по утилизации путем биологического разложения». Предлагаемые в «дорожной карте» мероприятия призваны снизить экологическую нагрузку на урбанизированные территории, сократить потребление не подлежащих вторичной переработке пакетов, а также способствовать формированию современных производств продукции из возобновляемого сырья [13].

В связи с этим возрастает интерес к созданию биопластиков на основе химически модифицированной целлюлозы. Также в настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке наиболее эффективных методов получения целлюлозы из быстрорастущих растений: бамбука, эвкалипта, сахарного тростника и другого целлюлозосодержащего сырья [14].

Перспективным представляется применение сложных эфиров целлюлозы в качестве возобновляемого сырья для производства пластмасс и ПКМ. В настоящее время, наиболее распространенным сложным эфиром целлюлозы, является ацетат целлюлозы (рис. 1.2). Ацетат целлюлозы (АЦ) удерживает лидирующую позицию, если рассматривать его как материал для производства фильтров для сигарет и некоторых типов пластмасс, а также для полупроницаемых мембран и кинофотопленки.

В промышленности АЦ получают, используя в качестве ацетилирующего агента уксусный ангидрид, а в качестве катализатора разбавленную серную кислоту. Мировыми лидерами в области производства ацетата целлюлозы являются компании из США и Японии, такие как Eastman Chemical и Daicell Chemical Industries. Следует отметить, что исследования в области химии эфиров целлюлозы

практически завершены, поэтому объем их производства находится на стабильном уровне. Пластики получают на основе ацетатов целлюлозы со средней степенью замещения 2,1–2,5.

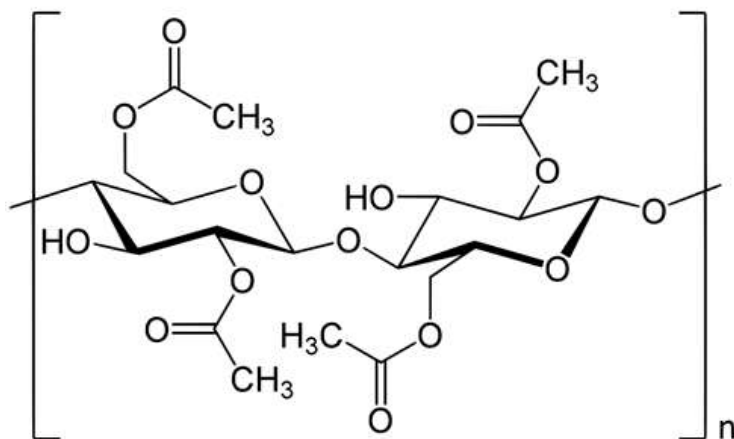


Рисунок 1.2 – Формулы ацетата целлюлозы

Термопластичные композиции, состоящие из ацетата целлюлозы, пластификатора, стабилизатора, красителя, наполнителя и других добавок, получают методами экструзии и вальцевания. Такие композиции также называют этролами.

В качестве пластификаторов для ацетатов целлюлозы применяются алифатические эфиры фталевой, себаценовой, ортофосфорной, адипиновой, лимонной и некоторых других кислот, а также их смеси. Как правило, пластификаторы придают изделиям из ацетатов целлюлозы упругие свойства, но снижают теплоустойчивость, твердость и прочность. Конкретный тип пластификатора выбирается в зависимости от требуемых свойств изделия. Некоторые пластификаторы способны придавать изделию специальные свойства: трифенилфосфат – повышает водостойкость; трихлорэтилфосфат – понижает горючесть; дибутилсебаценоат – улучшает морозостойкость. Сегодня при переработке ацетатов целлюлозы наиболее распространены пластификаторы на основе эфиров фталевой и фосфорной кислот [15].

Однако, на сегодняшний день существует тенденция к отказу от применения данных пластификаторов, связанная с их негативным воздействием на окружающую среду и здоровье человека. Рассматривается возможность частичной, либо

полной замены пластификаторов фталатного типа на эфиры лимонной кислоты – цитраты [16, 17] и эфиры глицерина и карбоновых кислот (триацетин). С использованием подобных пластификаторов появляется возможность получения нетоксичных термопластичных пластиков на основе ацетатов целлюлозы, пригодных для изготовления упаковочных материалов, допущенных к контакту с пищевыми продуктами.

Пластифицированный ацетат целлюлозы представляется перспективным сырьем для получения биоразлагаемых полимерных композиционных материалов. Наиболее распространенным типом лигноцеллюлозного наполнителя в производстве полимерных композиционных материалов традиционно является древесная мука. Ее применение обеспечивает композитам высокий уровень механических свойств [18]. В качестве наполнителей для пластифицированных ацетатов целлюлозы можно рассматривать различные отходы сельского хозяйства и лесопромышленного комплекса [19].

Несмотря на то, что ацетаты целлюлозы в отличие от целлюлозы, способны переходить в вязкотекучее состояние при нагревании, их переработка в изделия, как правило, связана с применением молекулярных и структурных пластификаторов. На производстве чаще используются смеси пластификаторов. В зависимости от требуемых изделию свойств состав таких смесей может меняться в широких пределах. Некоторые пластификаторы помимо выполнения своей основной функции могут придавать материалу водостойкость (трифенилфосфат), огнестойкость (трихлорэтилфосфат), морозостойкость (дибутилсебацинат) и некоторые другие специальные свойства [17, 20]. Наиболее распространенными пластификаторами для ацетатов целлюлозы являются различные эфиры фталевой и ортофосфорной кислот.

Физико-механические свойства пластифицированного ацетата целлюлозы в значительной степени определяются типом и количеством пластификаторов, введенных в его состав. Показано, что эти параметры влияют и на скорость биоразложения материала [21]. Варьируя содержание и типы пластификаторов можно до-

биться существенного увеличения скорости разложения материала в грунте, однако, как правило, это сопряжено со значительным увеличением расхода пластификаторов, что в свою очередь не является желательным по экономическим и экологическим причинам. Альтернативным способом увеличения биоразложения материала является введение в его состав лигноцеллюлозных наполнителей растительного происхождения, в частности измельченных отходов сельскохозяйственной и лесной промышленности.

В связи с расширением требований законодательства многих стран к биоразлагаемости полимерных отходов увеличивается число исследований по определению закономерностей влияния химического строения и состава компонентов полимерных материалов на их биостойкость. В обзоре А. А. Попова, А. К. Зыковой, Е. Е. Масталыгиной [11] проведен анализ влияния различных факторов на придание полиолефинам биоразлагаемости. К числу таких факторов относятся химическое строение мономерных звеньев и разветвленность макромолекул полимеров.

Несомненно, материалы на основе природных полимеров обладают более высоким потенциалом к биоразложению по сравнению с синтетическими полимерами. Но скорость их биоразложения зависит не только от химического строения полимера, но и от химического строения добавок [22–24]. При этом влияние пластификаторов на биостойкость полимерных материалов может иметь синергетический эффект. Материалы на основе природных полимеров привлекают все большее внимание исследователей в связи с ежегодной возобновляемостью сырья для их получения [25–27].

Широкое и разнообразное применение в промышленности находят материалы на основе эфиров целлюлозы – этролы. Биоразлагаемость этролов с ацетатами целлюлозы достаточно хорошо изучена для материалов на основе диацетата целлюлозы [23, 29–32]. Установлено, что на скорость биоразложения этролов на основе диацетата целлюлозы оказывает существенное влияние химическое строение пластификаторов.

Большое влияние на физико-механические свойства и способность к биодegradации ацетата целлюлозы оказывает его степень ацетилирования или степень замещения (СЗ), то есть среднее число ацетильных групп, замещающих гидроксильные группы, в расчете на одно составное повторяющееся звено (молекулу глюкозы) АЦ [33]. Замена гидроксильных групп целлюлозы на ацетильные изменяет термические, химические, физические и механические характеристики полимера [34]. Даже небольшие вариации степени замещения могут приводить к значительным изменениям свойств ацетата целлюлозы. Так, например, известно, что целлюлоза нерастворима в большинстве традиционных растворителей, диацетат целлюлозы растворим в ацетоне или тетрагидрофуране (ТГФ), а триацетат целлюлозы – в дихлорметане и других хлорсодержащих растворителях [35].

Существует лишь небольшое количество исследований, в которых рассматривается связь между степенью замещения гидроксильных групп в ацетате целлюлозы и свойствами этих полимеров. Целью исследования в работе [36] было изучение сорбции газов пленками ацетата целлюлозы. Результаты показывают, что ацетилирование является важным фактором, определяющим сорбционные характеристик АЦ. Замена гидроксильных групп на более объемные ацетильные группы открывает структуру полимера и уменьшает количество водородных связей. Таким образом, плотность пленок уменьшается, а проницаемость увеличивается при более высокой степени ацетилирования. Собственная растворимость газов в аморфной фазе ацетата целлюлозы также выше для пленки из АЦ со степенью замещения 2,84, чем для других пленок из ацетатов с меньшими степенями ацетилирования.

В исследовании [37] рассматривается влияние степени ацетилирования на термические и физико-механические характеристики ацетата целлюлозы. Образцы АЦ с различными степенями замещения были получены методом щелочного гидролиза. Авторами изучена кинетика реакции гидролиза АЦ. Снижение степени замещения всего на 0,19 привело к увеличению модуля упругости АЦ более чем на 120 %. Образцы гидролизованного АЦ лучше растворялись в ацетоне, что позволяло получать из них пленки более высокого качества. Авторы

рекомендуют к промышленному использованию ацетат целлюлозы со степенью замещения 2,19 в то время как исходный не гидролизованный АЦ имел степень ацетилирования равную 2,48.

Использование в производстве полимерных композиционных материалов ацетата целлюлозы с пониженной степенью ацетилирования может быть целесообразно в случае создания биоразлагаемых композитов [24, 38]. Снижение содержания связанной уксусной кислоты в составе гидролизованного АЦ также является благоприятным фактором, т. к. потенциально снижает токсичность продуктов биодеструкции материала.

## **1.2 Получение и свойства композитов с полимерной фазой синтетических термопластичных полимеров**

### **Композиционные материалы с полимерной фазой полиолефинов**

За полимерными композиционными материалами с полимерной фазой полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями растительного происхождения в современной зарубежной и отечественной научно-технической литературе прочно закрепился термин «древесно-полимерные композиты» (*wood-plastic composites*, ДПК). Этот класс материалов обладает ценными эксплуатационными свойствами, а их производство в мире динамично развивается. Наиболее широкое применение древесно-полимерные композиты с термопластичными полимерными матрицами находят в строительстве, автомобилестроении, производстве мебели, упаковки [7, 39–50].

Изделия из композитов с полимерными фазами полиолефинов обладают значительно лучшей водостойкостью по сравнению с аналогичными изделиями из цельной древесины и высоким уровнем эксплуатационных свойств.

В силу гидрофобного характера макромолекул полиолефинов и гидрофильного характера макромолекул целлюлозы и лигнина в композитах на их основе наблюдается слабая адгезия между полимерной матрицей и наполнителем.

В промышленности для устранения этой проблемы в состав ПКМ с полиолефиновой матрицей вводят дорогостоящие специальные добавки: компатибилизаторы, агенты совместимости, связующие агенты, аппреты, смазывающие вещества (лубриканты). Многие из специальных добавок способны к физическому взаимодействию с полимерной фазой композитов (взаимное переплетение молекул, сегментальная кристаллизация) и физико-химическому взаимодействию с наполнителем (образование ковалентных связей, ионных взаимодействий, водородных связей).

Основное назначение применения компатибилизаторов – это повышение механической прочности композита, хотя они могут влиять и на другие свойства композитов, в том числе на их водостойкость. Механизм действия компатибилизатора представлен на рисунке 1.3 [51].

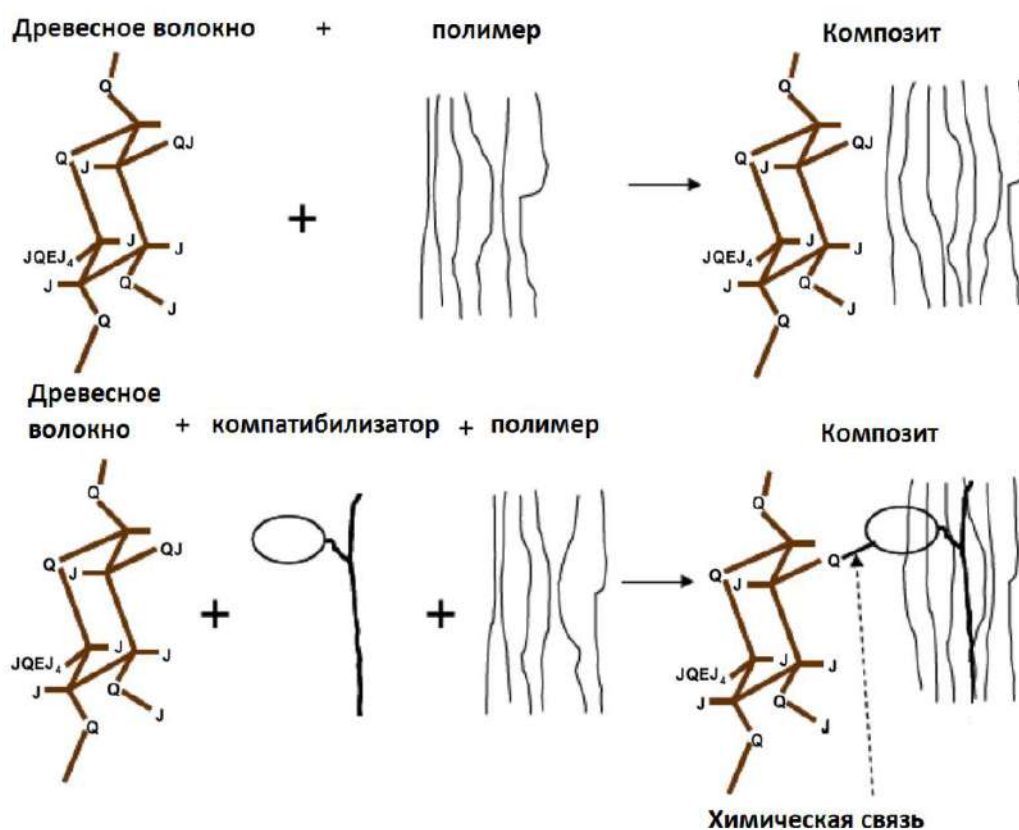


Рисунок 1.3 – Механизм действия компатибилизатора



Наиболее широко применяемыми компатибилизаторами являются малеинизированные полиолефины (рис. 1.4). Их макромолекулы содержат две функциональные части: первая – полиолефин, обычно полипропилен, который способен образовывать перепутанные цепи с полимерной матрицей, встраиваться в нее; вторая – малеиновый ангидрид, способный вступать в ковалентные связи с гидроксильными группами на поверхности наполнителя. Малеинизированные полиолефины обычно получают с помощью сополимеризации малеинового ангидрида и с олефинами, или его прививки полимерной основе (по радикальному механизму). Содержание полярных групп в компатибилизаторе составляет 1–6 мас. %. Содержание компатибилизатора в составе композита может варьироваться от 0,5 до 5 мас. %.

В современных научных исследованиях ведется активный поиск полиолефиновых матриц и компатибилизаторов с функциональными группами, способными к взаимодействию с целлюлозой и лигнином, входящими в состав наполнителя.

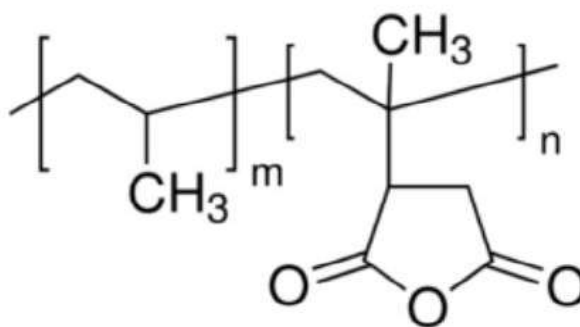


Рисунок 1.4 – Формула малеинизированного полипропилена

Полимерные композиционные материалы с лигноцеллюлозными наполнителями являются перспективными для использования (утилизации) стремительно накапливающихся бытовых полимерных отходов. Применение вторичного полимерного сырья минимизирует количество отходов, вывозимых на полигоны, что позволит снизить выбросы в окружающую среду. Вторичные полимеры,

как правило, имеют ощутимо меньшую стоимость и не настолько привязаны к ценам на энергоносители, как первичное сырье [52].

Полиолефины являются одним из самых устойчивых типов карбоцепных полимеров, и хорошо поддаются вторичной переработке. Результаты исследований [53] показали, что комплексная вязкость расплавов образцов полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) увеличивалась с увеличением числа циклов экструзии, которые проходил образец. Это явление объясняется реакциями сшивки, протекающими в цепях ПЭНП в процессе его экструзии и обусловленными наличием ненасыщенных связей в составе полимера. Та же тенденция наблюдалась при измерении показателя текучести расплава, который уменьшался по мере увеличения числа циклов экструзии. Результаты этой работы показали, что технологические свойства ПЭНП (рис. 1.5) значительно снижаются только после 40-го цикла экструзии. Данные, полученные в результате исследования [54] свидетельствуют о том, что при переработке смеси полиэтиленов низкой и средней плотности даже после пяти последовательных циклов экструзии материал сохраняет стабильность технологических свойств. Сообщается, что физико-механические свойства вторичного полиэтилена низкого давления могут быть существенно улучшены с помощью добавок полиамида-6 [55].

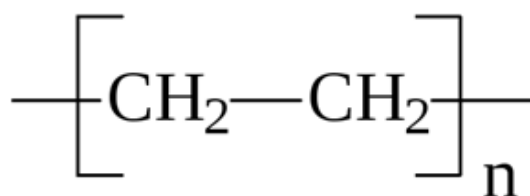


Рисунок 1.5 – Формула полиэтилена

В работе [56] были рассмотрены вопросы производства композитных панелей из переработанных полиэтиленовых бутылок. Результаты исследования указывают на то, что композиты с полимерными фазами вторичных полиолефинов по механическим свойствам не уступают аналогам с первичными полимерами.

В исследовании [57] было изучено использование бытовых крупногабаритных пластиковых и древесных отходов для промышленного производства древесно-полимерного композита. Авторами изучены свойства компаундов с различным содержанием вторичного сырья, установлены технологические режимы получения и определены оптимальные рецептуры ПКМ для производства ящиков и фурнитуры методом литья под давлением.

Несмотря на удачные частные случаи применение вторичных полиолефинов в производстве композитов с лигноцеллюлозными наполнителями растительного происхождения этот вопрос остается недостаточно проработанным, а количество отходов, переработанных данным способом, крайне малым.

### **Композиционные материалы с полимерной фазой поливинилхлорида**

Поливинилхлорид (рис. 1.6) перерабатывается всеми известными способами переработки пластмасс: экструзией, литьем под давлением, каландрированием, прессованием, вальцеванием – и является одним из наиболее распространенных пластиков. Поляризация связи C–Cl в поливинилхлориде меньше, чем у низкомолекулярных алкилхлоридов, что уменьшает реакционную способность атомов хлора.

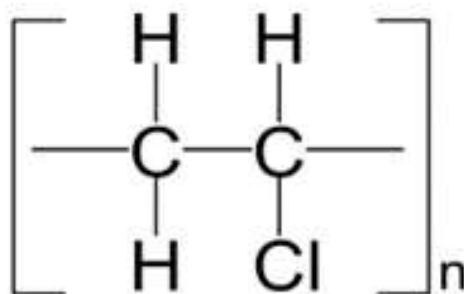


Рисунок 1.6 – Формула поливинилхлорида

Мировой выпуск поливинилхлорида (ПВХ) составляет 16,5 % от общего выпуска пластмасс (третье место в мировом производстве полимерных материалов).

Ассортимент изделий, выпускаемых на основе поливинилхлорида изделий чрезвычайно высок. Они используются в электротехнической, легкой, пищевой промышленности, тяжелом машиностроении, судостроении, сельском хозяйстве, медицине, в производстве стройматериалов. За счет варьирования состава и степени ориентации из поливинилхлорида может быть получен широкий спектр пленок с различными свойствами.

Ассортимент продукции из ПВХ и ее свойства различаются благодаря использованию пластификаторов [58]. Пластификаторы – это низкомолекулярные нелетучие соединения, которые широко используются в полимерной промышленности в качестве добавок, вводимых в состав материала для повышения его пластичности и удобства переработки. Молекулы пластификатора при смешивании с полимером диспергируются между полимерными цепями. Внутри полимера они снижают межмолекулярное притяжение между цепями, позволяя им легко скользить и снижая жесткость полимера [59–64].

Доля пластификатора в составе ПВХ может быть существенной. Так, например, при получении некоторых изделий из ПВХ необходимо добавлять к полимеру до 30 мас. % пластификаторов. Такое количество поливинилхлорида оказывает значительное влияние на свойства материала. В том числе на свойства полимерных композиционных материалов, полученных на основе поливинилхлорида и наполнителей растительного происхождения.

Поливинилхлорид в качестве полимерной матрицы для производства композитов применяется в промышленном масштабе. В Северной Америке в 2005 г. около 10 % древесно-полимерных композитов производилось с поливинилхлоридной матрицей [58].

К достоинствам композитов с полимерной фазой поливинилхлорида относят более низкую стоимость и горючесть по сравнению с композитами с полиолефинами. К недостаткам – высокую плотность и хрупкость, низкую термостойкость. Низкая термостойкость поливинилхлорида (разлагается при 148 °С) приводит к ряду технологических проблем в процессе производства. При перера-

ботке древесно-полимерных смесей даже при незначительном перегреве происходит выделение газообразного хлористого водорода, что помимо экологических проблем приводит к коррозии оборудования;

Использование натуральных волокон для армирования поливинилхлорида имеет несколько целей, в том числе: разработка материалов на основе возобновляемых ресурсов, снижение стоимости композиционного материала по сравнению с исходным полимером; уменьшение усадки, увеличение показателей некоторых эксплуатационных свойств материала, например, предела прочности при изгибе и ударной вязкости. Термопласты, армированные волокнами природного происхождения, сочетают в себе такие качества, как жесткость, механическая прочность и возможность вторичной переработки. Основным типом лигноцеллюлозного наполнителя для крупнотоннажных термопластов традиционно является древесная мука [65], использование которой имеет ряд неоспоримых достоинств и недостатков, описанных в предыдущей главе.

Кроме того, наполнение поливинилхлорида волокнами растительного происхождения приводит к значительному снижению себестоимости материала, а также повышает его потенциал к биоразложению при захоронении в грунте.

Экологическая озабоченность по поводу отходов поливинилхлорида обусловлена высоким содержанием в них хлора. При утилизации на свалках или полигонах, особенно при сжигании отходы ПВХ могут образовывать токсичные хлорорганические соединения. В последние годы наблюдается растущий интерес к изучению биodeградации пластмасс на основе нефти с перспективой разработки инновационных стратегий смягчения их воздействия на окружающую среду. Одной из таких стратегий традиционно является использование отходов поливинилхлорида для получения композиционных материалов.

В настоящее время исследуется возможность использования отходов ПВХ в качестве заполнителя для строительных смесей (цементов) [66, 67]. Результаты испытаний показывают, что до 20 мас. % отходов ПВХ совместно с 30 мас. % дробленого гранулированного доменного шлака можно использовать в качестве частичной замены цемента марки М50 без ухудшения прочностных свойств бетона. Также

сообщается, что использование ПВХ-отходов кабельной продукции в качестве частичной замены песка в строительных смесях уже при введении 5 мас. % в состав композита приводит к 50 % падению большинства физико-механических свойств бетона.

Перспективным направлением представляется использование отходов ПВХ для изготовления фильтрационных мембран [68]. Для этого был получен композиционный материал на основе вторичного ПВХ и ацетата целлюлозы. Такое сочетание компонентов позволило преодолеть гидрофобную природу поливинилхлорида и обеспечить эффективность фильтрования. Этот параметр оценивали по степени очистки воды от сывороточного альбумина. Результаты испытаний показали, что мембрана, сконструированная из композита состава вторичный поливинилхлорид / ацетат целлюлозы, на 90 % эффективней по сравнению с мембраной из первичного поливинилхлорида.

Вторичный поливинилхлорид может быть использован в качестве полимерной матрицы для получения древесно-полимерных композитов. В качестве наполнителя для таких композитов в работе [69] предлагается использовать древесный опил. Авторы отмечают, что армирование отходов ПВХ древесными опилками приводит к значительному увеличению прочности при растяжении, а использование в качестве пластификатора пропилен гликоля снижает этот показатель и термическую стабильность материала. Переработанные пластифицированные поливинилхлоридные композиты могут использоваться в производстве изоляции электрических кабелей, упаковке и автомобилестроении.

### **1.3 Лигноцеллюлозные наполнители для полимерных композитов**

Лигноцеллюлозные наполнители можно условно разделить на две большие группы: древесного и недревесного происхождения.

## Наполнители древесного происхождения

К группе наполнителей древесного происхождения относятся древесная мука, древесные опилки, древесная стружка, древесная пыль, древесные и целлюлозные волокна и другие древесные частицы. Химический состав наполнителей древесного происхождения показан на рисунке 1.7 [70].

Основным типом наполнителя, используемого при производстве древесно-полимерных композитов с полимерной фазой полиолефинов, является древесная мука [71, 72].

Ключевыми преимуществами этого типа лигноцеллюлозного сырья являются относительно низкая стоимость, повсеместная доступность и высокий уровень физико-механических свойств, обеспечиваемый его применением. В тоже время использование древесной муки в качестве наполнителя для ПКМЛЦ с термопластичными полимерными матрицами сопряжено с рядом недостатков.

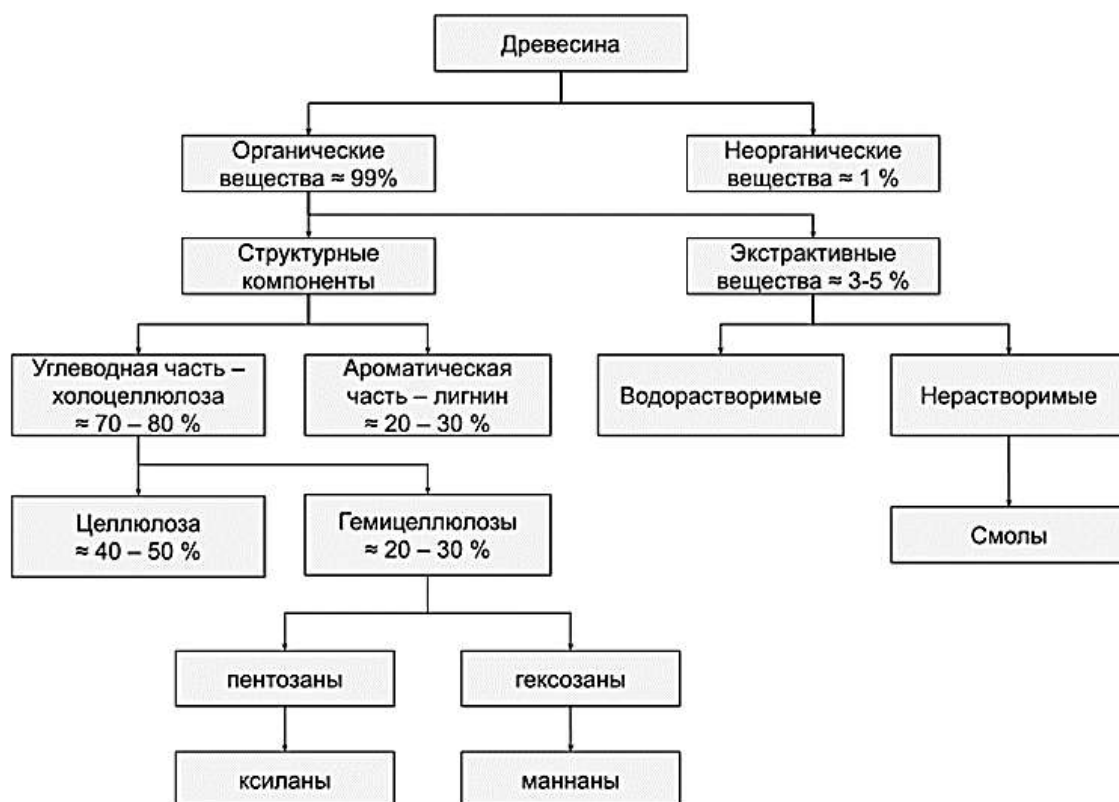


Рисунок 1.6 – Химический состав наполнителей древесного происхождения

Древесная мука в отличие от древесных опилок и различных отходов сельского и лесопромышленного хозяйства не является побочным продуктом и ее получение требует организации собственного производства. Производство древесной муки, несмотря на кажущуюся простоту является нетривиальной задачей. На территории Российской Федерации предприятия-производители древесной муки располагаются крайне неоднородно, а с точки зрения логистики транспортировка материала с насыпной плотностью 250–400 кг/м<sup>3</sup> на дальние расстояния является экономически нецелесообразной. Кроме того, хотя древесная мука и является возобновляемым ресурсом в соответствии с принятой классификацией, ее период возобновления исчисляется десятилетиями. Вследствие перечисленных недостатков большое число исследований посвящено изучению возможности замены древесной муки на более дешевые наполнители растительного происхождения, в том числе отходы аграрного и лесопромышленного комплекса [73].

Одним из наиболее крупнотоннажных типов отходов лесопромышленного комплекса, пригодных для использования в качестве наполнителя для ПКМЛЦ с полиолефиновыми матрицами, являются древесные опилки, образующиеся при лесопилении и деревообработке.

Большой цикл исследований реологических свойств древесно-полимерных смесей (ДПС) с содержанием в них древесных опилок до 60 мас. % был выполнен В. П. Ставровым. Так, например, в работах [74, 75] исследовались реологические свойства расплавов полипропилена, наполненных сосновыми опилками. В этих исследованиях рассмотрено влияние размеров древесных частиц (2–5 мм), содержания (60–70 %) и влажности опилок (8–10 %) на реологические свойства ДПС при температурах 180–240 °С. В патенте США [76] заявлен способ получения ПКМ из композиции термопластичных полимеров (полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида), содержащей 60–95 мас. % полимерной фазы и 20–30 мас. % волокон, полученных из древесных опилок. Древесно-полимерные смеси получали методом вальцевания, а затем экструдировали с последующим получением листов. Полученные таким способом композиты рекомендуется использовать для внутреннего и наружного применения и в производстве мебели.



Р. Г. Сафин с коллегами [77], изучая влияние состава ПКМЛЦ с фазами полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) установили, что увеличение содержания древесных опилок в композите от 60 до 80 мас. % незначительно влияет на его водопоглощение. Вид связующего играет существенную роль: у образцов, на основе ПП наблюдалось меньшее водопоглощение за 24 часа, чем у образцов на основе полиэтилена.

В работе [78] исследовано влияние размеров и содержания древесных частиц на показатели вязкопластических свойств композиций состава древесные опилки / полипропилен (ДО/ПП). Установлено, что при максимальной степени наполнения (60 мас. %) коэффициент консистенции композиции почти на два порядка больше, чем у матричного полимера. Следовательно, влияние скорости скольжения на касательные напряжения, возникающие при течении, с увеличением степени наполнения существенно снижается. Относительное изменение предела текучести с увеличением степени наполнения композиции ДО/ПП несколько меньше, чем изменение коэффициента консистенции. Температурная зависимость показателей вязкопластических свойств композиций с увеличением степени наполнения уменьшается. С увеличением длины частиц наполнителя коэффициент консистенции и предел текучести композиций уменьшается, а показатель степени в законе течения увеличивается. При средней длине частиц более 3 мм влияние этого параметра снижается. Наблюдаемое влияние длины частиц на показатели вязкопластических свойств композиций ДО/ПП объясняется авторами не только изменением вероятности взаимного контакта частиц при деформировании, но и изменением ориентации частиц, поскольку длина частиц в исследованных композициях соизмерима с толщиной образцов. Увеличение длины частиц приводит к более строгой ориентации их в плоскостях, параллельных плитам, что улучшает условия относительного сдвига при деформировании образца. Увеличение степени наполнения, уменьшение длины частиц и повышение температуры, а также наличие полимерной пленки и смазки на границе образца с плитами способствуют снижению коэффициента трения материала.

В работе [79] была оценена ползучесть и некоторые механические свойства композитов на основе полипропилена и древесного волокна двух видов: короткого и длинного. Содержание наполнителя в композитах варьировалось от 40 до 50 %. В качестве компатибилизатора применялся полипропилен, привитый малеиновым ангидридом. Компоненты предварительно подсушивались при 80 °С, а затем смешивались в высокоскоростном миксере. Образцы подготавливались методом экструзии при температуре 150–180 °С. Установлено, что с увеличением содержания наполнителя в составе композита показатель ударной вязкости по Шарпи уменьшается. Подобная тенденция характерна и для композитов, содержащих длинные полимерные волокна. Авторы отмечают, что модуль ползучести композитов на основе ПП уменьшается с ростом температуры. Влажность композитов возрастает прямо пропорционально содержанию в них древесных волокон, но введение 5 % мас. полипропилена с прививкой малеинового ангидрида позволяет значительно снизить гидрофильность этого материала.

В работе [80] проводится сравнение показателей физико-механических свойств композитов с полипропиленовой матрицей и различными наполнителями. Образцы были получены методом экструзии. У большей части исследованных образцов наблюдался рост показателей физико-механических свойств при увеличении содержания наполнителя в их составе. Наиболее упругими являются образцы композитов, наполненных короткими углеродными волокнами. Наибольшей прочностью при растяжении обладают композиты с 50 мас. % длинных стеклянных волокон. По показателю ударной вязкости все полученные образцы уступают чистому полипропилену. Наибольшей ударной вязкостью (55 кДж/м<sup>2</sup>) обладает композит с 50 мас. % льна. Образцы с древесными частицами показали наименьшие результаты, их ударная вязкость не превышает 20 кДж/м<sup>2</sup>. Авторы предполагают, что ПКМ с древесными наполнителями имеют хорошие перспективы в конкуренции со стеклопластиковыми и композитными, наполненными углеродными волокнами, благодаря относительно низкой стоимости сырья.

В работе [81] освещены вопросы влияния компатибилизаторов на свойства древеснонаполненных полипропиленов. В качестве компатибилизатора использовался малеинизированный полипропилен. Содержание компатибилизатора составляло 6 мас. %. В качестве наполнителя использовали древесные волокна длиной 1,2 и диаметром 0,03 мм. Образцы композитов были получены экструзией при 170–190 °С. При увеличении содержания наполнителя наблюдался рост прочности при растяжении. Наиболее эффективными оказались компатибилизаторы, с наибольшей массовой долей малеинового ангидрида и наименьшей длиной молекулярной цепи. Наибольшую ударную вязкость обеспечивает применение компатибилизатора с наименьшим содержанием малеинового ангидрида и наибольшей молекулярной массой. Независимо от содержания малеиновых групп и длины цепей макромолекул компатибилизатора, его присутствие в составе композита позволяет значительно повысить прочность материала.

В работе [82] была исследована микроструктура ПКМ с полимерной фазой полипропилена и сосновой древесной мукой. В качестве компатибилизатора использовали малеинизированный полипропилен. В результате исследования была установлена связь между микроструктурой, коэффициентами трения и износа ПКМЛЦ. Значения коэффициентов трения полученных композитов и древесины очень близки, но в тоже время значительно выше чем у полипропилена. Механизм износа ПКМЛЦ отличается от механизма износа древесины, поскольку из-за присутствия полипропилена в структуре композита снижается влияние негативных эффектов расслаивания и продольного прогиба. Плотность образцов ПКМЛЦ выше плотностей исходных компонентов благодаря нарушению ячеистой структуры древесины и заполнению ее полипропиленом.

В работе [83] рассмотрены вопросы влияния содержания смазки на механические и реологические свойства ПКМЛЦ на основе полипропилена и древесных опилок. В качестве полимерной матрицы в работе был также использован полипропилен, а в качестве наполнителя – древесные опилки. В качестве смазки использовали лубрикант Struktol TPW-113, в качестве компатибилизатора – малеинизированный полипропилен. Образцы ПКМЛЦ были получены экструзией при

170–190 °С. Авторы отмечают, что прочность при растяжении увеличивается пропорционально росту содержания компатибилизатора в составе композита, и уменьшается с ростом содержания в образце лубриканта. Показатель текучести расплава полученных образцов также возрастает пропорционально увеличению массовой доли лубриканта. Улучшение качества поверхности образцов ПКМЛЦ в присутствии лубриканта и компатибилизатора подтверждается фотографиями сканирующей электронной микроскопии.

В работах [84–87] рассмотрены вопросы биостойкости ПКМЛЦ с полипропиленовой полимерной фазой. В качестве наполнителей использовались отходы сельскохозяйственных культур: рисовой шелухи, сахарного тростника, а также костная мука. В качестве компатибилизатора применялся малеинизированный полипропилен. Образцы ПКМЛЦ были получены экструзией при 160–185 °С. Биостойкость полученных композитов оценивалась по изменению массы после выдержки в грунте. Авторы отмечают, что использование шелухи риса и жмыха сахарного тростника в качестве наполнителя для композитов с полипропиленовой матрицей позволяет улучшить физико-механические свойства по сравнению с композитом с древесной мукой, за исключением ударной вязкости.

При производстве различных древесных материалов и изделий при их шлифовании образуются существенное количество шлифовальной пыли, например, при изготовлении древесностружечных, древесноволокнистых плит и фанеры. В литературе отсутствуют сведения о применении древесной шлифовальной пыли при получении ПКМЛЦ.

К альтернативным наполнителям древесного происхождения также следует отнести древесный лигнин, образующийся в результате деятельности целлюлозно-бумажных и гидролизных производств. Лигнин – смесь природных ароматических полимеров сходного химического строения. Это второй по распространенности полимер на земле после целлюлозы. Содержание лигнина в древесине хвойных пород составляет 23–38 мас. %, а в лиственных породах – 14–25 мас. %.

Содержание лигнина является ключевым фактором, определяющим механическую прочность стволов и стеблей растений. Лигнин также обеспечивает герметичность клеточных стенок и определяет цвет одревеневшей ткани. Одревеневшие клеточные ткани по своей структуре напоминают железобетон, в котором функции арматуры выполняет целлюлоза, а функции бетона лигнин. В этом случае древесные ткани можно рассматривать как природный композиционный материал, в котором целлюлоза отвечает за гибкость, ударную прочность и прочность при изгибе, а лигнин – за жесткость и твердость [88].

Получение химически чистого лигнина из растительного сырья представляется весьма трудоемкой задачей. Вследствие чего лигнин не получают специальными промышленными методами. Лигнин и его химически модифицированные формы являются отходами различных химико-технологических производств. В результате химической переработки растительного сырья молекулярная масса лигнина падает в несколько раз, а химическая активность значительно увеличивается. Исходя из этого принято различать протолигнин, содержащийся внутри растений в естественной форме, и технические лигнины, полученные извлечением из растительной ткани при помощи различных физико-химических методов.

На целлюлозно-бумажных производствах образуются водорастворимые формы лигнина. Существует две основные технологии варки целлюлозы: более распространенная сульфатная варка (щелочная) и менее употребляемая сульфитная (кислотная) варка. Лигнин, получаемый в сульфатном производстве, так называемый сульфатный лигнин в большей степени утилизируется в энергетических установках целлюлозных заводов [89]. В сульфитном производстве образуются растворы сульфитных лигнинов (лигносульфонаты), часть которых накапливается в лигнохранилищах, а часть уходит со сточными водами. Побочным продуктом деятельности гидролизных производств является порошок или гидролизный лигнин. Этот вид лигнина труднее всего подвергнуть утилизации, и за долгие годы работы гидролизных производств накоплены огромные объемы этого типа сырья.

Сухой лигнин – хорошо горючее вещество (его теплотворная способность может достигать 6500 ккал/кг), а в виде пыли может быть взрывоопасен. Температура воспламенения лигнина – 195°C, температура самовоспламенения – 425°C и температура тления – 185°C. Поэтому отвалы лигносодержащих продуктов представляют повышенную пожарную угрозу.

Каждый год в результате деятельности промышленных производств в мире образуется более 70 миллионов тонн технических лигнинов. По данным исследований International Lgnin Institute на сегодняшний день в мире используется на промышленные и сельскохозяйственные цели используется менее 2 % всех образующихся лигнинов [90]. Демполимеризация лигнина с образованием фенола и бензола и их производных при сопоставимом качестве продуктов обходится значительно дороже традиционных методов получения этих веществ. Большая часть лигнина, производимого человечеством, сжигается в энергетических установках или складывается в местах размещения и захоронения отходов. Полная утилизация технических лигнинов представляет собой нетривиальную инженерную задачу.

Обычно утилизацией лигносодержащих веществ занимаются предприятия-производители: гидролизный и сульфатный лигнин, а также лигносульфонаты постоянно в качестве товаров присутствуют на международном рынке. Однако до сих пор не существует ни российских, ни международных стандартов на технические лигнины. Трудность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его химической структуры, а также нестойкостью лигнина к химическим и физическим (термическим) воздействиям. От специфики данных воздействий очень сильно зависят свойства конечного продукта. Более того, эти свойства могут меняться в очень широких пределах, вследствие чего стандартизация товарных технических лигнинов всегда сопряжена с рядом трудностей.

Одним из наиболее перспективных методов утилизации неиспользуемого лигнина является его использование в качестве сырья для производства полимерных композиционных материалов, в частности в сочетании с синтетическими термопластами, например, полиэтиленом низкого давления [91–96].

Известно, что скорость биодеструкции полимерного композита зависит как от химического строения полимера, так и наполнителя, а также от их доли в составе материала. Одним из основных факторов, определяющих скорость биодеструкции наполнителя, является содержание в нем лигнина и целлюлозы. Однако на сегодняшний день изучение влияния химического состава наполнителей ПКМЛЦ на скорость их биоразложения пока не имеет системного характера. В первую очередь это связано с неоднородностью и не постоянством химического состава растительного сырья, применяемого в качестве наполнителей для полимерных композитов.

### **Наполнители недревесного происхождения**

Для получения полимерных композитов широкое применение в качестве наполнителей находят органические волокна. По сравнению с традиционными синтетическими волокнами натуральные волокна очень дешевы и перспективны. Годовая потребность полимерной отрасли в наполнителях растительного происхождения оценивается в 200–400 тысяч тонн. При сохранении физико-механических свойств наполненного материала на достаточном уровне, использование наполнителей недревесного происхождения для производства композитов с термопластичными полимерными матрицами представляется перспективным методом утилизации различных видов аграрных отходов.

Использование натуральных органических волокон для армирования термопластичных полимеров имеет несколько целей, в том числе: разработка материалов на основе возобновляемых ресурсов; снижение стоимости композиционного материала по сравнению с исходным полимером; уменьшение усадки; увеличение показателей некоторых эксплуатационных свойств материала, например, предела прочности при изгибе [97]. Термопласты, армированные волокнами природного происхождения, сочетают в себе такие качества как жесткость, механиче-

ская прочность и возможность вторичной переработки. Сегодня во всем мире ведется активный поиск альтернативных видов наполнителей, преимущественно относящихся к возобновляемым ресурсам [98].

Длинные натуральные волокна растительного происхождения считаются превосходными армирующими наполнителями для ПКМЛЦ. Ресурсы сырья для получения натуральных волокон являются возобновляемыми, и запасы его в мире большие (таблица 1.1) [99].

К недостаткам длинных натуральных волокон часто относят поглощение влаги и набухание, трудности равномерного смешения с расплавом термопласта. Льняное волокно сильно подвержено абразивному износу, что является крайне негативной характеристикой для некоторых инструментов. Потребители также сообщают, что у сельскохозяйственных волокон очень сильный запах. При нагревании запах льняного волокна сопоставим с запахом тухлой рыбы. Пшеничная солома пахнет как навоз. Конопляное волокно пахнет марихуаной (хотя поставщики и оспаривают это утверждение), а рисовые отруби как поджаренные хлопья для каши. Такие запахи будут у формованных деталей, и это неважно, если деталь используется на свежем воздухе, в качестве настила или кровельной дранки. Но запах может быть серьезным аргументом против использования на кухне или для изготовления деталей внутренней отделки автомобиля. Кроме того, длинное целлюлозное волокно хорошего качества в 10 раз дороже древесной муки. Поэтому, в основном, по экономической причине, ПКМЛЦ с натуральными волокнами находят ограниченное промышленное применение, преимущественно, в автомобилестроении. Из измельченных наполнителей в составе ПКМЛЦ применяются разнообразные частицы различных древесных пород, кустарников, однолетних растений, плодов, травы, морских водорослей. Так, например, были проведены исследования возможности получения ПКМЛЦ с наполнителями из муки морских водорослей, сгнивших бананов и их кожуры, скорлупы грецкого ореха, листьев ананасового дерева и пальм, отходов чая мате.



Таблица 1.1 – Перечень потенциальных источников волокна в мире

Источники волокна	Мировой запас, тонн
Древесина	1 750 000 000
Солома (пшеница, рис, овес и др.)	1 145 000 000
Стебли (кукуруза, сорго, хлопок)	970 000 000
Багасса сахарного тростника	75 000 000
Тростники	30 000 000
Бамбук	30 000 000
Хлопок	15 000 000
Ядровые волокна (джут, кенаф, пенька)	8 000 000
Папирус	5 000 000
Луб (джут, кенаф, пенька)	2 90 000
Хлопковый пух	1 000 000
Трава <i>Esparato</i>	500 000
Листья (сизаль, абака, генеген, ананас)	700 000
Трава <i>Sabai</i>	200 000
Итого	4 035 080 000

Одним из потенциальных дешевых сырьевых ресурсов для получения ПКМЛЦ являются растительные ресурсы, в том числе отходы аграрного происхождения [100–113]. Известно применение аграрных отходов переработки злаковых культур шелухи и соломы риса, шелухи гречи, соломы пшеницы, соломы ржи в качестве наполнителей для получения ПКМ. В значительных объемах в мире производят изделия из ПКМЛЦ, в которых вместо древесной муки используют оболочку семян (шелуху, лузгу) риса. В России, являющейся одним из мировых лидеров по производству пшеницы, отходы переработки пшеницы в производстве ПКМ не используют.

По химическому составу шелуха риса в основном отличается от шелухи пшеницы содержанием до 19 % диоксида кремния и имеет примерно одинаковое с шелухой пшеницы содержание целлюлозы (28–48 %) и лигнина (12–30 %). Известно, что введение в состав ПКМ минеральных наполнителей повышает их

прочность и модуль упругости при изгибе, огнестойкость и антиоксидантную способность.

С учетом названных факторов перспективным к применению в качестве армирующего наполнителя для композитов с термопластичными полимерными матрицами на территории Российской Федерации могут волокна конопли технической, шелухи проса и кориандра.

Конопля – род однолетних лубоволокнистых растений семейства Коноплевые (*Cannabaceae*). Это достаточно неприхотливая культура, способная произрастать в умеренном климате большинства регионов Российской Федерации. Она практически не нуждается в минеральных удобрениях, не требовательна к погодным условиям и лишь в незначительной степени подвержена вредителям. С древнейших времен конопля использовалась человечеством в качестве сырья для изготовления бумаги, одежды, обуви, веревок, нитей, канатов и тросов. Широкое распространение конопли в производстве этих изделий обусловлено высокой прочностью ее волокон (пеньки).

Известно, что до 1990 г. на территории Российской Федерации техническая конопля занимала около 10 % площадей всех посевных сельскохозяйственных культур. При этом она приносила сельскохозяйственной отрасли до 50 % доходов. Согласно данным Краснодарского научно-исследовательского института сельского хозяйства имени Лукьяненко, в настоящее время доходы с одного га конопли могут превышать 250 тыс. руб. Для сравнения, доход с одного га пшеницы (при средней урожайности 50 ц/га) составляет всего 50–70 тыс. руб. Стоит отметить, что уже в 1998 г. на международном совещании в Санкт-Петербурге конопля была названа главной сельскохозяйственной культурой XXI в. наравне с пшеницей и соей. Разностороннее использование семян, волокон, костры технической конопли, а также возможность получения хороших урожаев без пестицидов дает конопле целый ряд преимуществ перед другими сельскохозяйственными культурами. К тому же культивирование конопли является практически безотходным [114].

Сегодня в Российской Федерации посевы технической конопли более чем в 100 га имеют очень ограниченный круг предприятий (не более 10). Эти

же предприятия являются основными переработчиками урожая технической конопли. Основными продуктами их деятельности являются конопляное масло и волокно. Известно, что на 2016 г., по 700 га посевов конопли приходится на Пензенскую и Мордовскую области, по 450 га – на Орловскую и Рязанскую. Еще около 225 га приходится Алтайский край, и 125 га на Новосибирскую область. Посевы в остальных регионах не превышают 50 га.

Просо обыкновенное (*Panicum miliaceum*) – это однолетнее растение относящееся к роду *Panicum*. Кроме того, просо – это важная продовольственная крупяная культура. Это одна из самых жаростойких засухоустойчивых культур. На территории России к регионам, в которых возделывается просо относятся юго-восток Поволжья, Центрально-Черноземная зона, Северный Кавказ, Западная Сибирь, небольшие участки Восточной Сибири. В России в 2001–2005 гг. посевная площадь проса составляла 1 миллион га или 2 % от посевной площади всех зерновых культур.

Известно, что волокна стеблей проса могут быть использованы в целлюлозно-бумажном производстве [115, 116]. Сообщается, что целлюлозная масса, полученная из проса с помощью сульфатного процесса, содержит в основном короткие волокна и является отличной заменой целлюлозной массы древесины лиственных пород [117]. В Канаде был проведен экономический анализ использования проса для производства целлюлозы, который свидетельствует целесообразности культивации проса для нужд ЦБП, особенно на бедных почвах. Также сообщается о возможности применения волокон проса в производстве древесноволокнистых плит [118].

Существуют данные о применении целлюлозных волокон, полученных щелочной варкой проса, в качестве армирующих наполнителей для ПКМЛЦ. В качестве полимерной матрицы работе применяли полипропилен, в качестве компатибилизатора – малеинизированный полипропилен. Волокна были получены щелочной варкой стеблей проса вида *Panicum virgatum L.* Введение в полипропилен 30 мас. % волокон проса привело к увеличению модуля упругости при изгибе примерно в 2,5 раза по сравнению с ненаполненным полипропиленом.

Предел прочности при изгибе при наполнении полипропилена волокнами проса увеличился вдвое, ударная вязкость незначительно снизилась. Авторы отмечают, что по значениям физико-механических свойств композиты с волокнами проса приближаются к значениям образцов, наполненных волокнами льна и джута, что является хорошим показателем качества смешения компонентов и прочности материала.

Кориандр представляет собой однолетнее травянистое растение рода кориандр (*Coriandrum*) из семейства зонтичные. Начиная с древних времен, кориандр широко используют в медицине и кулинарии. Из плодов кориандра получают эфирное масло, которое используют для синтеза душистых веществ, применяемых в парфюмерии и косметике. Эфирное масло кориандра также используют в технике, мыловарении и текстильной промышленности [119]. В большом количестве кориандр культивируется на территории юго-восточных областей европейской части Российской Федерации и Крымского полуострова. Значительные масштабы производства кориандра в Южных регионах Российской Федерации обуславливают важность поиска эффективного способа использования отходов производства этой сельскохозяйственной культуры

Тростник (*phragmites*) – род растений, относящийся к семейству злаковых. Это многолетнее травянистое растение высотой до пяти метров, с длинными ползучими корневищами. Он широко распространен на территории Российской Федерации. Произрастает у берегов водоемов, большей частью на глубине до 1,5 метров, на болотах и болотистых лугах. Также распространен на солончаках, песках, склонах с близкими грунтовыми водами; иногда встречается как сорняк на полях [120]. Солома тростника – ценный источник лигноцеллюлозного сырья, которое может представлять интерес не только в качестве наполнителя для термопластичных полимеров. В различное время предпринимались попытки использовать волокна тростника в целлюлозно-бумажном производстве [121–135].

Работа [126] посвящена получению термопластичного композита на основе тростника. В данной работе осуществлялась химическая модификация тростнико-

вых волокон путем этерификации, а именно бензилирования. В качестве полимерных матриц в исследовании были использованы различные типы термопластичных полимеров. В качестве наполнителя использовались необработанные и бензилированные тростниковые волокна. Содержание наполнителя в образцах варьировалось в интервале от 30 до 40 мас. %.

Авторы сообщают, что волокна тростника, благодаря высокому качеству целлюлозы, обладают хорошими прочностными свойствами по сравнению с другими армирующими материалами, такими как стекло и минералы. Однако высокая гидрофобность большинства термопластов, вызывает проблемы совместимости с гидрофильными лигноцеллюлозными наполнителями. Авторы предлагают следующие основные способы улучшения межфазного взаимодействия (адгезии) между матрицей и наполнителем: химическая модификация наполнителя (этерификация, бензилирование), обработка силаном, привитая сополимеризация либо использование компатибилизаторов. Сообщается, что предварительное покрытие древесного наполнителя терморезактивными смолами значительно улучшает механические свойства композитов с термопластами. Эти методы обычно основаны на использовании реагентов, которые содержат функциональные группы, способные вступать в реакцию с образованием химических связей с гидроксильными группами лигноцеллюлозного наполнителя; при сохранении хорошей совместимости с матрицей. Межфазная адгезия улучшает передачу напряжения между компонентами и приводит к улучшению механических и физических свойств композита. В работе показано, что бензилирование волокон тростника облегчает смешивание фаз композита и улучшает совместимость с полимерной матрицей. Главным недостатком поверхностной обработки лигноцеллюлозных наполнителей является значительное увеличение стоимости конечного продукта [127].

В работе [128] сообщается об исследовании механических свойств полипропилена и полимолочной кислоты, армированных волокнами тростника. В результате введения волокна наблюдалось значительное увеличение показателей модуля упругости (жесткости) материала при использовании компатибилизаторов, содержащих функциональные группы малеинового ангидрида.

В исследовании [129] были рассмотрены вопросы влияния добавок тростникового волокна в ПКМ с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности на термомеханические свойства материала. В работе не использовались какие-либо compatibilizatory. Предметом исследования являлось изменение термомеханических свойств ПКМ после серии последовательных циклов экструзии. Отмечается, что введение тростниковых волокон в состав полимерной матрицы благотворно сказалось на термическую стабильность материала.

Подсолнечник однолетний, или подсолнечник масличный (лат. *Helianthus annuus*) – однолетнее травянистое растение из рода подсолнечник семейства Астровые (лат. *Asteraceae*). Подсолнечник выращивают ради пищевого масла, получаемого из его семян. Подсолнечное масло – одно из трех наиболее распространенных пищевых масел, наряду с рапсовым и оливковым. Поэтому подсолнечник широко культивируется. Так, в 2010 году его посевная площадь составляла 16 % от всех посевных площадей в мире. [130]. По данным Министерства сельского хозяйства посевные площади подсолнечника на территории Российской Федерации составляли 9,17 миллионов га [131]. Очевидно, что основной интерес для промышленности представляют семена подсолнечника, в то время как промышленное использование стеблей подсолнечника сильно ограничено, несмотря на сообщения об их высоких механических характеристиках и хороших теплоизоляционных свойствах.

Сообщается, что свойства стеблей подсолнечника в значительной степени зависят от положения волокон относительно центра стебля. В исследовании [132] определены механические свойства сердцевины и коры стеблей подсолнечника при различной влажности. Кора и сердцевина обладают разными механическими и гигроскопическими свойствами: жесткость коры значительно выше, чем у сердцевины, а коэффициент диффузии влаги у сердцевины значительно больше, чем у коры. Такое различие свойств в основном обусловлено клеточным составом и морфологией различных частей стебля: кора состоит из склеренхимы, паренхимы и ксилемы, в то время как сердцевина состоит только из паренхимы. Кроме того, морфологическая структура и пористость как коры, так и сердцевины изменяются

по направлению роста ствола, что приводит к изменению как механических, так и гигроскопических свойств стебля: модуль Юнга и прочность при растяжении коры и сердцевины увеличивались при движении вдоль ствола (снизу-вверх), в то время как значение коэффициента диффузии влаги уменьшилось. Также установлено, что содержание влаги в образце влияет на механические свойства как коры, так и сердцевины стеблей подсолнечника: наибольшие значения жесткости и прочности при сжатии показали образцы с относительной влажностью 33 %, а самые низкие – с относительной влажностью 75 %.

Известно, что при температуре 20 °С сердцевина стебля подсолнечника может поглощать более 2000 % своего веса при погружении в воду [132]. Поэтому одним из важных направлений применения стеблей подсолнечника может стать производство биосорбентов. Это направление привлекает большое внимание исследователей вследствие своих экологических преимуществ.

В исследовании [144] сердцевины стеблей подсолнечника (ССП) были использованы непосредственно в качестве биосорбентов для сорбции текстильных красителей. Был определен химический состав использованных ССП: 34,17 % – целлюлоза, 5,39 % – гемицеллюлозы, 17,24 % – пектина и 3,65 % – лигнин. Зольность ССП составляла 16,28%. В ходе работы была изучена корреляция между сорбционными свойствами, условиями обработки и физико-химической структурой сорбента. Испытания показали эффективность использования ССП в качестве сорбента: 97 % красителя адсорбировалось через 30 минут контакта с сорбентом при температуре от 35 до 70 °С в широком диапазоне pH (3,5–12). Максимальная сорбционная емкость ССП по метиленовому синему составила 346,32 мг/г. Экспериментальные данные также показали высокую склонность сорбентов на основе сердцевины стеблей подсолнечника к регенерации и, следовательно, возможность многократного использования такого сорбента.

В работе [133] рассмотрены вопросы использования композиционного материала на основе стеблей подсолнечника и эпоксидной смолы в качестве теплоизоляционного. Полученный материал показал высокую эффективность в соответствии с турецким стандартом TS 805 EN 601.

В исследовании [134] были определены термические, механические и акустические свойства изоляционного материала, полученного на основе хитина и измельченных стеблей подсолнечника. В результате работы были получены композиты с теплопроводностью  $0,056 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , прочностью при растяжении 2 МПа и коэффициентом поглощения звука 0,2. Такие значения показателей механических и тепловых свойств сопоставимы с характеристиками коммерчески доступных изоляционных материалов.

Наполнители для ПКМЛЦ растительного происхождения активно исследуются по всему миру. Особенное внимание альтернативные источники натуральных волокон вызывают в странах тропического пояса, что обусловлено, вероятно, видовым разнообразием тропических растений [135–142]. Вследствие широкой доступности и способности к быстрому восстановлению большой интерес для химической промышленности представляет биомасса однолетних растений и кустарников.

Среди наиболее ценных источников лигноцеллюлозных волокон можно выделить слоновую траву (*Pennisetum purpureum*), произрастающую в центральной и южной Африке [140, 141]. Ее урожайность достигает 400 т/га. Слоновая трава применяется как армирующий наполнитель для ПКМ с полиэфирными, эпоксидными и полиуретановыми матрицами. Изделия из таких композитов успешно применяются в аэрокосмической отрасли. Отмечается, что армирование материала слоновой травой приводит к увеличению прочности при растяжении и изгибе, а также снижению плотности материала. Кроме того, ПКМ, со слоновой травой обладают высокими теплоизоляционными свойствами. Наилучшие физико-механические свойства демонстрируют образцы композита с полиэфирной матрицей и 25 мас. % слоновой травы в составе. Главным недостатком слоновой травы является высокая гидрофильность, характерная и для композитов, армированных этим видом волокна.

В работе [142] описываются композиты на основе полипропилена и растительных волокон многолетнего растения *Eulaliopsis binata* (более известного как Сабай). Химический состав волокон *Eulaliopsis binata* отличается высоким



содержанием флавоноидов (630 мг/г) и фенолов (510 мг/г). Вследствие этого волокна Сабая имеют высокие антибактериальные и противогрибковые свойства. Прочность при разрыве волокон Сабая составляет 493 МПа, а их модуль упругости при растяжении превышает 20 ГПа. Отмечается, что композиты с полипропиленовой полимерной матрицей и волокнами Сабая обладают высокими показателями звуко- и теплоизоляционных свойств.

ПКМЛЦ с полипропиленовой матрицей и измельченной травой Ветивер (*Chrysopogon zizanioides*), широко представлены в промышленности Таиланда. Такие материалы применяют в производстве мебели и офисной техники. В работе [143] представлены результаты исследования кинетики пиролиза композитов на основе полипропилена и измельченной травы *Chrysopogon zizanioides*. Был проведен термогравиметрический анализ и составлены математические модели кинетики термодеструкции образцов армированного полипропилена.

Известно, что натуральные волокна травы Мендонг (*Fimbristylus globulosa*) обладают высокими прочностными характеристиками. Благодаря этому Мендонг может применяться в качестве армирующего наполнителя для полимерных композиционных материалов [144].

С учетом географических и климатических условий Российской Федерации перспективным источником лигноцеллюлозных волокон растительного недревесного происхождения является фитомасса трав естественных сенокосов. Средняя урожайность сенокосов бобово-злаковых трав достигает 2–5 т/га, а при использовании удобрений возрастает до 10 т/га [145, 146]. Таким образом, потребности в наполнителе растительного происхождения небольшого завода по производству композиционных материалов могут быть удовлетворены при эксплуатации сенокоса площадью около одного квадратного километра.

Опавшие листья содержат углеводы, флавоноиды, микроэлементы, белки и некоторые другие ценные органические вещества [147]. В однолетней хвое во время вегетационного периода присутствуют моносахариды (глюкоза, фруктоза), дисахариды и трисахариды, а также высокомолекулярные углеводы (крахмал, гемицеллюлоза и целлюлоза). Известно, что в состав листьев тополя входят

сахароза, трисахариды и пектин [148]. Опавшие листья различных пород деревьев также могут содержать значительное количество лигнина. Сообщается, что содержание лигнина в абсолютно сухой биомассе опавших березовых листьев может достигать 35 мас. % [149]. Известно также, что в состав биомассы листьев бальзамического тополя может входить 11,4 мас. % минеральных веществ.

Помимо основных компонентов в состав фитомассы листьев входят экстрактивные вещества, которые могут быть извлечены из нее действием различных растворителей. Значительная часть экстрактивных веществ является спирторастворимой. Так, например, на долю спирторастворимых соединений в составе биомассы листьев бальзамического тополя приходится более двух третей от всей массы экстрактивных веществ. На протяжении календарного года состав и содержание экстрактивных веществ в листьях деревьев меняются в широком интервале. Установлено, что в период с октября по декабрь количество экстрактивных веществ снижается с 39 до 35 мас. %, а с декабря по февраль повышается до 45 мас. %. Ко времени распускания почек содержание экстрактивных веществ уменьшается до 40 мас. % [150]. Содержание минеральных веществ в биомассе листьев также варьируется в широких пределах и зависит от возраста растения и времени года.

В Великобритании общий вес всех опавших за один осенний период листьев оценивается в миллион тонн. В городе Бирмингем (население 1,142 миллиона человек, площадь 267 км<sup>2</sup>) и его окрестностях собирают 16 тысяч тонн листьев в год. Большая часть собранных листьев вывозится на свалки. По оценке Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета в год на территории Новосибирска (население 1,625 миллиона человек, площадь 466 км<sup>2</sup>) было собрано более 17 тысяч тонн опавших листьев. В том числе в парках – 3230 тонн опавших листьев (19 %); на бульварах, в скверах и в подобных зеленых насаждениях – 4760 тонн (28 %), в зеленых зонах ограниченного пользования – 9010 тонн (53 %). Очевидно, что годовой объем собираемой в городах биомассы опавших листьев превышает десятки тысяч тонн и доступен практически повсеместно.

Листья деревьев собирают на поверхности частицы, распыленные в воздухе. Опавшие листья впитывают вредные выбросы, которыми насыщена атмосфера городов. Накопление отравленной листвы, наносит значительный вред деревьям и губит травяной покров. Пролежав зиму на газонах, листья образуют под снегом корку. Не убранная вовремя листва наносит значительный вред земельным участкам. Однако опавшие листья могут являться и ценным удобрением – перегноем, который можно использовать в сельском хозяйстве. Уборка опавших листьев во дворах и парках ведет к истощению почв и гибели зеленых насаждений. Убирая листву в парках, человек лишает землю перегноя, а насекомых и их личинки – возможности перезимовать, спрятавшись в «подстилке» из листьев. Исходя из этого, рекомендуется, оставлять листья под деревьями в лесопарках и лесах, частично убирать в исторических парках, в то время как нужно обязательно вывозить их с городских улиц и бульваров, из скверов, садов и внутриквартальных систем озеленения [151].

Опавшие в городской черте листья считаются коммунальными отходами и подлежат утилизации. После сбора они подлежат захоронению на полигонах либо сжиганию. Сжигание – это самый популярный и быстрый на сегодняшний день способ очистить лесопарковые зоны от опавших листьев. При этом все скопившиеся в листьях вещества выбрасываются в атмосферу, зачастую приводя к нежелательным последствиям. Токсичность продуктов сгорания опавших листьев обусловлена высоким содержанием в них загрязняющих веществ. В тлеющей листве образуется бензопирен (канцероген). Газообразные продукты неполного сгорания листьев разрушают озоновый слой. Также при сжигании биомассы опавших листьев могут выделяться оксиды свинца, ртути и других тяжелых металлов. Концентрация токсикантов в дыме достаточно велика, а его действие способно вызвать острую интоксикацию организма и поразить дыхательные пути, центральную нервную систему и слизистую оболочку глаз. Трудности, возникающие при сжигании опавших листьев и связанные с этим процессом негативные экологические факторы, обуславливают необходимость и перспективы использования опавших листьев в качестве сырья для химической промышленности [151].

Существуют технологии утилизации данного вида отходов в органические удобрения и почвенные мелиораты, топливные брикеты, теплоизоляционные материалы [151]. Известно, что листья, трава и другие стеблевые растения не являются подходящими материалами для сжигания в котлах (пеллетирования): высокое содержание калия и хлора вызывает зашлаковывание теплообменных поверхностей котельного оборудования и быструю коррозию. Зольность пеллет на основе биомассы травы и листьев превышает допустимые показатели (доходя до 30 мас. %). Причиной высокой зольности листьев является в первую очередь большое количество песка, земли и разной мелкой пыли, попадающих в пеллеты с листвой [152]. Существуют способы снижения зольности биомассы опавших листьев. Все эти способы предполагают тщательное измельчение и промывку биомассы листьев. Сушка измельченной биомассы опавших листьев позволяет минимизировать опрелость и скомканность материала.

Установлено, что наилучшие результаты при горении дает композиция, состоящая из 70 % листьев и 30 % воска. В этой композиции воск выступает не только как связующий материал (в качестве связующих возможно применение различных материалов), но и служит для повышения теплоты сгорания брикета, которая сопоставима с теплотой сгорания высококачественного угля: до 27,8 МДж/кг. Подобные брикеты горят лучше и дольше, чем древесные (продолжительность горения одного брикета оставляет 2–3 часа), хорошо поджигаются без использования жидкостей и лучин для растопки.

Перспективным способом утилизации биомассы опавших листьев является их использование в качестве сырья для производства полимерных композиционных материалов. В работе рассматривается возможность получения пластика без связующего (ПБС) на основе древесного опила и биомассы опавших листьев лесопарковых зон методом плоского горячего прессования в закрытых пресс-формах [149]. Авторами отмечается, что возможность применения биомассы опавших листьев в качестве наполнителя для ПБС связана в первую очередь с высоким содержанием в них лигнина (более 30 %). Полученные в результате

исследования материалы не уступают образцам ПБС, полученным на основе традиционных отходов лесной промышленности (древесные опилки).

В работе [153] рассмотрены вопросы использования волокна из листьев ананаса в качестве наполнителя для термопластичных (полипропилена) и реактопластичных полимеров. Отмечается что волокно из листьев ананаса богато целлюлозой, доступно в больших количествах и, как следствие, характеризуется приемлемой стоимостью. Важнейшими достоинствами волокна из листьев ананаса также являются низкая плотность и низкая абразивность. Благодаря низкой абразивности существует возможность получения композиционных материалов с термопластичной матрицей методом экструзии с высокими степенями наполнения. Содержание лигнина в листьях ананаса составляет примерно 11,4 мас. %. Кроме того, листья ананаса являются возобновляемым ресурсом и обладают высоким потенциалом к биодеструкции. Согласно полученным результатам, биомасса листьев ананаса является перспективным источником сырья для промышленного применения, в основном для производства композиционных материалов, специальной бумаги, химического сырья (ферментов) и тканей.

Потребление кофе в Российской Федерации составляет более 150000 тонн/год и продолжает расти в среднем на 5 % в год. Из них, растворимого кофе – свыше 100000 тонн в год. Россия является одним из мировых лидеров по потреблению растворимого кофе на душу населения. Высокий спрос на этот вид товарной продукции ведет к появлению на территории нашей страны новых заводов по производству растворимого кофе. И как любая область промышленности, производство кофе не может быть безотходным. Основным отходом данного класса предприятий является кофейная гуща или кофейный жмых.

Кофейный жмых (кофейная гуща) – это продукт, получаемый при промышленном производстве растворимого кофе или отход, остающийся после приготовления напитка из молотого кофе. Кофейный жмых является ценным органическим сырьем и содержит большое количество полезных веществ, прежде всего белков. При производстве одной тонны сухого растворимого кофе выход абсолютно

сухого жмыха составляет 1,5 тонны. Влажная гуща быстро плесневеет, поэтому для хранения требуется ее дополнительная сушка [154].

Жмых от кофе имеет различное применение. Это перспективный продукт, использование которого находится на начальной стадии. Промышленное применение жмыха от кофе весьма разнообразно:

- получение кормовых смесей для сельского хозяйства путем биохимической переработки, с использованием дрожжей;
- использование в качестве топлива, аналогично угольным брикетам;
- использование в химической промышленности в качестве адсорбента;
- использование в растениеводстве в качестве кислого удобрения (для нейтрализации щелочных почв).

### **Смеси различных наполнителей с лигноцеллюлозными наполнителями**

Существует ряд исследований [155–158] и патентов, описывающих применение различных типов текстильных и нетканых волокон в качестве армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов с термопластичными полимерными связующими (ПКМ).

В работах [155–157] приводятся результаты исследований механических свойств композиционных материалов, полученных на основе термопластичного полиуретана (ТПУ), армированного текстильными волокнами лиоцелла, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиамида (ПА) и полифенилен терефталамида (ПФТА). Сообщается, что армирование полиуретана текстильными волокнами приводит к значительному росту показателей модуля упругости и прочностными характеристиками материала. Авторы отмечают, что прочностные свойства композитов, армированных неткаными материалами, в основном зависят от свойств волокон, а также от распределения и ориентации их сегментов.

В исследовании [158] были оценены механические свойства композиционного материала на основе полиметилметакрилата (ПММА) и волокон Ковыля тянущегося (*Stipa tenacissima L.*), также называемых альфа-волокнами. Образцы

нетканого материала были изготовлены путем смешивания альфа-волокон с волокнами шерсти, полипропилена (ПП) и полилактида (ПЛА) с помощью методов иглопробивания, термоскрепления и гидропереплетения. Установлено, что лучший армирующий эффект демонстрирует нетканый материал состава альфа-волокно/ПП/ПЛА полученный методом гидроперепутывания. Использование в армировании ПММА нетканого материала на основе альфа-волокон приводит к значительному росту показателей жесткости и прочности при растяжении

Одним из перспективных типов наполнителя для композитов с термопластичными полимерными матрицами могут стать отходы производства флизелиновых обоев (рис.1.8). В русском языке термин «флизелин» закрепился в качестве названия класса бумагоподобных нетканых материалов на основе целлюлозных и полиэфирных волокон, скрепленных полимерным связующим. Основным направлением применения данного материала является производство флизелиновых обоев. Согласно данным Росстата в Российской Федерации в 2021 г. было произведено порядка 570 миллионов квадратных метров обоев [159]. При этом на флизелиновые обои приходится около половины всей выпускаемой продукции. По оценке экспертов, при существующих технологиях производства флизелиновых обоев технологический норматив образования отходов составляет от 2 до 5 %.

Исходя из приведенных данных, объем образования отходов производства флизелиновых обоев оценивается в 1–3 тысячи тонн в год. Флизелин является ценным сырьем для химической технологии и потому представляется перспективным поиск новых способов утилизации этого вида отходов.

Большое количество специальных добавок, содержащихся в составе флизелиновых обоев, также может повысить водостойкость композиционных материалов на их основе. Таким образом, получение композитов на основе отходов производства флизелиновых обоев является перспективным способом утилизации отходов этого типа. В качестве полимерного связующего для ПКМ выбран поливинилхлорид, как более полярный полимер по сравнению с полиолефинами, и как следствие, способный к более однородному смешению с различными типами волокон, входящих в состав флизелина.



Рисунок 1.8 – Отходы производства флизелиновых обоев

Использование в производстве ПКМ наполнителей растительного, и особенно, недревесного происхождения зачастую приводит к снижению показателей твердости и жесткости материала, необходимых для широкого применения изделий из него в строительной отрасли. Одним из способов повышения характеристик ПКМ с лигноцеллюлозными наполнителями является использование минеральных добавок.

Минеральные наполнители (карбонат кальция, тальк, кремнезем) широко распространены в полимерной промышленности. Это обусловлено их значительно более низкой стоимостью, по сравнению с полимерами, и возможностью придания композиционным материалам повышенных показателей твердости, жесткости и огнестойкости. Около 15 % всех производимых пластмасс содержат минеральные наполнители.



В сфере производства древесно-полимерных композитов (ПКМ) существует проблема обеспечения необходимой стойкости материала к механическим воздействиям на его поверхность, особенно в случаях использования различных компатибилизаторов [160].

Использование в составе ПКМ минеральных наполнителей может быть одним из способов решения данной проблемы. В работе [161] изучено влияние нанодисперсного оксида кремния на свойства древесно-полимерных композитов. В качестве полимерной матрицы использовалась смесь полиэтилена высокой плотности, полиэтилена низкой плотности, полипропилена и поливинилхлорида в массовом соотношении 1:1:1:0,5; в качестве наполнителя – древесная мука (*Phragmites karka*); в качестве компатибилизатора использовали полиэтилен, привитый глицидилметакрилатом. Использованный в работе нанодисперсный порошок SiO<sub>2</sub> был предварительно модифицирован цетилтриметиламмонийбромидом. Авторы сообщают, что показатели прочности при растяжении и изгибе, а также твердости увеличиваются с ростом содержания кварца в составе полученных композитов до 3 мас. %. При дальнейшем увеличении содержания кварца эти показатели падают. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что поверхность образцов, содержащих менее 3 % частиц кварца, является гладкой. При увеличении содержания кварца в составе композитов наблюдалось снижение водопоглощения.

Сообщается [162] об использовании сферических частиц кварца (кремнеземных зол уноса) в качестве добавок к древесно-полимерным композитам, позволяющих повышать их показатель текучести расплава и таким образом перерабатывать высоконаполненные композиции методом литья под давлением. Кроме того, авторы отмечают повышение водостойкости композитов с добавками зол уноса. Введение наночастиц кварца в состав композитов на основе древесного волокна и полиэтилена высокой плотности оказывает значительный эффект на термостабильность и огнестойкость композитов. Установлено, что введении 6 мас. % частиц кварца в состав композита приводит к снижению скорости тепловыделения в пламенной зоне на 46 % и увеличению времени воспламенения

на 78 %. При совместном использовании наночастиц кварца с полифосфатом аммония наблюдается синергетический эффект.

Многие экспериментальные исследования показывают, что минеральные добавки улучшают механические свойства полимерных композитов, такие как прочность при растяжении, прочность при изгибе, а также ударную прочность (вязкость) [163]. Некоторые минералы, такие как тальк, в процессах получения композиционных материалов проявляют себя как смазывающие и осушающие агенты. Такой минеральный наполнитель, как борат цинка, позволяет повысить огнестойкость (т. е. действует как антипирен) и биостойкость композитов [164]. Введение минеральных наполнителей в полимеры обычно приводит к значительному увеличению плотности композиционного материала, что можно рассматривать в большинстве случаев как серьезный минус данного типа наполнителей. Однако увеличение плотности материала в ряде случаев можно нивелировать при использовании пенообразователей.

При введении минеральных наполнителей в состав древесно-полимерных композитов наблюдаются различные эффекты. Так введение талька увеличивает прочность при растяжении и изгибе композитов на основе полипропилена [165]. В то же время введение в состав ПКМ карбоната кальция не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства материала. Сообщается, что минеральные наполнители в ПКМ приводят к уменьшению ползучести и усадки композита. Они также могут улучшать процессы переработки, выступая в качестве лубрикантов [166]. Есть сведения о том, что добавление минералов в ПКМ вызывает снижение ударной вязкости композитов [167]. Согласно исследованию [168] для ПКМ на основе полипропилена прочность при растяжении уменьшалась с увеличением содержания минерального наполнителя со сферической формой частиц. По мере уменьшения размеров частиц наполнителя показатель прочности при растяжении увеличивался. Снижение некоторых механических свойств композитов, связанных с введением в их состав минеральных наполнителей, можно компенсировать увеличением содержания компатибилизаторов.

Известно, что механические свойства композитов зависят не только от химического состава и количества минерального наполнителя, но также от размера и формы его частиц. Например, тальк и карбонат кальция имеют разные типы структур. Большинство исследований минеральных добавок в ПКМ проводилось с тальком. Однако существуют и другие минералы, которые могут быть использованы в качестве наполнителей в ПКМ. Одним из таких минералов является мыльный камень. Основными компонентами мыльного камня являются тальк и карбонаты, такие как магнезит, доломит и карбонат кальция. Мыльный камень является чрезвычайно мягким материалом благодаря содержащемуся в нем тальку. Он используется в качестве сырья для каминов, так как он обладает высокой термостойкостью [169].

Еще одним типом перспективного минерального наполнителя для ПКМ являются оксиды кремния, и в частности кварц. Исследования в области использования сферических частиц кварца в качестве добавок к ПКМ показывают эффективность влияния таких добавок на ПТР композиционного материала. Таким образом, с введением мелкодисперсного кварцевого наполнителя с коэффициентом формы, близким к единице, повышается перерабатываемость высоконаполненных древесно-полимерных композиций [162]. Также отмечается, что замена части древесной муки в составе ПКМ на кварцевую приводит к значительному росту водостойкости материала. Известно, что введение нанодисперсного кварца в состав ПКМ оказывает положительный эффект на огнестойкость и термическую стабильность композиционного материала [170]. Введение 6 % нанодисперсного кварца в состав ПКМ приводит к снижению скорости тепловыделения в пламенной зоне на 46 %, а время, требуемое на воспламенение материала, увеличивается на 78 %. При одновременном использовании в полимерном композиционном материале полифосфата аммония и нанодисперсного кварца наблюдается взаимное усиление эффекта: значительно возрастают физико-механические свойства материала и его огнестойкость [171].

Однако применение минеральных наполнителей, как правило, сопряжено с рядом трудностей. Их получение, особенно в случае получения высоконаполненных композиций, несет угрозу ускоренного абразивного износа деталей оборудования. В большинстве случаев добавление в ПКМ минерального наполнителя неволокнистой природы приводит к снижению ударной вязкости материала. В работе [172] описывается негативное влияние минерального наполнителя в термопластичной полимерной матрице на показатель прочности при растяжении. Авторы отмечают, что при уменьшении размеров частиц наполнителя, прочность при растяжении возрастает. Присутствие мелкодисперсного минерального наполнителя также негативно сказывается и на показателе прочности при изгибе ПКМ. Снижение механических свойств композитов, связанное с введением в их состав минеральных наполнителей, можно компенсировать увеличением содержания агентов, улучшающих совместимость между фазами наполнителя и полимера, называемых компатибилизаторами.

Перспективными минеральными наполнителями для ПКМ являются различные минералы, в основе которых лежит оксид кремния, например, кварц. Известно, что замена части древесной муки в составе ПКМ на измельченный кварц приводит к значительному росту водостойкости материала. Введение нанодисперсного кварца в состав композита оказывает положительный эффект на огнестойкость и термическую стабильность композиционного материала. При одновременном использовании в полимерном композиционном материале полифосфата аммония и нанодисперсного кварца наблюдается синергетический эффект: значительно возрастает огнестойкость и физико-механические свойства.

Предпринимаются попытки разработать оптимальные способы получения древесно-полимерных композитов с добавками пудры оксида кремния (ПОК) методом экструзии. В недавних работах показано, что замена части древесной муки на пудру оксида кремния (ПОК) в составе ПКМ приводит к значительному увеличению твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии и водостойкости материала. Однако в тоже время наблюдается заметное снижение показателей прочности при изгибе и ударной вязкости. Эти показатели являются одними

из ключевых для изделий строительного назначения, сырьем для производства которых являются древесно-минеральные ПКМ.

#### **1.4 Биодegradация композитов с термопластичной полимерной фазой и лигноцеллюлозными наполнителями**

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

В обзоре [173] на основании многих результатов исследований предлагается разделить биоразлагаемых полимеров на три группы: немодифицированные биополимеры, структурно модифицированные биополимеры и химически модифицированные биополимеры. Авторами обзора делается вывод, что структурная модификация биополимера практически не влияет на его биоразложение в грунте, а химически модифицированные биополимеры могут быть подвержены разным механизмам биодegradации и в следствии этого иметь различную скорость биодegradации. Биоразлагаемые пластики, изготовленные из биополимеров, во многих случаях сохраняют закономерности биоразложения в грунте, характерные для биополимеров. Такие выводы сделаны на примере термопластичного крахмала, ацетата целлюлозы и лигнина. Когда химическая структура полимера изменяется, как

в случае ацетата целлюлозы, в биодegradации участвуют различные микроорганизмы и ферменты. На основе процесса биодegradации ацетата целлюлозы авторами обзора была предложена концептуальная модель, которую можно использовать в качестве отправной точки для прогнозирования биоразложения, скорости разложения других химически модифицированных биополимеров, используемых в качестве биопластиков. Авторы этого обзора отмечают, что целлюлоза, как и крахмал, является полисахаридом глюкозы, но целлюлоза характеризуется большей стойкостью к биоразложению, так как содержит более прочные  $\beta$ -гликозидные связи. На скорость биоразложения целлюлозы в грунте с исследованными организмами и ферментами влияет степень ее кристалличности. Биодegradация аморфной целлюлозы происходит быстрее, чем биоразложение кристаллической целлюлозы. Ацетилирование целлюлозы замедляет ее биодegradацию, то есть ацетильные группы, обеспечивая защиту от микробной атаки. Скорость дegradации зависит от степени ацетилирования целлюлозы, распределения ацетильных групп вдоль целлюлозной цепи и ее молекулярной массы. Цитируются результаты исследований, установившие отрицательную нелинейную зависимость скорости ферментативного разложения пленок на основе целлюлозы от степени ее ацетилирования.

В обзоре [11] обращается внимание на перспективу промышленного производства композитов с полимерной матрицей из смесей двух или более полимеров и предлагается за счет этого найти жизнеспособную альтернативу для уменьшения затрат на промышленную продукцию. Такие смеси в различных комбинациях использовались для производства традиционных и биоразлагаемых пластиков для улучшения их некоторых механических свойств, регулировки жизненного цикла продукции и снижения производственных затрат. В настоящее время наиболее известной полимерной матрицей для получения биоразлагаемых композитов является полилактид (ПЛА). В последнее десятилетие его доступность значительно выросла, а цены упали, что делает его конкурентоспособным материалом. Процесс биодegradации ПЛА достаточно хорошо исследован [174]

не только в тестах, но и в практических условиях. Основные ограничения, препятствующие использованию чистого ПЛА – это его хрупкость и жесткость. Однако эту проблему можно решить, смешав ПЛА с другими полимерами, полученными на основе биоресурсов, включая термопластичный крахмал, полигидроксибутират-валерат (ПОБВ), что позволит применять композиты с полимерной фазой, состоящей из этих смесей практически в любых условиях. Пример ПЛА, который все чаще используется в коммерческих решениях, демонстрирует необходимость продолжения широкомасштабных исследований по применению его смесей с другими полимерами. Биодegradация композитов с такими смесями в практических условиях еще недостаточно изучена. Отмечается, что для формирования способности к биоразложению композитов можно применять для их получения синтетические полимеры, молекулы которых содержат фрагменты, ускоряющие биодegradацию, например, фрагменты полиэфиров и полиэстерамидов, сополиэфиров на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот. К сожалению, в этой работе не приводится сопоставительная оценка влияния типа и количества вводимых в структуру синтетических полимеров функциональных групп на скорость биоразложения ПКМ. Указывается, что методом создания биоразлагаемых полимерных материалов является получение композитов на основе природных полимеров: крахмала, целлюлозы, хитозана, белков. Но сопоставительная оценка влияния на скорость биоразложения приводится только для полимеров. Данные об эксплуатационных свойствах композитов при их биоразложении не приводятся.

С учетом возможных перспектив промышленного производства изделий из ПКМ с термопластичной полимерной фазой и лигноцеллюлозными наполнителями научные исследования продолжают и по изучению свойств композитов с синтетическими не биоразлагаемыми полимерными матрицами, смесями биополимеров с синтетическими не биоразлагаемыми полимерами при химической модификации этих полимеров и добавок.

В обзоре [175] представлен детальный анализ влияния физико-химического строения и состава полимерной фазы, состоящей из некоторых синтетических

полиолефинов и их смесей (полиэтилена, полипропилена и их смесей, сополимеров пропилена с этиленом, этилена с винилацетатом, этилена с октенем и их смесей), на биоразложение ПКМ. В исследованных композитах в качестве наполнителя использовалась целлюлоза и древесная мука с содержанием от 0 до 30 мас. %. В этой работе проведен анализ влияния на биоразлагаемые свойства композитов следующих факторов:

- химическое строение и конформация мономерных звеньев и разветвленности макромолекулярной цепи;
- химический состав сополимеров этилена с пропиленом, этилена с винилацетатом, этилена с октенем;
- регулярность распределения этиленовых звеньев в сополимерах с пропиленом;
- надмолекулярная структура полимеров, включая степень кристалличности и ориентационный эффект;
- фазовая структура полимерных смесей полиолефинов.

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

- химическое строение мономерных звеньев полимера;
- наличие в основной цепи полимера гидролизующихся функциональных групп;
- конформация и разветвленность основной макромолекулярной цепи;
- тип распределения мономерных звеньев в сополимере.

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

Исследования биоразложения композитов с синтетическими и природными полимерами с оценкой их эксплуатационных свойств продолжаются. При этом раз-



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

В большинстве натуральных лигноцеллюлозных наполнителей содержание, химический состав и структура компонентов определяется их происхождением. Независимо от происхождения, в этих наполнителях содержатся целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, экстрактивные и другие вещества [176]. Не вызывают сомнения выводы по результатам выполненных исследований о более высокой скорости биоразложения ПКМ при уменьшении содержания лигнина в клеточных стенках лигноцеллюлозных наполнителей. Поэтому во многих исследованиях контролируется содержание целлюлозы и лигнина в ЛЦН. Появились новые данные о влиянии на свойства ПКМ содержания клетчатки в наполнителе [14], которая кроме целлюлозы и лигнина может содержать и другие химические вещества.

В обзоре [177] приводятся результаты комплексного анализа влияния компонентов и их характеристик, а также многих других факторов на механические свойства и перспективы применения композитов с биополимерной матрицей. В качестве факторов, существенно влияющих на свойства таких композитов, указывается физико-химическое строение полимерной матрицы, наполнителей, пластификаторов и других компонентов биокompозитов. Важными аспектами для получения композитов с заданными свойствами является поиск оптимальных параметров их получения: гомогенное распределение компонентов в полимерной матрице, оптимальное количество наполнителя, оптимальное межфазное соединение компонентов. Механические свойства биокompозита можно регулировать выбором соответствующего биополимера. Межфазное соединение улучшается за счет адаптации функциональных групп компонентов к прочным соединениям методами их физических и химических модификаций.

В работе [178] приводятся данные о свойствах полностью целлюлозных композитов с целлюлозной полимерной матрицей и целлюлозными наполнителями. Пленки из этих композитов обладают высокими физико-механическими свойствами, а также светопрозрачностью. Эти материалы с точки зрения их механических свойств, лучше большинства коммерческих композитов с наноцеллюлозными наполнителями и другими полимерными матрицами из-за идеального связывания целлюлозного наполнителя с целлюлозной матрицей вследствие их идентичного химического состава. Эксперименты по захоронению композитов в почве показали, что биоразлагаемость полностью целлюлозных композитов лучше, чем у других биоразлагаемых полимеров, таких как полимолочная кислота. При этом биodeградация полностью целлюлозных композитов протекает преимущественно в матричной фазе.

Авторы обзора [174] относят лигнин к аморфным полиэфирным гетерополимерам с группами ароматических спиртов. Лигнин считается более устойчивым полимером к гниению, чем крахмал и целлюлоза, из-за его сложной химической структуры. Скорость биodeградации лигнина в составе лигноцеллюлозных комплексов меньше, чем у свободного лигнина, получаемого в целлюлозно-бумажной промышленности. Многие физико-механические свойства композитов с полимерной матрицей лигнина, также как и крахмала, уступают аналогичным свойствам композитов с целлюлозной матрицей.

В последнее время повысилась активность исследований влияния на скорость биоразложения и другие свойства композитов содержания и состава наполнителей: целлюлозы и лигнина, выделенных из растительного сырья, продуктов их функционализации, а также различных видов растительных отходов и их химической модификации различными химическими и физическими методами [179–183].

В обзоре [8] приводится анализ результатов исследований композитов с полиуретановой полимерной фазой и наполнителями, полученными функционализацией лигнина различными химическими соединениями. Отмечается, что некоторые наполнители из продуктов химической модификации лигнина приводят

к значительному улучшению механических свойств полиуретановых композитов по сравнению с немодифицированным лигнином. Авторы обзора, несмотря на пока еще лабораторный характер исследований и экономические и экологические проблемы получения химически модифицированного лигнина, полагают, что его использование в качестве наполнителя термопластичных полиуретанов имеет промышленную перспективу.

В обзоре [180] анализируются результаты исследований наночастиц лигнина и продуктов их химической модификации в качестве наполнителя различных термопластичных полимеров. При химической модификации нанолигнина по различным реакциям (этерификация, карбоксиметилирование, гидроксиметилирование, эпоксидирование, сульфирование, окисление) происходит образование новых функциональных групп (функционализация), в основном, на поверхности наночастиц лигнина. По выводам авторов обзора у функционализированного нано лигнина в составе композитов с различной полимерной фазой сохраняются антимикробные свойства присущие обычному лигнину. Улучшение эксплуатационных свойств композитов с различной полимерной фазой зависит от вида и содержания функциональных групп в нано лигнине, а также в зависимости от химического строения полимера. По мнению авторов обзора нанолигнин является выдающимся материалом с многообещающим будущим в области нанокомпозитов.

Авторы статьи [181] по результатам своих исследований композитов с полимерной фазой полимолочной кислоты и наполнителем на основе волокон целлюлозных отходов отмечают, что химическая модификация молочной кислотой наполнителя улучшает биоразлагаемость композита и его некоторые механические свойства.

В статье [182] с помощью различных методов анализа доказывается химическое взаимодействие двух силанов с функциональными группами поверхности частиц лигноцеллюлозы и образование между ними химической связи. Авторы предполагают, что такая функционализация поверхности лигноцеллюлозы приводит к более прочным связям в композите между ЛЦН и полимерной матрицей сополимера этилена и норборнена. Модификация силанами лигноцеллюлозы

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

Авторы статьи [183] исследовали предварительную обработку порошка багассы ацетатом холина с целью возможного улучшения свойств полипропиленовых композитов. Полученные результаты показали положительный эффект такой функционализации наполнителя на показатели прочности при растяжении композита и уменьшение его пористости за счет повышения совместимости полипропиленовой фазы с наполнителем, обработанным ацетатом холина.

В работе [184] было установлено влияние обработки осинового опилок водорастворимым полиэлектролитным комплексом (ЛПЭК), состоящим из содового лигнина лиственных пород и полиэтиленimina, на свойства древесно-полимерного композита с полимерной фазой вторичного полипропилена. Обработка опилок наночастицами ЛПЭК увеличила содержание в них фиксированного азота и привела к незначительному улучшению механических свойств ПКМ и уменьшению их смачиваемости. Авторы объясняют выявленные эффекты снижением способности композита смачиваться водой в результате образования иминовых и амидных связей между свободными аминогруппами, карбонильными и карбоксильными группами лигноцеллюлозного матрикса модифицированных опилок.

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

Для производства изделий из ПКМ применяются различные химические вещества в качестве добавок специального назначения. Для получения изделий с пониженной скоростью биоразложения в состав ПКМ вводят биоциды (антисептики). В зависимости от технологий изготовления изделий из ПКМ в составе композита находятся пластификаторы, компатибилизаторы, лубриканты и другие добавки [7]. Несомненно, некоторые из этих добавок могут оказывать свое влияние на химическое строение поверхностей полимерной фазы и фазы наполнителя в ПКМ, процессы физико-химического взаимодействия между фазами и изменять структуру и свойства композитов.

Учитывая огромное разнообразие параметров окружающей среды и микроорганизмов, приводящих к биодеградации ПКМ, с целью уменьшения скорости биоразложения композитов (повышения их биостойкости) современные научные исследования продолжаются, в основном по поиску эффективных биоцидов для конкретных условий эксплуатации изделий из этих композиционных материалов. При этом поиск биоцидов ведется среди неорганических соединений различных металлов, органических соединений разнообразного химического строения и происхождения, а также их смесей. Большой интерес для ученых представляют нанобиоциды [177].

На эффективность действия биоцидов влияет много факторов, в том числе химическое строение компонентов ПКМ. В статье [185] показано, что для композитов с полимерной фазой полиэтилена и лигноцеллюлозными наполнителями (мука из древесины и бамбука) на эффективность действия биоцидов влияет состав и химическое строение экстрактивных веществ наполнителей. В качестве биоцидов применялись 4,5-дихлор-2-окти-тиазолон, пиритион цинка и карбендазим. Экстрактивные вещества наполнителей в присутствии биоцидов оказывали положительное или отрицательное влияние на сопротивление к водорослевому и грибковому разложению ПКМ.

Китайские ученые продолжили свои исследования [186] по оценке влияния на свойства ПКМ добавок органо-монтмориллонита (ОММТ), синтезированного *in*

*situ* путем обмена натриевых катионов монтмориллонита на дидецилдиметилхлорид аммония. Композиты получали горячим прессованием из смесей полипропилена (ПП), лигноцеллюлозной муки и ОММТ, полученных в двухшнековом экструдере. Массовое соотношение лигноцеллюлозная мука / ПП составляло 1:1. Использовали наполнители трех видов: муку из древесины тополя, целлюлозную муку и измельченный лигнин. Результаты исследований показали, что ОММТ придавал ПКМ с полипропиленовой матрицей и лигноцеллюлозной мукой противодействие грибам коричневой (*Gloeophyllum trabeum*) и белой (*Coriolus versicolor*) гнили. Потеря массы ПКМ после воздействия гнилостных грибов в течение 12 недель составляла от 0 до 6 % в отличие от цельной древесины сосны и тополя (более 45 %). Стойкость ПКМ к действию коричневой и белой гнили различалась и зависела от вида лигноцеллюлозного наполнителя.

В обзоре [185] проведена оценка состояния и перспектив получения antimicrobial композиционных материалов для активной упаковки пищевых продуктов, которые содержат в своем составе антибактериальные наночастицы (металлы, оксиды металлов, мезопористый кремнезем и наноматериалы на основе графена) с биоразлагаемыми полимерами (желатин, альгинат, целлюлоза и хитозан).

В ряде публикаций приводится информация о влиянии пластификаторов на физико-механические свойства ПКМ, но их нельзя обобщить из-за существенных различий состава и химической структуры других компонентов композитов. Систематизированные сведения о влиянии специальных добавок на скорость биоразложения ПКМ в публикациях пока отсутствуют.

Состояние и перспективы применения оксо-биоразлагающих добавок для получения ПКМ на основе синтетических полимеров с повышенной устойчивостью к действию УФ-излучения и микроорганизмов приведены в обзоре [186].

Не выявлены еще общие закономерности влияния химического строения специальных добавок на скорость биоразложения ПКМ. Прогнозы производства ПКМ с термопластичной полимерной фазой и лигноцеллюлозными наполнителями с учетом их экологичности и экономической целесообразности представлены в обзорах [187, 188, 189].

## 1.5 Композиты повышенной биостойкости

Изделия из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами (ПКМ) значительно превосходят изделия из цельной древесины по показателю биостойкости. Однако вследствие присутствия в составе значительного количества наполнителя растительного происхождения (до 75 мас. %), такие композиты достаточно чувствительны к воздействию биологических компонентов окружающей среды.

Особую роль в процессе биодеструкции древесно-композиционных материалов (ДКМ) играют грибы, легко приспосабливающиеся к условиям окружающей среды. С ростом грибов на поверхности изделий из ПКМ образуются гифы (нитевидные образования), поглощающие воду и питательные вещества из древесины и выделяющие токсичные продукты обмена. Накапливаясь, такие продукты являются катализатором для дальнейшей деструкции материала. Со временем изделие коробится, приобретает серый или коричневый цвет, покрывается трещинами, его прочность снижается, а водопоглощение увеличивается, что также приводит к ускорению роста грибов [190]. Исходя из скорости протекания, можно выделить два вида биодеструкции: быстрая (острая) и медленная (хроническая). Сначала грибы поражают деревянные конструкции, контактирующие с водой или почвой (наземные и подземные конструкции фундаментов, столбы, нижние венцы деревянных домов и т. д.) [191].

Для защиты изделий из древесины и ДКМ от биодеструкции в основном используются покрытия и пропитки, обладающие комбинированным действием: антисептики и антипирены. Известно, что соединения бора и композиции на их основе обладают комбинированными защитными свойствами [192]. Антисептики различаются по растворимости в воде и маслах, по вымываемости из материала и по действующему веществу. К наиболее распространенным антисептикам относятся антисептики группы ССА.

Антисептики группы ССА содержат соединения трех элементов: хрома (Cr), меди (Cu) и мышьяка (As). Основным биоцидным компонентом антисептиков этой группы является мышьяк. Соотношения компонентов, их форм и количеств очень разнообразны. Основным биоцидным компонентом антисептиков данной группы является пятивалентный мышьяк. Пропиточные растворы препаратов группы ССА, являются полярными жидкостями и поэтому хорошо проникают в древесину. Эти антисептики, как правило, имеют кислую среду (рН 1,0–1,5). При пропитке древесины биоцидом происходит химическая реакция, в результате которой шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного состояния с образованием солей меди и хромомышьяковой кислоты (арсенатов меди и хрома), изменяя рН в нейтральную сторону. Мышьяк в форме  $\text{CrAsO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$  образует комплексы с лигнином. Механизм фиксации консерванта в древесине зависит от комплекса факторов: состава препарата, его концентрации в растворе, температуры, свойств древесины и т. д. Однако во всех случаях антисептик, проникая в материал, закрепляется в нем в виде труднорастворимых арсенатов. Вновь образованные соединения способны растворяться только в среде с высокой кислотностью (рН 1,0–1,5) которая в природных труднодостижима. В остальных случаях они надежно удерживаются в древесине и не выходят на ее поверхность в виде солевых отложений. Пропитанная древесина окрашивается в зеленоватый цвет, приобретает пониженную гигроскопичность, имеет повышенные диэлектрические свойства и прочностные показатели, не изменяет свои технологические свойства, безопасна для растений, животных, человека. Быстропротекающая фиксация препарата ограничивает спектр приемов введения его в материал, т. к. исключаются нагрев рабочих растворов и продолжительность их контакта с древесиной более одного часа. Наиболее производительными, экологичными и предполагающими возможность механизации и автоматизации производства являются автоклавные способы, основанные на создании градиента давления среды и обеспечивающие глубокое внедрение биоцида в древесину. Изменяя последовательность воздействия на древесину пониженного или повышенного давления пропитывающей жидкости и воздуха, величину давления и температуры, а также длительность



операций, можно управлять результатами пропитки в соответствии с предъявляемыми к ней требованиями [193].

Препараты группы ССА являются характеризуются эффективностью биозащиты. Так, срок службы деревянных опор, пропитанных препаратами группы ССА, можно увеличить до 50 лет. Кроме этого, как показали обследования, проведенные в республике Коми, повышается их огнестойкость: из 2700 таких опор после низовых пожаров сгорели только три. Обработанные опоры выдержали в основном до 4 низовых пожаров, продолжительностью до 15 минут каждый. Уровень защищенности элементов, выполненных из массивной древесины, определяется количеством защитного средства, внедренного в поверхностные слои, и глубиной проникновения пропиточного раствора [194]. Считается, что чем глубже пропитана древесина защитным составом, тем более надежно она защищена, т. к. снижается вероятность нарушения целостности модифицированного слоя, содержащего в большее количество биоцида, и обнажения незащищенной древесины в результате трещинообразования. Технология введения препаратов группы ССА, практикуемая в Европе, предусматривает нагрев пропиточного раствора до температуры 40 °С. В свою очередь, технологический регламент на пропитку опор, рекомендуемый к использованию, предполагает их конечную обработку паром. И то и другое может спровоцировать возникновение значительных внутренних напряжений и, как следствие, активное трещинообразование, что ухудшит качество продукции и существенно снизит уровень защищенности опор.

Среди антисептиков группы ССА высокой эффективностью выделяется препарат «Ултан». Этот антисептик продлевает срок службы деревянных конструкций на 35–50 лет, даже при эксплуатации в экстремальных условиях. Пропитка изделий «Ултаном» также защищает изделия от действия влаги. Испытания, проведенные в 1987 г. Уральской государственной сельскохозяйственной академией, показали, что через год эксплуатации влажность пропитанной антисептиком древесины составила 25–45 %, тогда как непропитанной – 60–65 %. При введении 10–12 кг антисептика на 1 м<sup>3</sup> древесины, срок службы изделий составляет свыше 35 лет. А также пропитанная древесина обретает огнезащитные

свойства [195]. Большой практический интерес представляет применение препарата «Ултан» для пропитки древесных наполнителей для полимерных композитов с целью повышения биостойкости материала.

## **1.6 Физико-химические методы модификации ПКМ**

Улучшение физико-механических характеристик изделий из полимерных композитов обычно происходит за счет введения в состав материала специальных добавок, повышающих совместимость между фазами наполнителя и полимера, лубрикантов, антиоксидантов и термостабилизаторов. Специальные добавки являются наиболее дорогостоящими компонентами древесно-полимерного композита. Именно поэтому целесообразным представляется поиск альтернативных методов повышения эксплуатационных свойств изделий из ПКМ. Таким методом может стать химическая сшивка древесно-полимерных композитов.

Предполагается, что сшивка ПКМ происходит аналогично сшивке полиэтилена низкого давления (ПЭНД) за счет раскрытия двойных связей в цепях полимера и образования трехмерной сетки на молекулярном уровне. Образование сетчатой структуры приводит к повышению прочности, твердости и термостойкости материала; также значительно увеличиваются атмосферо- и биостойкость. Благодаря этому, сшитый полиэтилен (PE-X) широко применяется в качестве материала для изготовления труб, кабелей и изоляции.

На сегодняшний день химическая сшивка полиэтилена осуществляется двумя наиболее распространенными способами: пероксидным (метод Энджела) и силановым. По первому способу сшивка осуществляется за счет действия на ПЭНД органических пероксидов или гидропероксидов, а по второму – органо-силанов (силоксанов) [196].

Твердость является одним из важнейших эксплуатационных свойств изделий из древесно-полимерных композитов. В настоящее время существует несколько способов повышения твердости ПКМ. Например, введение в состав композита минеральных наполнителей, использование более твердого полимера

в качестве матрицы, применение различных компатибилизаторов, а также физические методы воздействия на материал.

К физическим методам модификации относится экспонирование композитов под действием излучений различной природы: радиоволн, ультрафиолета, потоков заряженных частиц [197, 198].

Под воздействием излучений макромолекулы полимеров способны вступать в реакции деструкции и сшивки. Облучение полимерных материалов также активизирует в них протекание окислительных процессов. Эффективная сшивка полиэтилена может быть проведена с помощью фотохимического воздействия, заключающегося в облучении ультрафиолетом (УФ). Процесс фотохимической сшивки состоит из двух основных этапов: введения сенсбилизатора в состав материала и собственно облучения ультрафиолетом. Для проведения сшивки фотохимическим методом наиболее часто применяются ртутные лампы низкого давления (длина волны – 253 нанометра) и среднего давления (спектр испускания которых находится в ближней ультрафиолетовой области и в области видимого света) [199]. На заключительном этапе процесса фотохимической сшивки рекомбинация свободных радикалов оказывается возможной только при высокой мобильности макромолекул полимера, поэтому жесткость материала, не должна быть слишком высокой. В связи с этим образование поперечных связей между макромолекулами полимера при фотохимической сшивке, также, как и при радиационно-химической сшивке, происходит главным образом в аморфных областях полимера. Фотохимическая сшивка полиэтилена в присутствии распадающихся на радикалы сенсбилизаторов может приводить к уменьшению количества ненасыщенных связей в полимерной матрице композита из-за взаимодействия групп, содержащих такие связи с продуктами распада сенсбилизаторов [200].

Существуют значительные различия между радиационно-химическим и фотохимическим способами сшивки полиолефинов. Главным образом это связано с неодинаковой проникающей способностью ионизирующего и ультрафиолетового излучения. Благодаря высокой проникающей способности излучения, радиационно-химический способ позволяет проводить сшивку материала в толстом слое.

Фотохимическая сшивка же осуществима только в тонком слое (примерно 0,20–0,25 мм). Ее можно применять в целях модификации полимерных пленок, листов или поверхностных слоев толстостенных изделий.

Вместе с тем оба метода сшивки имеют и общие черты. Известно большое количество агентов химического сшивания, обеспечивающих создание в полиолефинах пространственной трехмерной структуры в момент формования изделий или непосредственно после формования. Для подготовки сживающихся полимерных композиций, их переработки в изделия и непосредственно сшивки необходимо использовать стандартное оборудование для переработки пластмасс (экструдеры, прессы, вальцы и т. д.). Для проведения радиационной и фотохимической сшивки необходимо специальное оборудование.

Модификация полиэтилена физическими методами достаточно широко изучена и распространена в промышленности, а также стандартизирована на уровне ГОСТов. В то же время физические методы модификации древесно-полимерных композиционных материалов с термопластичными полимерными матрицами, и в частности фотохимическая сшивка, практически не освещены в мировой научно-технической литературе и представляют большой интерес для исследований. Успешная физическая модификация ПКМ позволит компенсировать снижение эксплуатационных свойств композитов, которые связаны с использованием альтернативных (недревесных, возобновляемых) наполнителей и привести к снижению себестоимости материала и повышению качества изделий.

Данные, приведенные в аналитическом обзоре, позволяют сделать следующие выводы. Одним из способов решения глобальной экологической проблемы пластикового загрязнения является получение биоразлагаемых полимеров и композиционных материалов на их основе.

За композитами с полимерными фазами природных и искусственных полимеров закрепился термин «биокомпозиты». Перспективным представляется применение сложных эфиров целлюлозы. Наиболее распространенным сложным эфиром целлюлозы является ацетат целлюлозы. Известно, что свойства ацетата

целлюлозы можно варьировать в широких пределах, изменяя его степень этерификации, а также с помощью различных пластификаторов.

ПКМЛЦ с полимерными фазами синтетических термопластичных полимеров известны как древесно-полимерные композиты (*wood-plastic composites*, ДПК). Производство ДПК является перспективным направлением для утилизации, как бытовых полимерных отходов, так и лигноцеллюлозных отходов сельского и лесного хозяйства. Для композитов с полимерной фазой вторичных синтетических полимеров с различными наполнителями и композитов с полимерной фазой первичных синтетических полимеров с целлюлозосодержащими отходами промышленных производств, отходами потребления, а также неиспользуемыми продуктами и отходами лесной и аграрной промышленности используют термин «экокомпозиты».

В производстве ПКМЛЦ применяется широкий круг лигноцеллюлозных наполнителей растительного происхождения, и их количество неуклонно возрастает. Все лигноцеллюлозные наполнители можно условно разделить на две большие группы: древесного и недревесного происхождения. Выбор наполнителя обуславливается географией производства и комплексом физико-механических свойств, обеспечиваемых его применением.

В зависимости от области применения изделий из ПКМЛЦ предъявляются противоположные требования к их способности к биоразложению.

На физико-механические свойства и скорость биоразложения изделий из ПКМЛЦ существенное влияние оказывают следующие факторы:

- содержание влаги и способность к ее поглощению;
- физико-химическое строение и состав полимерной фазы;
- содержание и химическое строение наполнителя;
- содержание и химическое строение специальных добавок (компатибилизаторов, биоцидов, пластификаторов и др.).

Проведенный анализ литературных данных показал, что с экологической и экономической точек зрения актуальной научной задачей является получение и исследование свойств композитов с полимерной фазой природных полимеров

(биокомпозитов), а также экокомпозитов с полимерной фазой вторичных термопластичных синтетических полимеров, содержащихся в промышленных отходах и отходах потребления различной продукции. Малоизученным является выявление закономерностей влияния химического строения и состава компонентов био- и экокомпозитов на их способность и степень биоразложения в грунте.

В ряде проведенных научных исследований показано влияние на свойства био- и экокомпозитов не только химического строения полимерной фазы, но и наполнителей различных добавок. Практически не изучено влияние состава и химического строения компонентов биокомпозитов с полимерной фазой ацетатов целлюлозы на способность и степень биоразложения в грунте этих композитов. Также мало изучено влияние вида лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические свойства и степень биоразложения в грунте композитов с полимерной фазой ацетатов целлюлозы и вторичных термопластичных синтетических полимеров, содержащихся в промышленных и бытовых отходах.

Исходя из этого были сформулированы основные цели и задачи данной диссертационной работы.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

### 2.1 Характеристика исходных веществ

#### 2.1.1 Полимеры

В работе были использованы следующие полимерные материалы:

1. Полиэтилен высокой плотности марки 273-83 (предоставлен ОАО «Казаньоргсинтез», ГОСТ 16338-85). Свойства полиэтилена марки 273-83 (ПЭВП) представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства ПЭВП

Показатель	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	950
Предел текучести при растяжении, МПа	22,7
Прочность при разрыве, МПа	23,8
Относительное удлинение при разрыве, %	800
Твердость по Бринеллю, МПа	38,2
Число упругости, %	65,8
Модуль упругости, МПа	440
Показатель текучести расплава (ПТР), г/ 10 мин.	0,4

2. Полиэтилен низкой плотности марки 153-03-003 (ГОСТ 16337-77). Свойства полиэтилена марки 153-03-003 (ПЭНП) приведены в табл. 2.2.

3. Отходы полиэтилена низкой плотности, предоставленные учебным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (г. Екатеринбург) после года эксплуатации парниковой пленки.

4 Отходы полипропилена предоставленные ОАО «СЗТТ» (г. Екатеринбург).

5 Суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) марки SG-5 (стандарт GB/T5761-93, Китай). Свойства ПВХ марки SG-5 представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.2 – Свойства ПЭНП марки 273-83

Показатель	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	920
ПТР, г/10 мин.	0,21-0,39
Разброс ПТР в пределах партии, %, не более	±6
Количество включений, шт., не более	2
Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее	9,8·(100)
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее	13,7 (140)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600
Стойкость к растрескиванию, ч, не менее	500
Запах и привкус водных вытяжек, балл, не выше	1
Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более	0,4

Таблица 2.3 – Свойства ПВХ марки SG-5

Показатель	Значение
Значение константы Фикентчера (КФ)	66–68
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	0,4–0,5
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,40–0,45
Остаток на сите 0,063 мм, %	80,0–90,0
Остаток на сите 0,25мм, %	2,0–8,0
Количество прозрачных точек “рыбий глаз”, шт. /400 см <sup>3</sup> , не более	20–40
Масса поглощенного пластификатора, г на 100 г	20–24

6. Суспензионный поливинилхлорид марки СИ-67 (ОАО «Саянхимпласт», ГОСТ- 14332-78). ПВХ марки СИ-67 является отечественным аналогом марки SG-5. Свойства ПВХ марки СИ-67 представлены в табл. 2.4.

7. Отходы кабельной изоляции (ВПВХ<sub>ки</sub>) и потолочных панелей (ВПВХ<sub>пп</sub>) на основе поливинилхлорида. Предоставлены ООО «ЭкоПласт-Урал».

8. Ацетат целлюлозы (ОАО «Ацетат Химволокно», ТУ 6-05-943-75). Свойства использованного в работе ацетата целлюлозы (АЦ) представлены в табл. 2.5.



Таблица 2.4 – Свойства ПВХ марки СИ-67

Показатель	Значение
Значение К <sub>ф</sub>	67
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	0,54
Остаток на сите 0,063 мм, %, не более	95
Остаток на сите 0,25мм, %, не менее	–
Температура плавления, °С	150–220

Таблица 2.5 – Свойства триацетата целлюлозы

Показатель	Значение
Внешний вид	Рыхлая масса белого цвета, не содержащая посторонних включений
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,28–1,33
Температура плавления, °С	165,5
Температура воспламенения, °С	295
Температура самовоспламенения, °С	380-430
Степень ацетилирования	2,2-3,0
Степень полимеризации	150 -700

### 2.1.2 Наполнители

В работе были использованы следующие наполнители:

1. Древесная мука хвойных пород марки 180 (ООО «Юнайт», ГОСТ 16361–я87). Свойства древесной муки марки 180 (ДМ-180) представлены в табл. 2.6.
2. Древесная мука хвойных пород марки 300 (ООО «Древмука», ГОСТ 16361-87).
3. Древесная пыль, полученная при шлифовании лицевой поверхности березовой фанеры в ЗАО «Фанком» (ШП<sub>бф</sub>).
4. Древесная пыль, полученная при шлифовании древесностружечных плит (ШП<sub>дп</sub>) в ООО «Первая лесопромышленная компания».
5. Мука, полученная в лабораторных мельницах при измельчении газетной макулатуры (МГ).
6. Мука, полученная в лабораторных мельницах при измельчении специальной макулатуры из бумажных денежных знаков, выведенных из обращения (МД).

Таблица 2.6 – Свойства древесной муки марки 180

Показатель	Значение
Влажность, %, не более	8,0
Массовая доля золы, %	0,6
Массовая доля остатка на сетке 018, %	1,1
Массовая доля остатка на сетке 0125, %	15
Массовая доля древесины лиственных пород, %, не более	5,0
Средние размеры частиц древесной муки, мм: длина (L)	0,16
толщина (H)	0,03
Коэффициент формы частиц, L/H	5,6
Массовая доля смол и масел, %, не более	4,0
Массовая доля кислот, %, не более	0,08

7. Древесные опилки продольной резки (ДОП) предоставленные ООО «Первая лесопромышленная компания» (г. Алапаевск).

8. Гидролизный лигнин, отход производства ОАО «Тавдинский гидролизный завод» (г. Тавда).

9. Измельченные стебли (мука) тростника (ИП Захаров, г. Казань).

10. Сено трав естественных сенокосов (ООО «Идеал», ОСТ 10243-2000).

11. Кофейный жмых предоставленный Уральским государственным аграрным университетом (г. Екатеринбург).

12. Шелуха пшеницы, предоставлена учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (г. Екатеринбург).

13. Шелуха овса, предоставленная учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (г. Екатеринбург).

14. Мука шелухи овса марки 180 (ООО «Композит-Основа», ТУ 01.11.33-001-04058968-2017).

15. Шелуха кориандра, предоставленная учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (г. Екатеринбург).

16. Солома овса, предоставлена учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (г. Екатеринбург).

17. Солома пшеницы, предоставлена учебно-опытным хозяйством Уральского государственного аграрного университета (г. Екатеринбург).

18. Опавшие листья преимущественно различных пород тополя и березы, собранные на территории студенческого городка Уральского государственного лесотехнического университета (г. Екатеринбург).

19. Стебли подсолнечника, предоставленные Уральским государственным аграрным университетом (Екатеринбург).

20. Костра конопли технической (ООО «Коноплекс», Пенза)

21. Опилки бука, предоставленные УПМ УГЛТУ (г. Екатеринбург).

22. Отходы ацетатных пленок, предоставленные Союзом отходоперерабатывающих предприятий Уральского федерального округа (СОПП УрФО).

23. Кварцевая мука со средним диаметром частиц 8 мкм, предоставленная ООО «Русский Кварц».

24. Пудра оксида кремния марки (ООО "МАН", ТУ 2169-001-21633301-2012). Пудра оксида кремния (ПОК) представляет собой мелкодисперсный сыпучий материал (размер частиц  $<0,5$  мкм), состоящий из частиц формы близкой к сферической. ПОК образуется при высокотемпературной обработке кремнеземсодержащего сырья. Основным компонентом пудры оксида кремния является  $\text{SiO}_2$  ( $>85$  мас. %) в его аморфной модификации.

25. Высокодисперсный алюмосиликат (ООО «Асмаго») с размером частиц 10-100 нм и удельной поверхностью 500–650 м<sup>2</sup>/г.

### 2.1.3 Пластификаторы

В работе использовались следующие полимерные материалы:

1. Диметиловый эфир фталевой кислоты (диметилфталат, ДМФ, ГОСТ 8728-88).
2. Дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат, ДБФ, ГОСТ-8728-77).
3. Диоктиловый эфир фталевой кислоты (диоктилфталат, ДОТФ, ТУ 2493-003-641238436-2013).

4. Трихлорэтиловый эфир ортофосфорной кислоты (трихлорэтилфосфат, ТХЭФ, CAS 115-96-8).

5. Трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат, ТБФ ТУ 18-09-8783-87).

6. Трифениловый эфир ортофосфорной кислоты (трифенилфосфат, ТФФ, ТУ 6-09-08-1679-84).

7. Триацетат глицерина (триацетин, ТАГ, ТУ 2435-070-00203521-2001).

#### 2.1.4 Компатибилизаторы

В качестве компатибилизатора в работе был использован метален F-1018 (АО «Метаклэй»). Метален F-1018 представляет собой композицию полиэтилена высокой плотности модифицированного малеиновым ангидридом для придания полиэтилену адгезионных свойств и совместимости с полимерами, содержащими полярные группы, и неорганическими наполнителями. Свойства использованного в работе металена F-1018 представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7 – Свойства металена F-1018

Показатель	Значение
ПТР, г/10 мин.	1,0-2,0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,95
Содержание малеинового ангидрида, мас. %	0,9
Содержание летучих компонентов, мас. %, не более	0,3

#### 2.1.5 Лубриканты

1. Кислота стеариновая техническая марки Т-32 (ГОСТ 6484-96).

2. Воск полиэтиленовый марки 200 (ТУ РБ 300041455.024-2002).

3. Стеарат кальция марки С-17/III (ТУ 2432-001-51240208-2015).

### **2.1.6 Добавки другого назначения**

В работе были использованы следующие добавки специального назначения:

1. Оксо-, фоторазлагающая добавка TD-1 DCP-128 (ОФД) в форме суперконцентрата на ПЭНП производства фирмы Экосейф (Канада).
2. Перекись бензоила марки А (ПБ, ГОСТ 14888-78) – агент для сшивания макромолекул полимеров.
3. Бицид «Ултан» (изготовитель – ООО «Ултан»).
4. Микробиологический препарат «Тамир» (ТУ 9291-002-70213832-2007).

### **2.2 Описание лабораторных экспериментов**

Для получения образцов ПКМ и исследования их свойств применялись следующие методики:

1. Омыление ацетатов целлюлозы.

К 15 г ацетатов целлюлозы (АЦ) добавляли 300 мл воды и 315 мл 0,5 N раствора гидроксида натрия при температуре  $20 \pm 0,5$  °C при постоянном перемешивании. Через 1, 3, 5 и 10 мин. из раствора отбирались пробы. Степень ацетилирования образцов АЦ в процессе щелочного гидролиза определялась по данным ИК-Фурье-спектроскопии.

2. Получение лабораторных образцов полимерных композитов

Смешение термопластичных полимерных связующих с другими компонентами полимерных материалов (ПМ) и полимерных композиционных материалов (ПКМ) осуществлялось с помощью одношнекового лабораторного экструдера с тремя зонами нагрева (температурные режимы процесса экструзии для использованных в работе полимеров приведены в табл. 2.8) или лабораторных вальцов (режимы процесса вальцевания приведены в табл. 2.9).

Таблица 2.8 – Температурные режимы экструзии

Полимер	Температура экструдера, °С		
	Зона 1	Зона 2	Зона 3
Полиэтилен высокой плотности	170	180	200
Полиэтилен низкой плотности	160	170	190
Полипропилен	180	200	220
Поливинилхлорид	160	170	180
Ацетаты целлюлозы	160	170	180

### 3. Получение образцов композитов методом горячего прессования.

Для получения лабораторных образцов ПМ и ПКМ предварительно измельченные после экструдирования или вальцевания смеси их компонентов помещались в пресс-формы толщиной  $5 \pm 0,8$  мм (с длиной 140 и шириной 120 мм) или дисков толщиной  $5 \pm 0,5$  мм с диаметром 90 мм. Прессование образцов ПМ и ПКМ проводили в лабораторном прессе при температуре плит пресса 170–190 °С и максимальном давлении прессования 5–15 МПа в течение 10 мин. с последующим охлаждением до комнатной температуры под давлением 10 МПа.

Таблица 2.9 – Режимы вальцевания смесей компонентов ПКМ для последующего их горячего прессования

Полимерное связующее	Температура вальцов, °С
Полиэтилен низкого давления	160
Полиэтилен высокого давления	150
Полипропилен	180
Поливинилхлорид	150
Ацетат целлюлозы	150

4. Получение композитов материалов методом вальцевания. Для получения лабораторных образцов ПМ и ПКМ измельченные после экструдирования или вальцевания смеси их компонентов помещались в зазор между крутящимися валами прибора. Получение образцов ПМ и ПКМ проводили на лабораторных вальцах при температуре валов 160–170°С.

5. Облучение образцов ПКМ проводили ультрафиолетовым светом с длиной волны 200-280 нм при температуре 25 °С в течение 50 часов с использованием облучателя ультрафиолетового кварцевого ОУФК-01 (ТУ 9444-006-07504790-2009).

6. Показатель текучести расплава (ПТР) используемых в работе полимерных материалов определялся на приборе ИИРТ-А по ГОСТ 11645-73.

7. Твердость по Бринеллю ( $H_B$ ) и модуль упругости при сжатии ( $E$ ), число упругости ( $ЧУ$ ) и пластичность ( $\Pi$ ) образцов ПМ и ПКМ определяли на твердомере модели БТШПСР по ГОСТ 4670-67.

8. Ударную вязкость и прочность при изгибе образцов ПМ и ПКМ измеряли на приборе «Динстат-Дис» по ГОСТ 17036-71.

9. Определение относительного удлинения при растяжении и прочности при растяжении проводили по ГОСТ 11262-2017 с помощью универсальной разрывной машины серии РМ, модификации РМ-5-1, рег. № 78557-20.

10. Для изучения морфологии спилов образцов ПКМ методом сканирующей электронной микроскопии использовался растровый электронный микроскоп марки JSM-6390LA (JEOL, Япония), дополнительно снабженный приставкой EDAX (энергодисперсионный анализатор характеристического рентгеновского излучения).

11. Водопоглощение образцов ПМ и ПКМ определялось по ГОСТ 19592.

12. Для термогравиметрического анализа наполнителей использовали прибор TGA/SDTA 851<sup>e</sup> (фирмы Mettler Toledo).

13. Методики оценки биодegradации образцов ПМ и ПКМ. Биодegradация образцов в виде пластинок размером 15×10 мм оценивалась по величине потери их массы, прочности при изгибе и ударной вязкости после экспонирования в активированном грунте. Предварительно взвешенные образцы помещались в контейнер с полученным активным грунтом на глубину 2–3 см в горизонтальном положении, после чего контейнер герметично закрывался. После окончания срока выдержки образцы вынимались из грунта, очищались этиловым спиртом и сушились в течение суток при температуре 105 °С.

Был подготовлен активный грунт следующего состава: грунт садовый (ГОСТ-Р 53381-2009) – 89 об. %, вода дистиллированная – 10 об. %, микробиоло-

гический препарат «Тамир» (ТУ 9291-002-70213832-2007) – 1 об. %. В состав препарата «Тамир» входят бактерии *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*, *Saccharomyces cerevisiae*, а также сапрофитные микроорганизмы, ферменты и другие биологически активные вещества, способствующие разложению органических соединений [200]. Микроорганизмы, входящие в состав препарата не вирулентны, не токсичны и не являются патогенами. Препарат «Тамир» относится к IV классу опасности (малоопасные вещества).

Метод оценки биостойкости по потере массы после выдержки в активированном грунте заключался в оценке изменения массы образцов ПМ и ПКМ в процессе их экспонирования в активированном грунте.

Метод оценки биодegradации по изменению показателя прочности при изгибе заключался в сравнении показателей прочности при изгибе образцов ПМ и ПКМ подвергавшихся и не подвергавшихся выдержке в активированном грунте.

Метод оценки биодegradации по изменению показателя ударной вязкости заключался в сравнении показателей ударной вязкости образцов подвергавшихся и не подвергавшихся выдержке в активированном грунте.

#### 14. Определение степени ацетилирования ( $k$ ) ацетатов целлюлозы.

Содержание связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы ( $A$ ) определяли с помощью реакции омыления ацетатов целлюлозы (АЦ) по следующей методике. В коническую колбу емкостью 200-250 мл заливали 5,00 мл NaOH (0,25 моль/л) и 5,00 мл этанола, затем при перемешивании добавляли 0,1 г ацетата целлюлозы затем полученную смесь выдерживали при температуре 20 °С в течение 24 часов. После этого в колбу добавляли 10,00 мл HCl (0,25 моль/л), перемешивали и выдерживали определенное время. После этого смесь титровали с использованием стандартного 0,25 М раствора NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора. Для определения процентного содержания ацетильных групп ( $A$ ) использовали уравнение:

$$A = \frac{((V_{b_i} + V_{b_i})\mu_b - V_a \cdot \mu_a) \cdot 43 \cdot 100}{m_{ca}}$$

где  $A$  – процентное содержание ацетильных групп;



$V_{bi}$  – объем NaOH, добавленный в смесь;

$V_{bt}$  – объем NaOH, затраченный на титрование;

$\mu_b$  – концентрация NaOH;

$V_a$  – объем HCl, добавленный в смесь;

$\mu_a$  – концентрация HCl;

43 – молярная масса ацетильной группы;

$m_{ca}$  – масса образца ацетата целлюлозы.

Степень этерификации (ацетилирования) АЦ ( $k$ ) рассчитывали по формуле:

$$\gamma = (162 \times 100 \times A) / (6000 - 43 \times A)$$

Результаты определения степени этерификации образцов гидролизованного ацетата целлюлозы представлены в табл. 2.10.

#### 15. Определение содержания химических веществ в наполнителях.

Содержание химических веществ в лигноцеллюлозных наполнителях определяли по известным методикам [201].

Таблица 2.10 – Степень этерификации образцов АЦ

№ Опыта	Время реакции, мин.	Содержание связанной уксусной кислоты, мас. %	Степень ацетилирования ( $k$ )
1	0	54,4	2,41
2	1	53,5	2,34
3	3	51,3	2,19
4	5	49,5	2,07
5	10	45,3	1,81

Установленный химический состав некоторых использованных в работе лигноцеллюлозных наполнителей представлен в табл. 2.11.

Таблица 2.11 – Химический состав использованных в работе наполнителей

Наполнители	Содержание веществ, мас. %			
	Целлюлоза	Лигнин	Экстрактивные вещества	Минеральные вещества (зола)
Древесная мука марки 300	44,8	25,5	4,9	1,6
Пыль шлифовальная (берез)	41,6	18,3	3,7	2,1
Пыль шлифовальная (ель)	38,6	23,2	3,3	1,7
Опилки бука	44,2	23,3	2,6	1,5

продолжение таблицы 2.11

Мука шелухи овса (ОМ-180)	28,2	20,2	3,9	8,9
Опилки сосны обыкновенной	44,6	31,4	5,1	1,0
Опилки березы	43,2	20,8	4,8	0,6
Фитомасса опавших листьев	11,2	35,2	12,3	10,5
Шелуха пшеницы	21,0	21,2	3,8	4,5
Шелуха овса	18,3	21,5	3,7	4,6
Костра конопли	37,2	16,9	5,3	0,0
Сено луговых трав	27,5	14,2	6,6	4,9
Древесная мука марки 180	45,7	25,1	5,9	0,8
Стебли камыша	38,1	29,0	2,6	5,1
Шелуха кориандра	15,0	28,3	7,5	8,3
Стебли подсолнечника	37,7	27,8	2,5	3,9

## **ГЛАВА 3**

### **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИОКОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ФАЗАМИ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Для получения горячим прессованием композиционных материалов с полимерными фазами целлюлозы и ее производных в состав композитов кроме наполнителей необходимым бывает введение пластификаторов и смазывающих веществ (лубрикантов) для придания смеси компонентов текучести и формирования ее однородности. Несомненно, на свойства получаемых композитов будет оказывать влияние химическое строение и содержание в них не только полимерной фазы и фазы наполнителей, но и добавок специального назначения, в том числе пластификаторов и лубрикантов. В настоящее время не изучено влияние химического состава полимерных композиционных материалов с термопластичными связующими на основе некоторых производных целлюлозы, получаемых методом горячего прессования, на их способность к разложению в грунте и некоторые физико-химические свойства.

#### **3.1 Получение и свойства биокomпозитов с полимерной фазой ацетатов целлюлозы**

##### **3.1.1 Исследование динамики биоразложения в активированном грунте образцов композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями**

Для оценки динамики биоразложения (потери массы после выдержки в активированном грунте) образцов полимерных композиционных материалов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы (ПАЦ) и различными лигноцеллюлозными наполнителями экструзией смесей компонентов биокomпозитов с последующим горячим прессованием была получена серия

образцов биокomпозитов в форме дисков по рецептурам, представленным в таблице 3.1.

Результаты определения динамики потери массы образцами композитов после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток представлены на рисунке 3.1.

Результаты, представленные на рис. 3.1, показывают схожую динамику потери массы образцами ПКМ после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток. Но степень биоразложения образцов ПКМ за этот период заметно различается, что связано со свойствами исследованных лигноцеллюлозных наполнителей в составе композитов.

Незаполненный пластифицированный ацетат целлюлозы (образец 1) демонстрирует высокий потенциал к биоразложению в грунте. Показатель потери массы после 120 суток выдержки в активированном грунте для ПАЦ составляет 12,0 мас. %. Склонность ПАЦ к биодegradации в грунте подтверждается данными оптической микроскопии (рис. 3.2). В течение 120 суток выдержки в грунте поверхность образца существенно деградировала, о чем свидетельствует образование на ней многочисленных трещин и неровностей.

Таблица 3.1 – Рецептуры исследованных композитов

Номер образца	Наполнитель	Содержание компонента в образце, мас. ч.			
		АЦ	Пластификатор		Наполнитель
			ТАГ	ТФФ	
1	Без наполнителя	100,0	40,0	10,0	0,0
2	Древесная мука ДМ-180	100,0	40,0	10,0	150,0
3	Древесная мука ДМ-300	100,0	40,0	10,0	150,0
4	Шелуха муки овса марки 180	100,0	40,0	10,0	150,0
5	Опилки бука	100,0	40,0	10,0	150,0
6	Фитомасса опавших листьев	100,0	40,0	10,0	150,0
7	Измельченное сено луговых трав	100,0	40,0	10,0	150,0

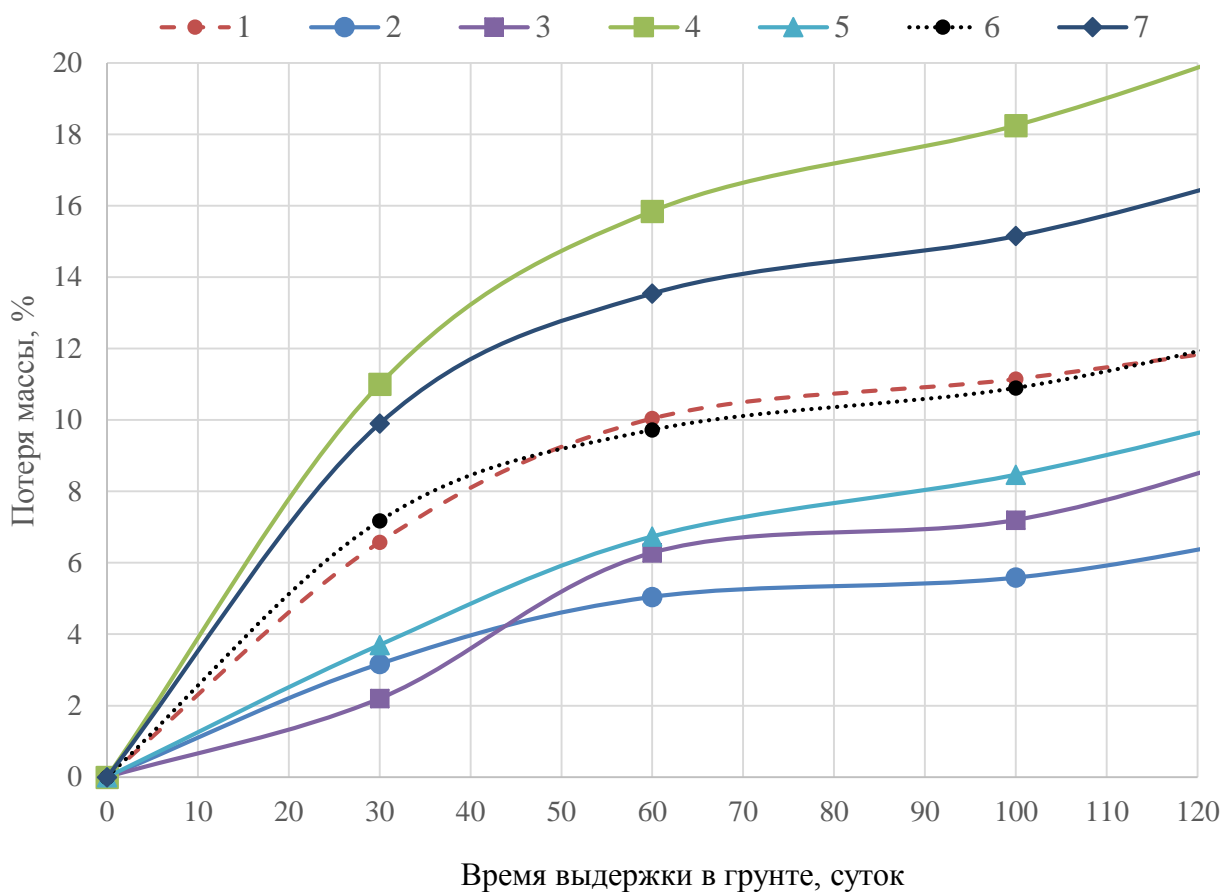


Рисунок 3.1 – Динамика биоразложения в активированном грунте ПАЦ (1) и образцов ПКМ с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями (2–7)



а

б

Рисунок 3.2 – Микрофотографии образцов пластифицированного ацетата целлюлозы при увеличении 100х: а – до выдержки в активированном грунте; б – после 120 суток выдержки в активированном грунте

При введении в состав пластифицированного ацетата целлюлозы лигноцеллюлозных 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 бактерии внутрь материала. При увеличении фракционного диаметра частиц наполнителя наблюдается незначительный рост показателя потери массы после выдержки в грунте, возможно обусловленный снижением однородности внутренней структуры композиционного материала.

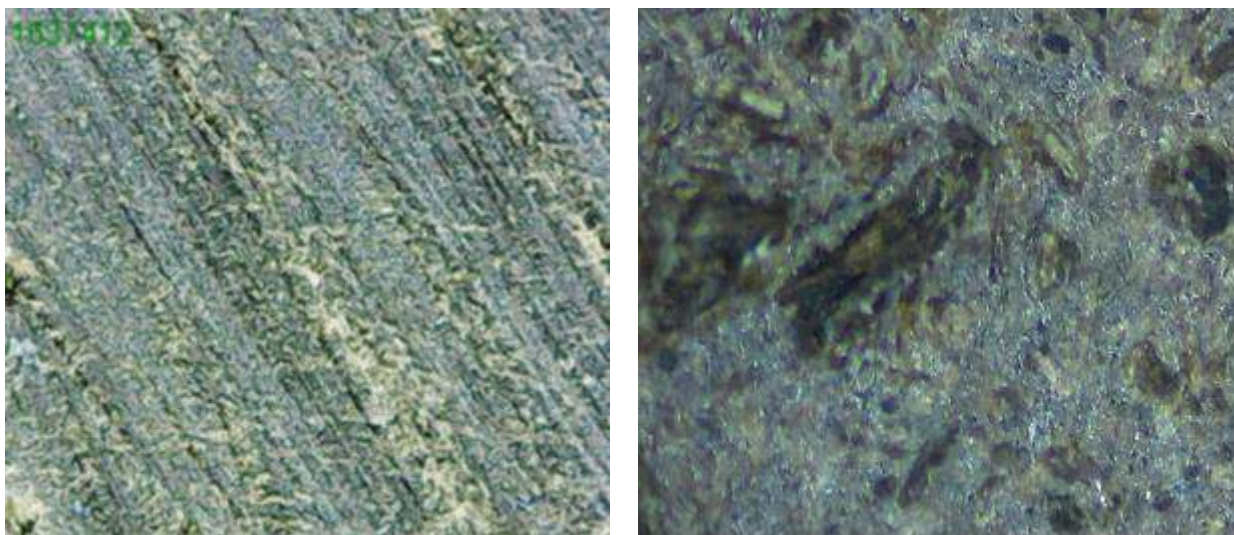
Наибольшая степень биоразложения в активированном грунте характерна для ПКМ с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями недревесного происхождения – шелухой овса и измельченным сеном луговых трав (ИСЛТ). Потеря массы образцами ПКМ с данными наполнителями (образцы 4 и 7) после 120 суток экспонирования в грунте составила 16,2 и 19,9 мас. % соответственно. Биодegradация рассмотренных материалов подтверждается микрофотографиями поверхностей образцов до и после выдержки в активированном грунте (рис. 3.3).

После 120 суток экспонирования образец 6, содержащий 50 мас. % ИСЛТ, характеризуется поверхностью покрытой многочисленными трещинами, неровностями и пустотами. Кроме того, на поверхности образца видны участки наполнителя непокрытого АЦ. Причинами высокой степени биоразложения композитов с наполнителями недревесного происхождения является большое количество моно- и полисахаридов 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. %).

Композиты с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы обладают высокой склонностью к биодegradации в грунте, при этом дegradация 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.



а

б

Рисунок 3.3 – Микрофотографии образцов ПКМ 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

Для получения биокомпозитов с полимерной фазой АЦ, пластифицированного исследованными пластификаторами, с наибольшей степенью биоразложения в грунте можно рекомендовать применение лигноцеллюлозных наполнителей недревесного происхождения с высоким содержанием целлюлозы и гемицеллюлоз. Для снижения степени биоразложения в грунте ПКМ с данной полимерной фазой можно использовать наполнители с повышенным содержанием лигнина.

### **3.1.2 Исследование влияния пластификаторов на степень биоразложения в активированном грунте и физико-механические свойства биокомпозитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы**

Как было отмечено в аналитическом обзоре диссертации, одним из перспективных связующих для практического применения в производстве биокомпозитов

являются пластифицированные ацетаты целлюлозы. С учетом современных представлений о механизмах разрушения полимерных композитов в грунте для оценки их степени деградации необходимо было применить единую методику испытаний. Поэтому чтобы выбрать по технологическим и экономическим показателям пластификаторы для получения биокompозитов были исследованы образцы ацетата целлюлозы со степенью ацетилирования 2,41 и различными пластификаторами.

В соответствии с имеющейся информации об эффективности пластификации для исследований ацетатов целлюлозы были выбраны следующие пластификаторы: дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат, ДБФ), трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТФБ), диметиловый эфир изофталевой кислоты (диметилизофталат, ДМИФ), диоктиловый эфир себаценовой кислоты (диоктилсебацат, ДОСК), сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) и триацетат глицерина (триацетин, ТАГ).

Первоначально в качестве пластификаторов для ацетата целлюлозы по результатам проведенных измерений показателей текучести расплава и технико-экономическим показателям для исследований были выбраны диметилизофталат и трибутилфосфат. Смешение ацетата целлюлозы (АЦ) со степенью ацетилирования 2,41 с пластификаторами и стеариновой кислотой марки Т-32 (КС) в количестве 1,5 мас. % от массы получаемой смеси проводилось в следующей последовательности:

- механическое смешение компонентов в лабораторном смесителе;
- экструзия смеси компонентов, полученной механическим смешением;
- горячее прессование из полученных экструзией стренгов образцов пластифицированного ацетата целлюлозы в форме пластин для исследования их биоразложения в активированном грунте.

Рецептуры полученных образцов пластифицированного ацетата целлюлозы (ПАЦ) представлены в таблице 3.2.

Для полученных образцов ПАЦ были определены показатели твердости по Бригеллю, модуля упругости при сжатии, числа упругости, пластичности, прочности при



изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки, водопоглощения за 30 суток и потери массы при выдержке в активированном грунте в течение 70 суток.

Таблица 3.2 – Рецептура полученных образцов ПАЦ

Номер образца	Содержание компонента в образцах, мас. ч.		
	Пластификатор		Ацетат целлюлозы (АЦ)
	ДМИФ	ТБФ	
1	35,8	26,0	100,0
2	28,4	0,0	100,0
3	18,1	10,3	100,0
4	7,7	20,6	100,0
5	31,7	11,5	100,0
6	7,0	9,4	100,0
7	16,4	0,0	100,0
8	6,4	0,0	100,0
9	20,1	23,0	100,0

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности ( $P$ ) не менее 0,9 ( $P \geq 0,9$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания ДМИ ( $Z_1$ , мас. ч.) и ТБФ ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей АЦ в полученных образцах ПАЦ с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 24,13 \cdot Z_1 - 0,67 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,86$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 289,13 \cdot Z_1 - 8,08 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,87$ );
- число упругости, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 10,92 \cdot Z_1 - 0,25 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,94$ );
- пластичность, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,01 \cdot Z_1^2 + 0,02 \cdot Z_2^2 - 0,01 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,94$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 1,96 \cdot Z_1 + 2,42 \cdot Z_2 - 0,13 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- ударная вязкость кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,39 \cdot Z_1 - 0,01 \cdot Z_1^2 + 0,02 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,24 \cdot Z_1 - 0,01 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,86$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,81 \cdot Z_1 - 0,02 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,90$ );
- потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 70 суток, % ( $Y_9$ ):  $Y_9 = 0,03 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,82$ ).

Из полученных экспериментально-статистических зависимостей следует, что изменение содержания пластификатора ДМИ в исследованной области имеет

экстремальный характер влияния на показатели твердости по Бринеллю (рис. 3.4), водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток ПАЦ (рис. 3.5). Изменение содержания пластификатора ТБФ значимого влияния на эти показатели не оказывает.

Сильное влияние оказывает одновременное увеличение содержание пластификаторов в ПАЦ на его ударную вязкость (рис. 3.6) и степень разложения при выдержке в активированном грунте в течение 70 суток (рис. 3.7).

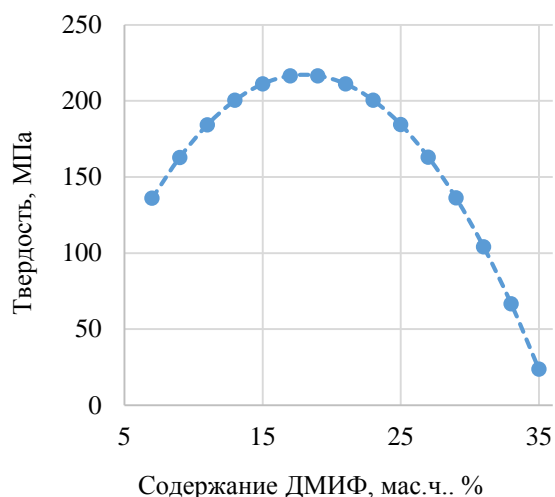


Рисунок 3.4 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПАЦ от содержания пластификатора ДМИФ

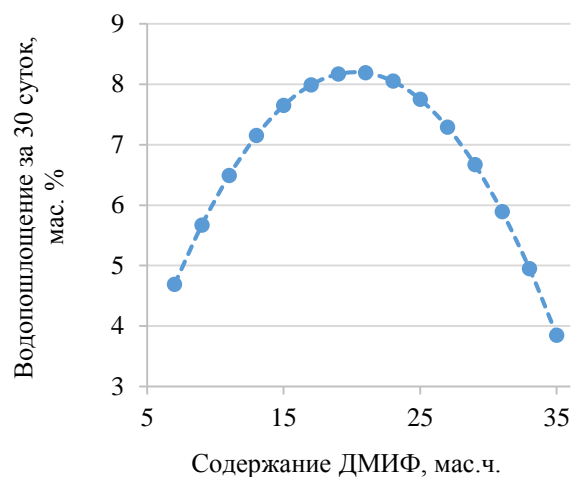


Рисунок 3.5 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПАЦ от содержания пластификатора ДМИФ

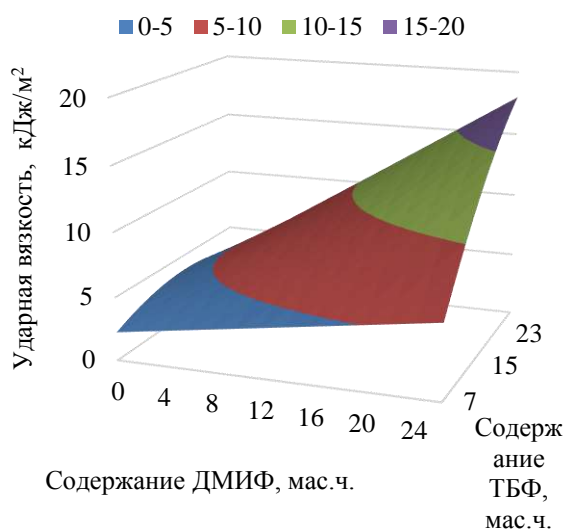


Рисунок 3.6 – Зависимость ударной вязкости образцов ПАЦ от содержания пластификаторов ДМИФ и ТБФ

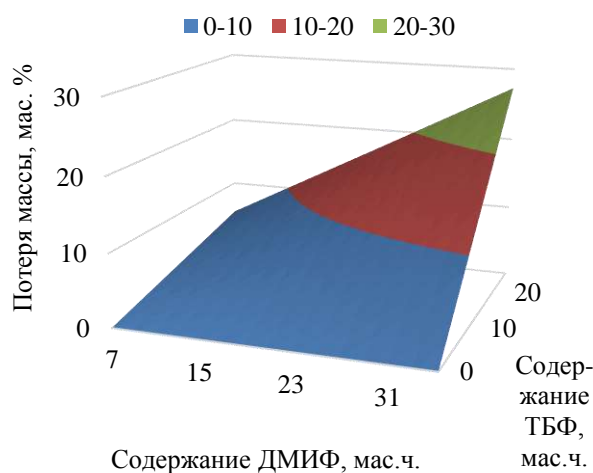


Рисунок 3.7 – Зависимость потери массы образцами ПАЦ при выдержке в активированном грунте в течение 70 суток от содержания пластификаторов ДМИФ и ТБФ

При низком содержании одного из пластификаторов, увеличение содержания другого приводит к резкому росту показателя пластичности материала (рис. 3.8). При совместном использовании большого количества пластификаторов их эффективность снижается, что обусловлено достижением предельного уровня насыщения ацетата целлюлозы.

Изменяя содержания пластификаторов можно варьировать прочность при изгибе биокомпозитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы в широких пределах (рис. 3.9).

На рисунке 3.10 представлена фотография поверхности образца ПАЦ номер 1 (см. табл. 3.2) после 140 суток выдержки в активном грунте. На фотографии видно, что поверхность этого образца пластифицированного ацетата целлюлозы после выдержки в активированном грунте значительно деградировала. На ней появились достаточно глубокие борозды и поры. На основании этого можно предположить, что в дальнейшем процесс деградации пластифицированного ацетата целлюлозы будет проходить с ускорением.

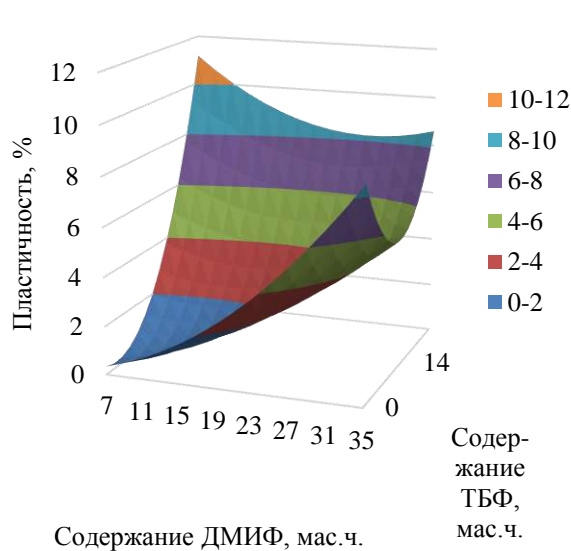


Рисунок 3.8 – Зависимость пластичности образцов ПАЦ от содержания пластификаторов ДМИФ и ТБФ

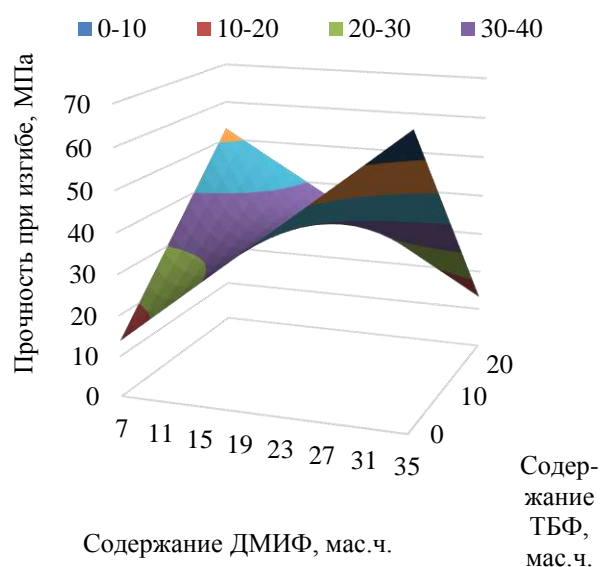


Рисунок 3.9 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПАЦ от содержания пластификаторов ДМИФ и ТБФ



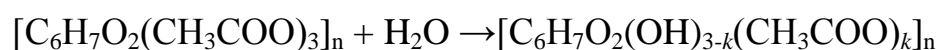
Рисунок 3.10 – Фотография поверхности образца пластифицированного ацетата целлюлозы (опыт № 1) после 140 суток выдержки в активированном грунте при увеличении 60х

Результаты проведенных исследований показали, что химическое строение и доля пластификатора оказывают влияние не только на реологические и некоторые физико-механические свойства исследованного пластифицированного ацетата целлюлозы, но и значительно повышают его способность к разложению при выдержке в активированном грунте.

### **3.1.3 Получение горячим прессованием биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы**

#### **3.1.3.1. Получение биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования**

Для определения влияния химического строения ацетата целлюлозы на свойства биокomпозитов щелочным гидролизом промышленного триацетата целлюлозы были получены образцы АЦ с различной степенью ацетилирования ( $k$ ):



Известно, что при уменьшении степени замещения гидроксильных групп на ацетатные в составе АЦ происходит снижение его способности переходить в вязкотекучее состояние при нагревании, а также совместимости с некоторыми известными пластификаторами фталатного и фосфатного типов.

Для проведения экспериментов необходимо было подобрать универсальный состав пластификаторов, способный обеспечивать смеси АЦ с пластификаторами достаточную текучесть для смешения пластифицированных АЦ с наполнителями биокompозитов методом экструдирования. Критерием выбора состава смеси пластификаторов (триацетин и трибутилфталата) являлся показатель текучести расплава пластифицированных АЦ (ПТР) не ниже 0,5 г/10 минут при нагрузке 5 кгс и температуре 190 °С.

В результате определения ПТР пластифицированных АЦ (ПАЦ) для дальнейших экспериментов было выбрано следующее постоянное соотношение компонентов полимерного связующего биокompозитов: ацетат целлюлозы – 62 мас. %; триацетин – 30 мас. %; трибутилфосфат – 8 мас. %. В таблице 3.3 приведены результаты определения ПТР пластифицированных ацетатов целлюлозы с данным массовым соотношением АЦ и пластификаторов.

Таблица 3.3 – Показатель текучести расплава образцов пластифицированных АЦ с различными степенями ацетилирования

Номер образца	Степень ацетилирования АЦ ( <i>k</i> )	Содержание компонентов в образце пластифицированного АЦ, мас. %			ПТР, г/10 минут
		АЦ	Триацетин	ТБФ	
1	2,41	62	30	8	32,9
2	2,29				8,9
3	2,19				3,4
4	2,07				2,1
5	1,81				0,7

Для оценки влияния степени ацетилирования целлюлозы (*k*) на свойства биокompозита на основе пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной муки (далее – ПАЦДМ) был проведен эксперимент по плану, приведенному в таблице 3.4. В этом эксперименте изменялась доля древесной муки марки 180

в области 0 – 50 мас. %. Вальцеванием смесей компонентов биокompозитов с последующим их горячим прессованием была получена серия образцов биокompозитов в форме дисков.

Для оценки уровня свойств полученных биокompозитов по аналогичной методике в качестве эталонного образца был получен древесно-полимерный композит с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и 50 мас. % древесной муки (ДПК<sub>ПЭВП</sub>).

Для полученных горячим прессованием образцов композитов в форме дисков были определены следующие показатели их свойств: плотность, твердость по Бринеллю, пластичность, модуль упругости при сжатии, ударная вязкость, прочность при изгибе, водопоглощение за сутки и 30 суток, степень разложения при выдержке в активированном грунте в течение 90 и 120 суток.

Таблица 3.4 – Рецептуры компонентов образцов ПАЦДМ

Номер образца	Степень замещения АЦ ( <i>k</i> )	Содержание компонентов в образцах ПАЦДМ, мас. ч.	
		Пласифицированный ацетат целлюлозы	ДМ
1	2,41	100	0,0
2			11,1
3			42,9
4			100,0
5	2,29	100	0,0
6			11,1
7			42,9
8			100,0
9	2,19	100	0,0
10			11,1
11			42,9
12			100,0
13	2,07	100	0,0
14			11,1
15			42,9
16			100,0
17	1,81	100	0,0
18			0,0
19			11,1
20			42,9

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности 0,99 ( $P \geq 0,9$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния степени ацетилования АЦ ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ , мас. ч.) на 100 массовых частей ПАЦ в полученных образцах биокompозитов на их свойства ( $Y_i$ ) с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1146,74 \cdot k - 265,26 \cdot k^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 27,42 \cdot k + 0,01 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,96$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 1146,74 \cdot k - 265,26 \cdot k^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- число упругости, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 58,92 \cdot k - 11,05 \cdot k^2 + 0,0001 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- пластичность, % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 40,91 \cdot k - 0,39 \cdot Z_1 - 12,59 \cdot k^2 + 0,003 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,96$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 25,31 \cdot k - 0,001 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 15,61 \cdot k - 0,11 \cdot Z_1 - 3,72 \cdot k^2$  ( $R^2 = 0,96$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,06 \cdot Z_1 + 0,002 \cdot k \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,87$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_9$ ):  $Y_9 = 8,52 \cdot k + 0,66 \cdot Z_1 - 3,07 \cdot k^2 - 0,001 \cdot Z_1^2 - 0,17 \cdot k \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,98$ );
- потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 70 суток, % ( $Y_{10}$ ):  $Y_{10} = 15,22 \cdot k - 5,17 \cdot k^2 + 0,001 \cdot Z_1^2 - 0,06 \cdot k \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,95$ );
- потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 90 суток, % ( $Y_{11}$ ):  $Y_{11} = 17,49 \cdot k - 5,88 \cdot k^2 + 0,002 \cdot Z_1^2 - 0,07 \cdot k \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,95$ ).

Изменение величин обоих исследованных входных факторов (степени ацетилования АЦ и содержания в биокompозитах древесной муки) сказывается на всех исследованных свойствах полученных композитов.

Зависимость плотности (рис. 3.11) биокompозитов от степени ацетилования ( $k$ ) носит экстремальный характер. Максимальной плотностью характеризуются биокompозиты со степенью ацетилования 2,24. Влияние содержания ДМ на плотность полученных биокompозитов не установлено.

Число упругости биокompозитов (рис. 3.12) увеличивается пропорционально степени ацетилования АЦ. Введение в состав материала древесной муки незначительно увеличивает этот показатель.

Образцы биокompозитов с низкими степенями ацетилирования полимерной фазы АЦ являются более пластичными. Для них также характерна экстремальная зависимость пластичности от содержания древесной муки (рис. 3.13). В целом наполнение древесной мукой ПАЦ повышает пластичность материала.

Повышение степени ацетилирования АЦ уменьшает водопоглощение полученных биокompозитов (рис. 3.14), но существенно увеличивает показатели их твердости (рис. 3.15), модуля упругости при сжатии и прочности при изгибе (рис. 3.16). Увеличение содержания древесной муки в биокompозитах повышает их модуль упругости при сжатии, но уменьшает показатели пластичности и ударной вязкости (рис. 3.17).

Увеличение показателей физико-механических свойств биокompозитов при этом обусловлено снижением интенсивности образования водородных связей между макромолекулами АЦ в образцах с более высокими степенями ацетилирования, что, в свою очередь, позволяет получать биокompозиты с более равномерным распределением наполнителя в полимерной фазе.

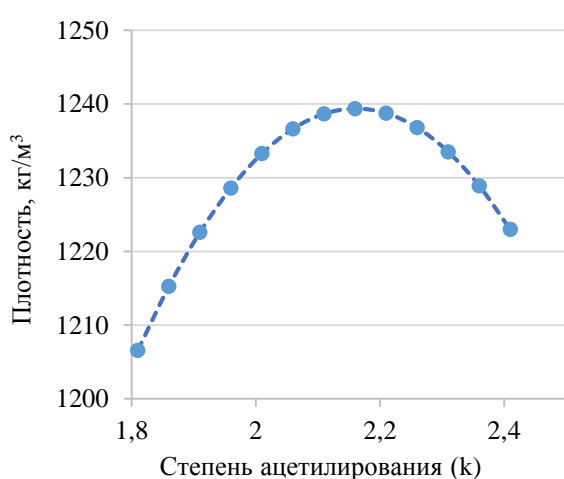


Рисунок 3.11 – Зависимость плотности от степени ацетилирования (k) АЦ

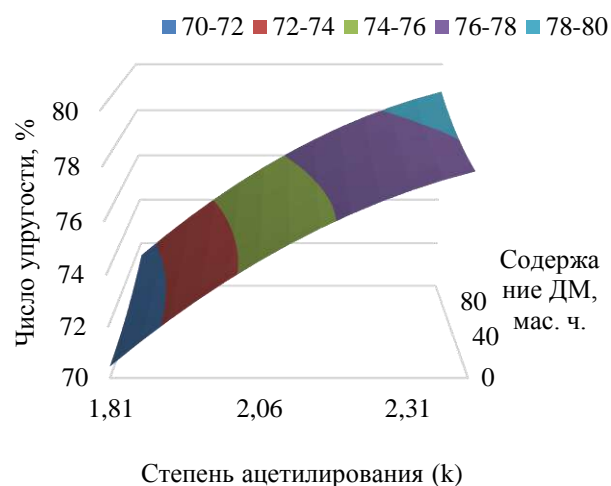


Рисунок 3.12 – Зависимость числа упругости от степени ацетилирования (k) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

В исследованной факторной области на степень разложения полученных биокompозитов в активированном грунте наибольшее влияние оказывает изменение в композитах степени ацетилирования ацетатов целлюлозы. Повышение



степени ацетилирования АЦ приводит к уменьшению степени разложения полученных биокompозитов в грунте (рис. 3.18), что объясняется в первую очередь стерическим эффектом ацетильных групп, преграждающих доступ ферментам, обеспечивающим гидролитическое расщепление сложных эфиров (эстеразам). Влияние на это свойство содержания в полученных биокompозитах древесной муки имеет экстремальный характер.

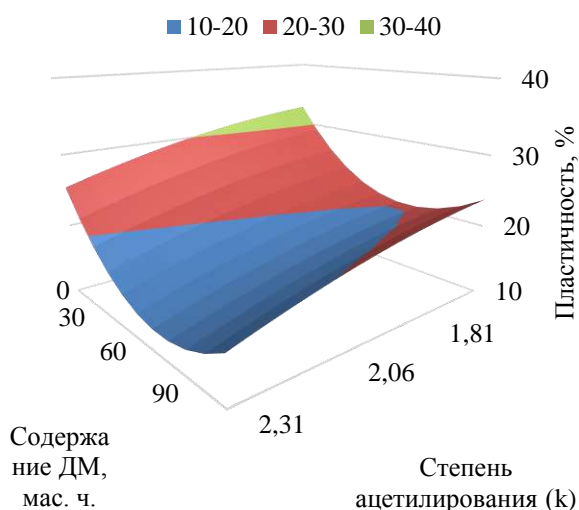


Рисунок 3.13 – Зависимость пластичности от степени ацетилирования ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

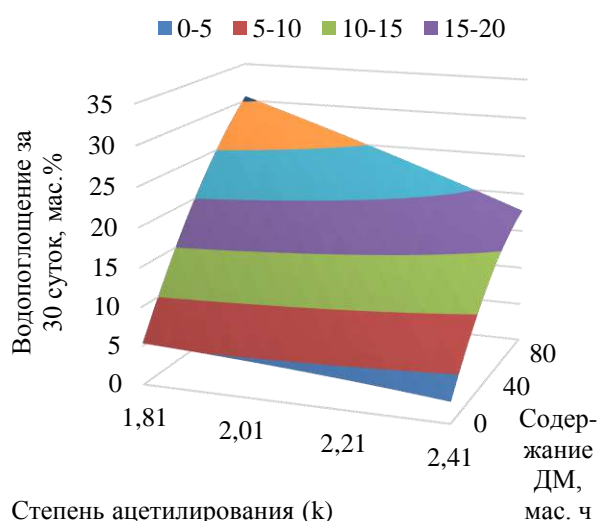


Рисунок 3.14 – Зависимость водопоглощения за 30 суток от степени ацетилирования ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

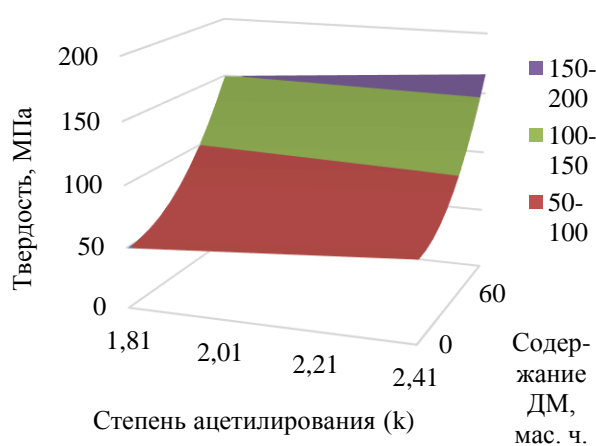


Рисунок 3.15 – Зависимость твердости по Бринеллю от степени ацетилирования ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

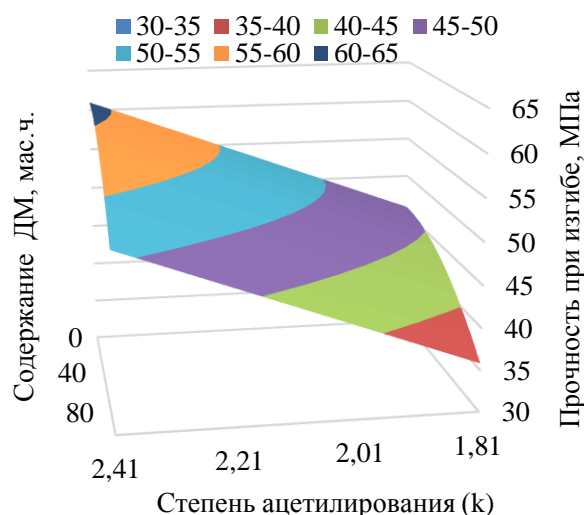


Рисунок 3.16 – Зависимость прочности при изгибе от степени ацетилирования ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

Полученные в результате проведенных исследований достоверные экспериментально-статистические зависимости свойств биокompозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы и древесной мукой имеют высокую статистическую достоверность и применимы на практике для прогнозирования свойств получаемых горячим прессованием биокompозитов.

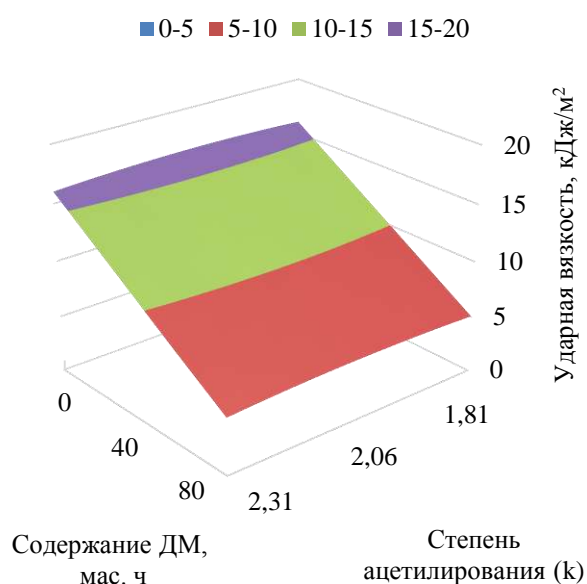


Рисунок 3.17 – Зависимость ударной вязкости от степени ацетилирования ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

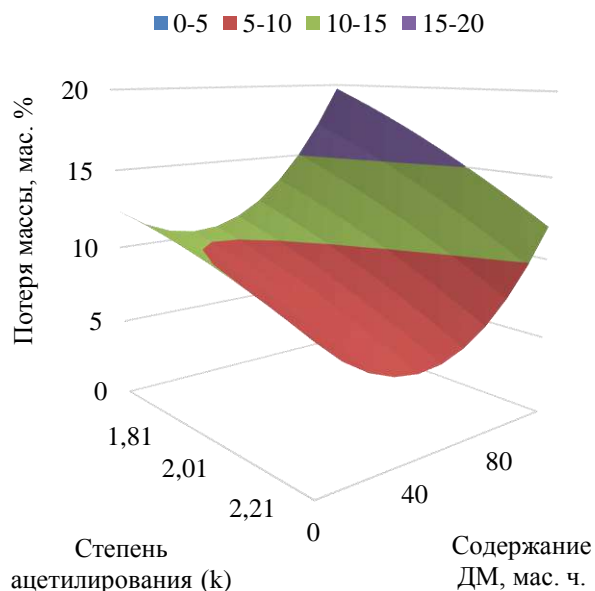


Рисунок 3.18 – Зависимость потери массы при выдержке в активированном грунте в течение 90 суток от степени ацетилирования ( $k$ ) и содержания древесной муки ( $Z_1$ ) в образцах ПАЦДМ

Результаты исследований демонстрируют возможность получения методом горячего прессования биокompозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы со степенью ацетилирования 1,81–2,41 и наполнителем древесной мукой хвойных пород древесины марки 180.

Определены экспериментально-статистические зависимости влияния степени ацетилирования пластифицированного ацетата целлюлозы и содержания в композите древесной муки на степень их разложения при выдержке в активированном грунте, водопоглощение и ряд показателей физико-механических свойств.

Установлено, что увеличение степени ацетилирования ацетата целлюлозы повышает стойкость полученных композитов при выдержке в активированном

грунте и уменьшает их водопоглощение. При этом у биокompозитов возрастают показатели модуля упругости при сжатии и прочности при изгибе. По этим показателям полученные биокompозиты во всем исследованном диапазоне степени ацетилирования пластифицированного ацетата целлюлозы и содержания древесной муки существенно превосходят эталонный древесно-полимерный композит с фазой полиэтилена высокой плотности с содержанием древесной муки 50 мас. %.

Полученные экспериментально-статистические зависимости свойств биокompозитов могут быть использованы для выбора по требованиям потребителей к совокупности свойств изделий из биокompозитов оптимального сочетания в них степени ацетилирования ацетатов целлюлозы и содержания древесной муки.

### **3.1.3.2. Получение биокompозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и наполнителем, содержащим древесную муку и отходы ацетатной пленки**

Одной из актуальных современных задач является обезвреживание промышленных отходов и изделий, вышедших из потребления продуктов, в том числе содержащих ацетаты целлюлозы. Одним из наиболее распространенных видов таких отходов являются ацетатные пленки.

Для изучения возможности совместного использования древесной муки и измельченных отходов ацетатной фотопленки (ОАП) в качестве наполнителей для пластифицированного ацетата целлюлозы ( $k = 2,41$ ) были получены горячим прессованием образцы биокompозитов в форме дисков, рецептуры которых представлены в таблице 3.5.

При получении биокompозитов методом вальцевания массовое соотношение между ацетатом целлюлозы, триацетином и трибутилфосфатом оставалось постоянным и составляло 667:266:67 мас. ч. Содержание в композите древесной муки

(ДМ) изменялось от 1,0 до 53,5 мас. ч., а отходов ацетатной фотопленки – от 1,1 до 53,5 мас. ч. на 100 мас. ч. пластифицированного ацетата целлюлозы.

Таблица 3.5 – Состав полученных образцов биокompозитов

Номер образца	Содержание компонентов в образцах биокompозитов, мас. ч.		
	Пластифицированный ацетат целлюлозы	ДМ	ОАП
1	100,0	21,9	21,9
2	100,0	51,5	51,5
3	100,0	36,5	7,3
4	100,0	1,0	5,3
5	100,0	53,5	27,6
6	100,0	27,6	53,5
7	100,0	21,9	21,9
8	100,0	7,3	36,5
9	100,0	18,2	1,1
10	100,0	1,1	18,2

По данным регрессионного анализа для максимального значения доверительной вероятности ( $P \geq 0,9$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости свойств биокompозитов от содержания в них древесной муки ( $Z_1$ ) и отходов ацетатной пленки ( $Z_2$ ) на 100 массовых частей пластифицированного ацетата целлюлозы в полученных образцах биокompозитов на их свойства ( $Y_i$ ) с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 53,61 + 0,018 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,69$ );

– пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 30,80 - 0,013 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,01507 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,93$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 49,6 + 0,3043Z_1 \cdot Z_2 - 0,02138 \cdot Z_1^2 - 0,01656 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,93$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 1,62 - 0,006 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,005 \cdot Z_1^2 + 0,0025 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,95$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 4,40 + 0,23 \cdot Z_1 - 0,012 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,006 \cdot Z_1^2 + 0,0044 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 90 суток, % ( $Y_9$ ):  $Y_9 = 5,60 + 0,003Z_1^2$  ( $R^2 = 0,90$ ).

Из данных зависимостей следует, что отходы ацетатной пленки статистически значимо влияют на эти свойства биокompозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы в исследованном диапазоне изменений содержаний в них наполнителей.

На степень разложения биокompозитов при их выдержке в активированном грунте в течение 90 суток влияет только содержание в них древесной муки, в отличие от композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы, наполненных только древесной мукой (рис. 3.19). Оценивая способности к разложению биокompозитов в активированном грунте следует отметить, что в композитах наполненных смесью древесной муки с отходами ацетатной пленки их разложение в активированном грунте растет с увеличением содержания древесной муки и существенно больше по сравнению с биокompозитами наполненными только древесной мукой.

На водопоглощение и пластичность биокompозитов оказывает влияние доля обоих компонентов наполнителя относительно полимерной фазы пластифицированного ацетата целлюлозы (рис. 3.20). При минимальном содержании в смеси наполнителей древесной муки происходит рост водопоглощения и пластичности (рис. 3.21) композитов с увеличением в них доли ОАП, а при максимальном содержании в смеси наполнителей древесной муки ( $\approx 50$  мас. ч. относительно ПАЦ) наблюдается экстремальный характер влияния доли ОАП на эти свойства.

Противоположное влияние оказывает на твердость биокompозитов оказывает доля обоих компонентов наполнителя относительно полимерной фазы пластифицированного ацетата целлюлозы (рис. 3.22). При минимальном содержании в смеси наполнителей древесной муки происходит уменьшение показателей твердости по Бринеллю композитов с увеличением в них доли ОАП, а при максимальном содержании в смеси наполнителей древесной муки ( $\approx 50$  мас.ч. относительно ПАЦ) наблюдается повышение значения этого

показателей с ростом доли ОАП. При минимальном содержании в смеси наполнителей древесной муки также происходит уменьшение прочности при изгибе композитов с увеличением в них доли ОАП, а при максимальном содержании в смеси наполнителей древесной муки ( $\approx 50$  мас. ч. относительно ПАЦ) наблюдается экстремальное изменение значения этого показателя с ростом доли ОАП. При этом в присутствии в смеси наполнителей ОАП до 10 мас.ч. относительно полимерной фазы пластифицированного ацетата целлюлозы с увеличением содержания в композите древесной муки происходит снижение его прочности при изгибе, чего не наблюдается для биокомпозитов, наполненных только древесной мукой (рис. 3.23).

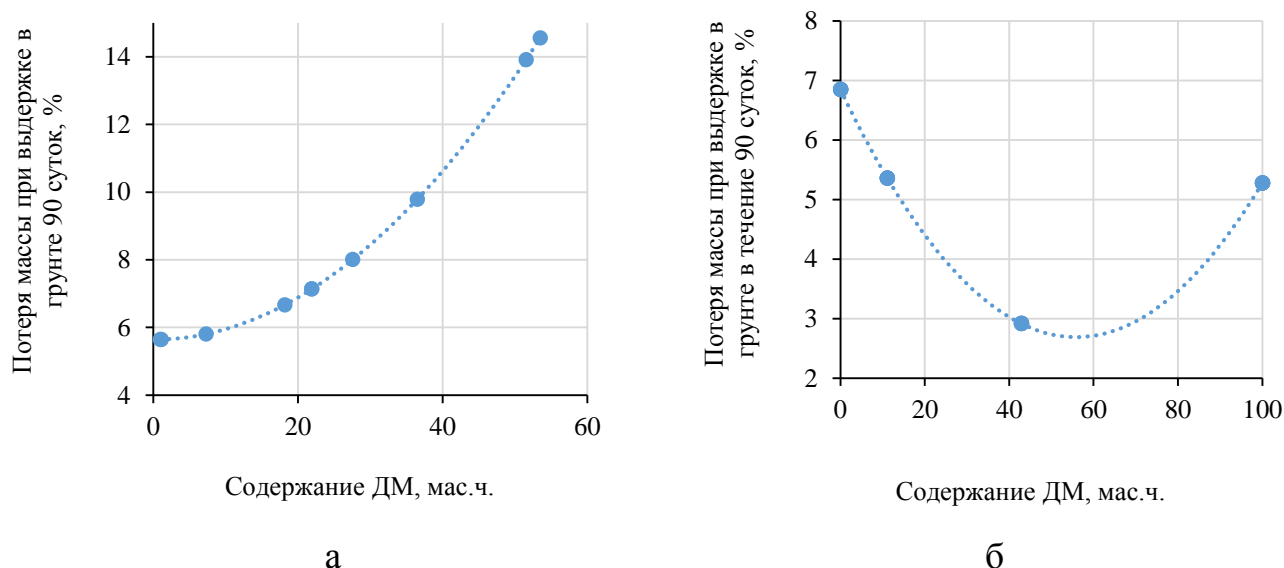


Рисунок 3.19 – Зависимость разложения биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного АЦ при выдержке в активированном грунте в течение 90 суток от содержания в них древесной муки: а – композит наполненный смесью ДМ и ОАП; б – композит наполненный ДМ

Добавление к древесной муке измельченных отходов ацетатной пленки в составе наполнителя приводит к снижению прочности при изгибе биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы, но при содержании в них ОАП до 15 мас.ч. их преимущество перед ДПК<sub>ПЭВП</sub> в ударной вязкости и прочности при изгибе сохраняется. Это создает перспективы практического применения отходов ацетатной фотопленки для производства биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы.

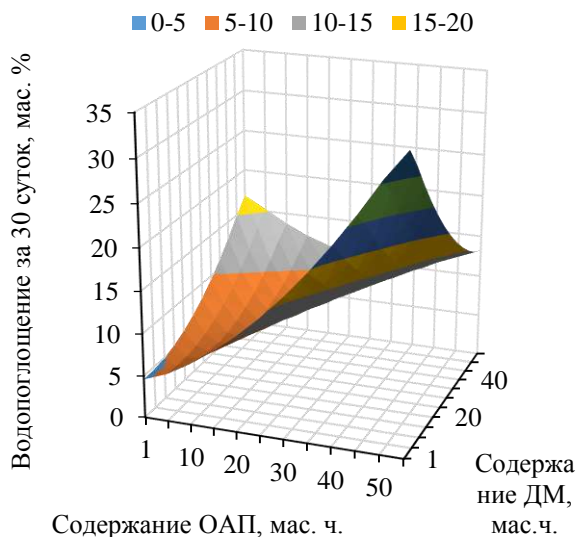


Рисунок 3.20 – Зависимости водопоглощение за 30 суток от содержания наполнителей в биокompозитах

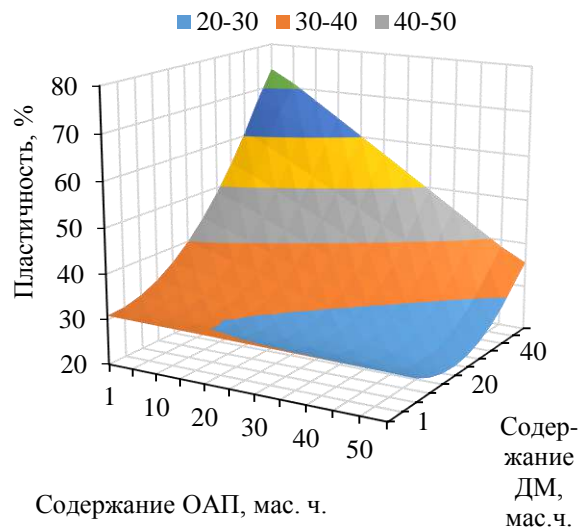


Рисунок 3.21 – Зависимость пластичности от содержания наполнителей в биокompозитах

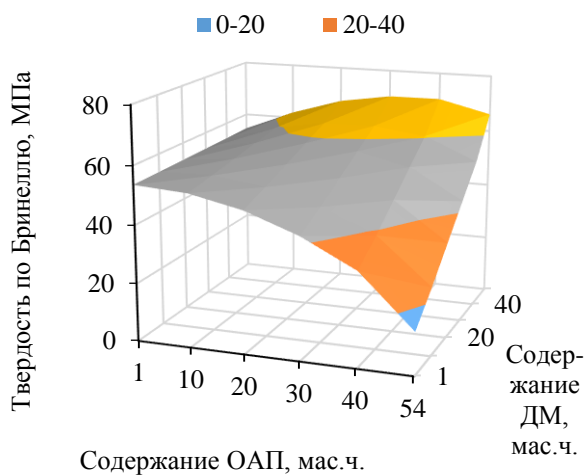


Рисунок 3.22 – Зависимость твердости по Бринеллю содержания наполнителей в биокompозитах

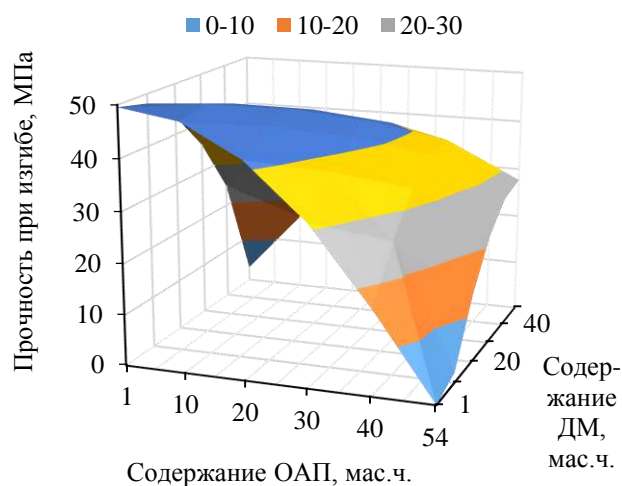


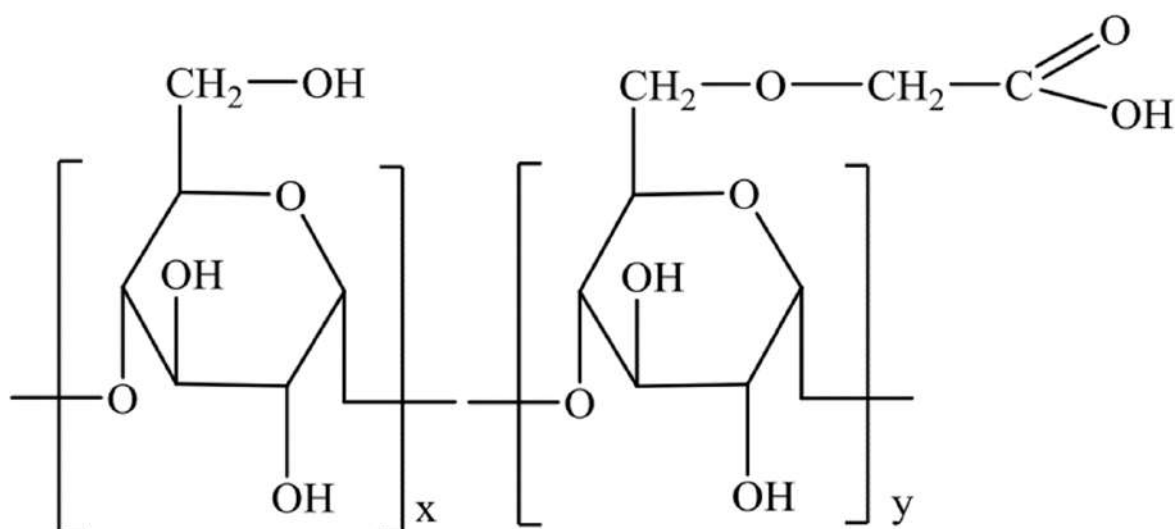
Рисунок 3.23 – Зависимость прочности при изгибе от содержания наполнителей в биокompозитах

Результаты исследований показали возможность использования отходов ацетатной фотопленки с древесной мукой в составе наполнителя для получения горячим прессованием биокompозитов на основе пластифицированного ацетата целлюлозы.

### 3.2 Получение и свойства биокomпозитов с полимерной фазой карбоксиметил- и этилцеллюлозы

#### 3.2.1 Получение горячим прессованием биокomпозитов с полимерной фазой пластифицированной карбоксиметилцеллюлозы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты:



КМЦ используется в текстильной, полиграфической и красильной промышленности. Текстильная промышленность использует КМЦ в качестве проклеивающего агента для легкой пряжи из хлопка, шелковой шерсти, химических волокон, смесовых и других прочных материалов. Применение КМЦ в качестве полимерной матрицы для получения композитов с лигноцеллюлозными наполнителями пока мало изучено.

Первоначально в данной работе были проведены исследования по изучению влияния на свойства биокomпозитов с полимерной фазой КМЦ содержания двух компонентов: древесной муки ДМ-180 (ДМ) и стеарата кальция (СК) в качестве лубриканта. Рецептуры смесей компонентов для получения горячим прессованием образцов биокomпозитов в форме дисков представлены в таблице 3.6.

Для всех полученных образцов биокomпозитов (1–9) были измерены показатели их свойств: плотность, твердость по Бринеллю, модуль упругости



при сжатии, пластичность, ударная вязкость, водопоглощение за сутки, разлагаемость при выдержке в активированном грунте 90 и 120 суток.

Таблица 3.6 – Рецептуры образцов биокompозитов с полимерной фазой КМЦ

Номер образца	Содержание компонентов в образце композита, мас. ч.		
	КМЦ	Древесная мука	Стеарат кальция
1	100,0	10,0	0,0
2	100,0	10,0	10,2
3	100,0	10,1	20,5
4	100,0	30,0	0,0
5	100,0	30,1	10,7
6	100,0	30,4	21,8
7	100,0	60,0	0,0
8	100,0	61,1	11,9
9	100,0	62,0	24,2

По данным регрессионного анализа для максимального значения доверительной вероятности ( $P \geq 0,9$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости свойств полученных биокompозитов ( $Y_i$ ) от содержания в них (по отношению к содержанию КМЦ) древесной муки ( $Z_1$ , мас. ч.) и стеарата кальция ( $Z_2$ , мас. ч.) со значениями коэффициента детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1676 - 16,25 \cdot Z_2 + 0,38 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,08 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 71,6 - 1,66 \cdot Z_2 - 0,031 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 22,9 + 1,38 \cdot Z_4 + 0,026 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,96$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 893,3 - 21,19 \cdot Z_2 - 0,48 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 2,6 - 0,08 \cdot Z_2 + 0,001 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,83$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 34,7 + 0,20 \cdot Z_1 - 2,18 \cdot Z_2 + 0,035 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– потеря массы при выдержке в активированном грунте 90 суток, % ( $Y_9$ ):  $Y_9 = 103,6 - 0,60 \cdot Z_1 - 0,61 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );

– потеря массы при выдержке в активированном грунте 120 суток, % ( $Y_{10}$ ):  $Y_{10} = 108,6 - 0,64 \cdot Z_1 - 0,58 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ ).

– водопоглощение за час, мас. % ( $Y_{11}$ ):  $Y_{11} = 29,7 + 0,0186 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,00464 Z_1^2 - 0,024 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,88$ ).

Статистически достоверно влияние только содержания стеарата кальция на следующие показатели свойств биокompозитов с полимерной фазой КМЦ: твердость по Бринеллю, модуль упругости и пластичность. Увеличение относительно полимерной фазы КМЦ содержания в биокompозите стеарата кальция приводит к снижению показателей твердости по Бринеллю и модуля упругости, но повышает его пластичность. На всех остальных исследованных свойства полученных биокompозитов (рис. 3.24–3.29), сказывается изменение величин обоих исследованных входных факторов (содержания в биокompозитах древесной муки и стеарата кальция).

На плотность (рис. 3.24) и водопоглощение за час (рис. 3.25) биокompозитов увеличение значений обоих факторов приводит к разным эффектам влияния каждого фактора в различных областях изменения другого фактора.

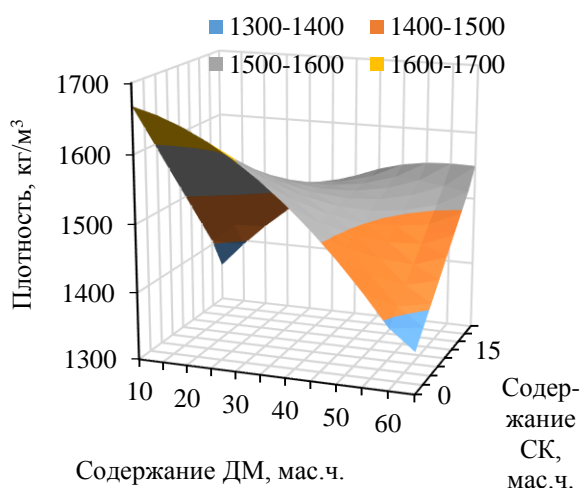


Рисунок 3.24 – Зависимость плотности биокompозитов с полимерной фазой КМЦ от содержания в них древесной муки (ДМ) и стеарата кальция (СК)

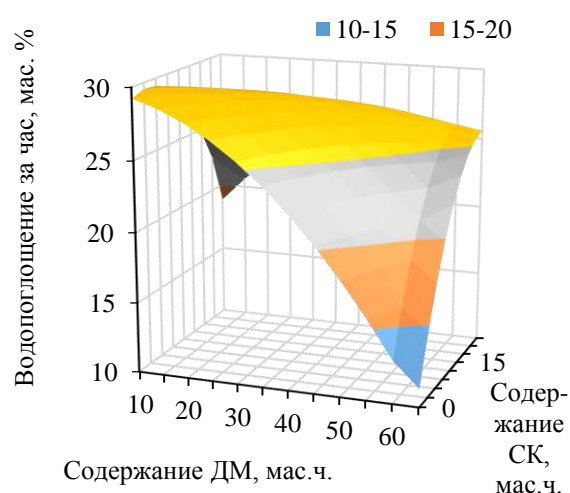


Рисунок 3.25 – Зависимость водопоглощения за час биокompозитов с полимерной фазой КМЦ от содержания древесной муки (ДМ) и стеарата кальция

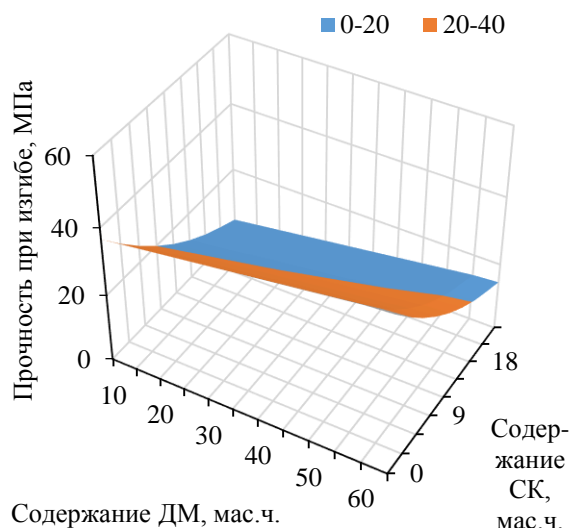


Рисунок 3.26 – Зависимость прочности при изгибе биокompозитов с полимерной фазой КМЦ от содержания древесной муки (ДМ) и стеарата кальция (СК)

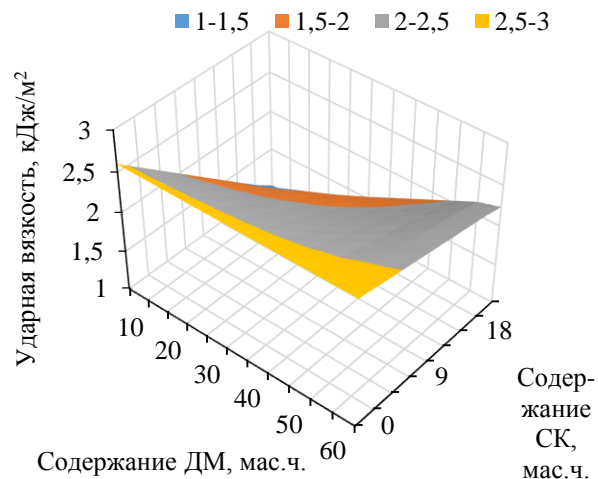


Рисунок 3.27 – Зависимость ударной вязкости биокompозитов с полимерной фазой КМЦ от содержания древесной муки (ДМ) и стеарата кальция (СК)

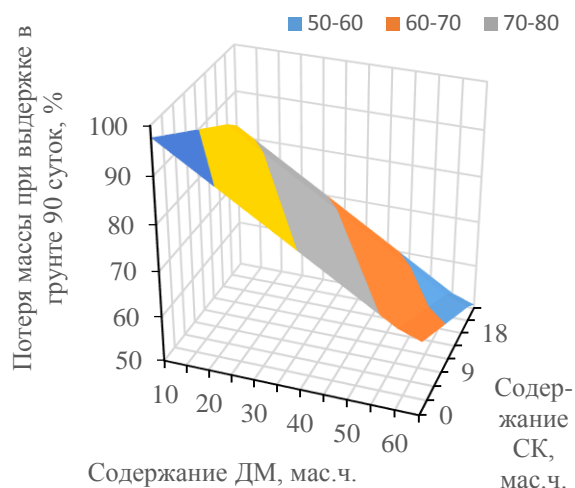


Рисунок 3.28 – Зависимость потери массы после при выдержке в активированном грунте биокompозитов с полимерной фазой КМЦ в течение 90 суток от содержания древесной муки (ДМ) и стеарата кальция

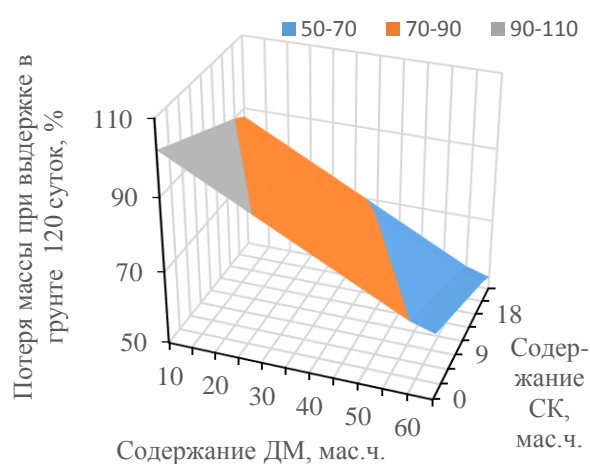


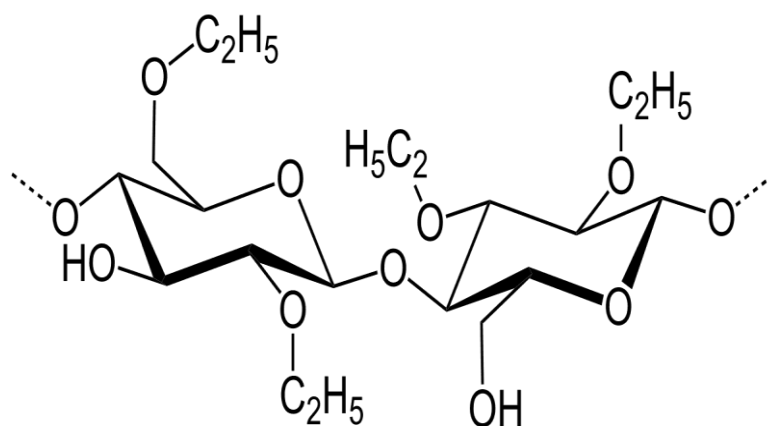
Рисунок 3.29 – Зависимость потери массы после при выдержке в активированном грунте биокompозитов с полимерной фазой КМЦ в течение 120 суток от содержания древесной муки (ДМ) и стеарата кальция

Биокompозиты с полимерной фазой КМЦ в сравнении с биокompозитами с полимерной фазой ацетатов целлюлозы обладают во много раз большей способностью к водопоглощению и разложению в грунте. Так композит с полимерной фазой КМЦ, содержащий по отношению к ней 60 мас. % древесной муки, по водопоглощению за один час в три раза превосходит аналогичный по содержанию древесной муки композит с полимерной фазой ацетата целлюлозы

со степенью ацетилирования 1,81 при его водопоглощении за 30 суток. Разложение при выдержке в активированном грунте в течение 120 суток в активированном грунте отличается между ними в 6 раз. Композиты с полимерной фазой КМЦ значительно превосходят по показателю биоразложения в грунте композиты с полимерной фазой ацетатов целлюлозы, но уступают им по остальным показателям исследованных физико-механических свойств.

### 3.2.2 Получение горячим прессованием биокомпозитов с полимерной фазой карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы

С целью исследования оценки влияния на свойства биокомпозитов снижения гидрофильности полимерной фазы КМЦ были получены и измерены свойства композитов с добавками к КМЦ более гидрофобного производного целлюлозы – этилцеллюлозы (ЭЦ):



Рецептуры смесей компонентов для получения горячим прессованием образцов биокомпозитов с полимерной фазой смеси карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы и наполнителем древесной мукой ДМ-180 без специальных добавок представлены в таблице 3.6.

Для всех полученных биокомпозитов (1–10) были определены показатели таких свойств как плотность, твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, ударная вязкость, водопоглощение за один час и одни сутки, потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 30 суток.

Таблица 3.7 – Рецептуры биокomпозитов с полимерной фазой смеси карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы

Номер образца	Содержание компонента в образцах биокomпозитов, мас. ч.		
	Карбоксиметилцеллюлоза	Этилцеллюлоза	Древесная мука
1	100,0	100,1	166,7
2	100,0	100,0	113,2
3	100,0	279,7	316,3
4	100,0	100,0	316,3
5	100,0	166,6	166,6
6	100,0	60,0	100,0
7	100,0	100,1	166,7
8	100,0	35,8	113,1
9	100,0	299,8	499,7
10	100,0	33,4	166,7

По данным регрессионного анализа для максимального значения доверительной вероятности ( $P \geq 0,9$ ) были установлены адекватные экспериментально-статистические зависимости свойств ( $Y_i$ ) биокomпозитов от содержания в них (по отношению к содержанию КМЦ) древесной муки ( $Z_1$ , мас. ч.) и этилцеллюлозы ( $Z_2$ , мас. ч.) со значениями коэффициента детерминации  $R^2$ :

– плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1438,0 - 1,32 \cdot Z_2 + 0,004 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0014 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– пластичность, % ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 31,4 - 0,033 \cdot Z_2 + 0,00013 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,00005 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,73$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 12,6 - 0,051 \cdot Z_1 - 0,0004 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,0002 \cdot Z_1^2 + 0,0003 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,92$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 19,8 + 0,07 \cdot Z_1 + 0,0008 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0005 \cdot Z_1^2 - 0,0007 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,91$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 125,7 - 0,76 \cdot Z_2 - 0,0044 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,0015 \cdot Z_1^2 + 0,0045 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,97$ );

– водопоглощение за час, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 25,9 - 0,185 \cdot Z_2 - 0,0009 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,0003 \cdot Z_1^2 + 0,001 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,96$ );

– потеря массы при выдержке в активированном грунте 30 суток, % ( $Y_7$ ):  
 $Y_7 = 47,9 - 0,097 \cdot Z_1 - 0,113 \cdot Z_5 + 0,0003 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ ).

На данные свойства полученных композитов с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ влияет изменение величин обоих исследованных входных факторов (содержания в биокомпозитах древесной муки и этилцеллюлозы).

Увеличение значений обоих факторов приводит к разным эффектам влияния каждого фактора в различных областях изменения другого фактора на следующие свойства биокомпозитов с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ (рис. 3.30–3.36): плотность, пластичность, ударная вязкость, прочность при изгибе, водопоглощение, разложение в активированном грунте.

Добавление к полимерной фазе КМЦ этилцеллюлозы в разы повышает ударную вязкость композитов (рис. 3.30), их водопоглощение за сутки (рис. 3.31), разложение в активированном грунте (рис. 3.32). По этим показателям биокомпозиты с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ сопоставимы с композитами с полимерной фазой ацетатов целлюлозы (рис. 3.11–3.18) и значительно превосходят эталонный ДПК<sub>ПЭВП</sub>.

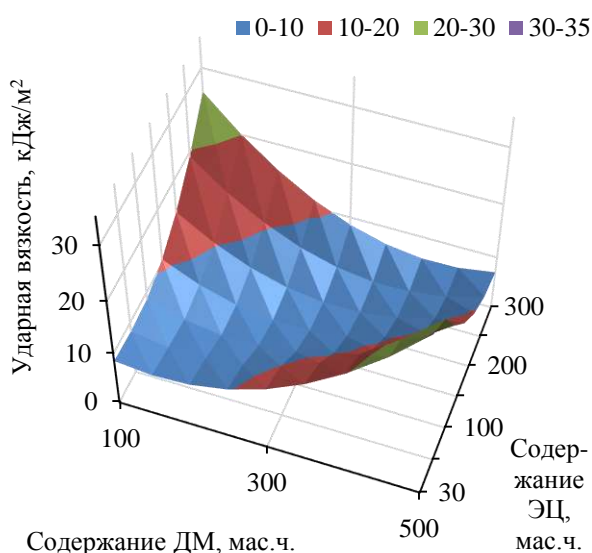


Рисунок 3.30 – Зависимость ударной вязкости биокомпозитов от содержания в них древесной муки (ДМ) и этилцеллюлозы (ЭЦ)

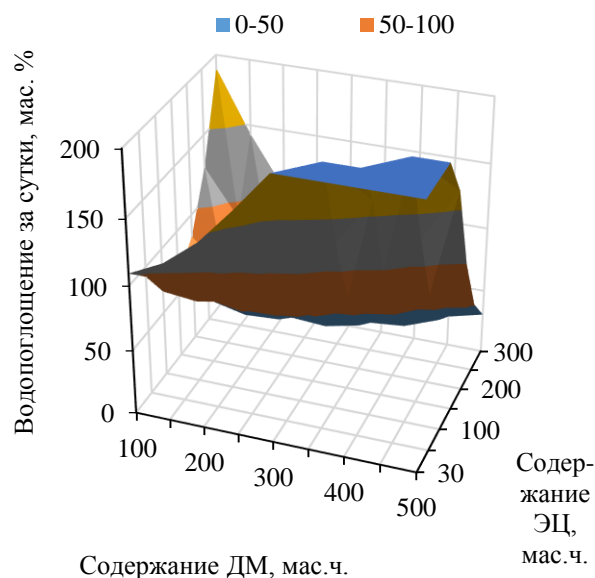


Рисунок 3.31 – Зависимость водопоглощения за сутки биокомпозитов от содержания в них древесной муки (ДМ) и этилцеллюлозы (ЭЦ)

Влияние содержания ЭЦ на водопоглощение биокompозитов (рис. 3.34) противоположно влиянию на их разложение в активированном грунте (рис. 3.32). При содержании древесной муки в биокompозитах 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 древесной муки в биокompозитах наоборот: введение в их состав ЭЦ уменьшает водопоглощение и увеличивает потерю массы при разложении в грунте.

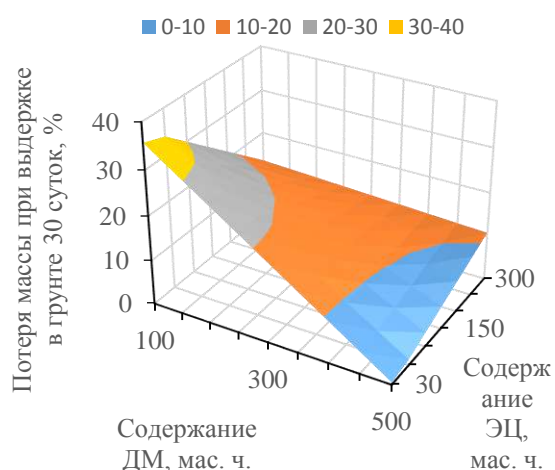


Рисунок 3.32 – Зависимость разложения в грунте биокompозитов от содержания в них древесной муки (ДМ) и этилцеллюлозы

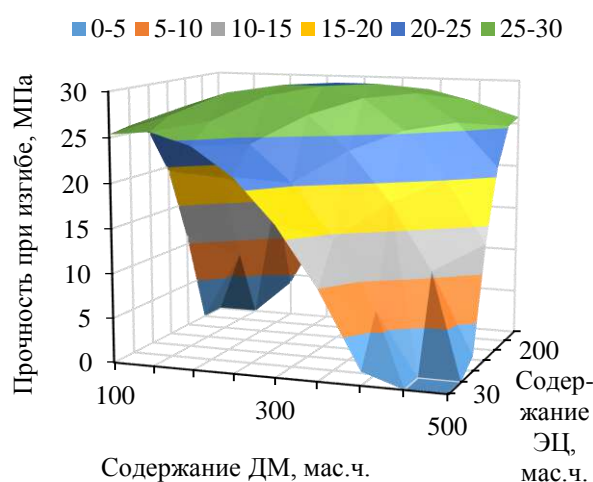


Рисунок 3.33 – Зависимость прочности при изгибе биокompозитов от содержания в них древесной муки (ДМ) и этилцеллюлозы (ЭЦ)

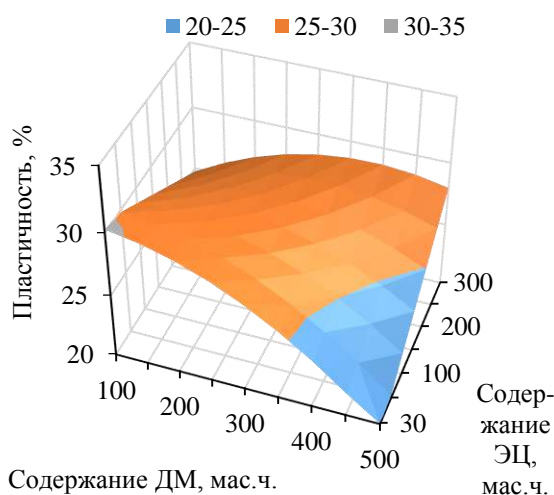


Рисунок 3.31 – Зависимость пластичности биокompозитов от содержания в них древесной муки (ДМ) и этилцеллюлозы (ЭЦ)

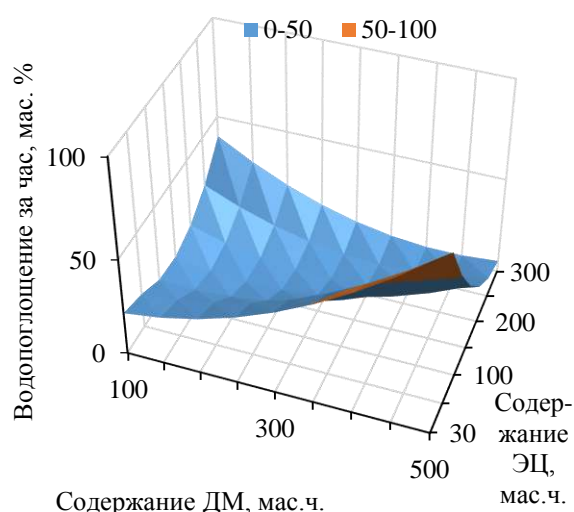


Рисунок 3.34 – Зависимость водопоглощения за час биокompозитов от содержания в них древесной муки (ДМ) и этилцеллюлозы (ЭЦ)

По всем другим изученным физико-механическим свойствам биокompозиты с полимерной фазой КМЦ и ЭЦ уступают эталонному ДПК<sub>ПЭВП</sub>. Но не смотря на это, такие композиты могут иметь практический интерес для получения упаковочных изделий и изделий для медицинских целей.

### **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3**

1. Установлена возможность получения горячим прессованием изделий из биокompозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования, карбоксиметилцеллюлозы и ее смеси с этилцеллюлозой, наполненными древесной мукой хвойных пород древесины, а также с добавкой измельченных отходов потребления ацетатной фотопленки.

2. По данным регрессионного анализа с доверительной вероятностью не менее 0,9 получены и проанализированы адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния содержания в полученных биокompозитах наполнителей и добавок специального назначения (пластификаторов, лубрикантов) на следующие свойства этих композитов: 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 в течение различного времени.

3. Установлены в форме экспериментально-статистических моделей (зависимостей) следующие закономерности:

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

- влияние содержаний исследованных лигноцеллюлозных наполнителей растительного происхождения на некоторые физико-механические свойства и биоразложение в активированном грунте композитов с полимерными фазами производных целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и ее смеси с этилцеллюлозой;



4. Разработаны для практического применения рецептуры биокompозитов на основе ацетатов целлюлозы с требуемыми наборами значений физико-механических свойств и степени биоразложения в грунте. Изделия из биокompозитов с такими рецептурами не уступают по физико-механическим свойствам эталонным образцам древесно-полимерных композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и древесной мукой.

5. Увеличение степени ацетилирования ацетатов целлюлозы в полимерной фазе биокompозитов уменьшает их степень биоразложения в грунте, которая нелинейно зависит также от содержания в композите лигноцеллюлозного наполнителя. Это требует решения оптимизационных задач для разработки рецептуры компонентов и необходимых технологических параметров для получения изделий горячим прессованием с необходимым комплексом свойств из биокompозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями.

## ГЛАВА 4

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭКОКОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ФАЗАМИ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

На сегодняшний день полиолефины являются наиболее распространенным типом синтетических полимеров. Большое внимание мирового научного сообщества уделяется вопросу утилизации отходов полиолефинов. Использование вторичных полиолефинов в области производства композиционных материалов по-прежнему является перспективной темой научных исследований.

Для получения горячим прессованием композиционных материалов с полимерными фазами полиолефинов (полиэтилена высокой плотности, полиэтилена низкой плотности, полипропилена) в состав композитов кроме наполнителей необходимым бывает введение компатибилизаторов и смазывающих веществ (лубрикантов) для придания смеси компонентов текучести и формирования ее однородности. На свойства получаемых экокомпозиатов может оказывать влияние химическое строение и содержание в них не только полимерной фазы и фазы наполнителей, но и добавок специального назначения, в том числе пластификаторов и лубрикантов. В настоящее время не изучено влияние химического состава полимерных композиционных материалов с термопластичными связующими на основе синтетических термопластов и различными видами лигноцеллюлозных наполнителей, получаемых методом горячего прессования. Дополнительной оценки требуют их способность к разложению в грунте и некоторые физико-механические характеристики.

#### **4.1 Исследование динамики биоразложения в активированном грунте экокомпозитов с полимерной фазой первичных полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями**

Для оценки динамики биоразложения (потери массы после выдержки в активированном грунте) полимерных композиционных материалов с полимерной фазой первичных полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями была получена серия образцов различного состава по рецептурам, представленным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Рецептуры исследованных образцов экокомпозитов

Номер образца	Первичный полиолефин	Наполнитель	Содержание компонента в образцах экокомпозитов, мас. ч.	
			Полимер	Наполнитель
1	Полиэтилен высокой плотности (ПЭНД)	Без наполнителя	100,0	0,0
2		Древесная мука (ДМ-180)	100,0	100,0
3		Мука шелухи овса марки 180	100,0	100,0
4		Опилки бука	100,0	100,0
5	ПП	Без наполнителя	100,0	0,0
6		ДМ-180	100,0	100,0
7		Мука шелухи овса марки 180	100,0	100,0
8		Опилки бука	100,0	100,0

Результаты определения динамики потери массы образцами ПКМ после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток представлены на рисунках 4.1 и 4.2.

Для ненаполненных образцов полиэтилена высокой плотности (образец 1) и полипропилена (образец 5) показатель потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток не превышает 0,1 мас. %. Введение в полимерную фазу 50 мас. % лигноцеллюлозного наполнителя резко увеличивает скорость биоразложения композиционного материала. 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 склонными к биоразложению в активированном грунте являются композиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и мукой шелухи овса марки 180 (образец 3). 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. %.

Биодеградация ПКМ с полимерной фазой полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями подтверждается микрофотографиями поверхностей образцов до и после выдержки в активированном грунте (рис. 4.3). После 120 суток экспонирования на поверхности образца композита с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности, содержащего 50 мас. % ИСЛТ (образец 5), образовалось большое количество небольших (1–10 мкм) углублений (пор) и некоторое количество более значительных дефектов. Пористый характер поверхности деградировавшего обеспечивает доступ агрессивной среды и микроорганизмов внутрь материала, увеличивая скорость его дальнейшей биодеградации.

Для композитов с полимерной фазой полипропилена также характерно резкое увеличение скорости биоразложения с введением 50 мас. % лигноцеллюлозного наполнителя. Наибольшую потерю массы среди композитов с полимерной фазой полипропилена также демонстрирует образец с шелухой пшеницы марки 180 (образец 8).

Наибольшая склонность к биоразложению в активированном грунте ПКМ с мукой шелухи пшеницы объясняется низким содержанием в ней лигнина (20,2 мас. %), относительно высоким содержанием целлюлозы (28,2 мас. %) и очень высоким содержанием наиболее предрасположенных к биодеградации гемицеллюлоз (более 40 мас. %). Более низкая плотность и более высокая гидрофильность образцов экокомпозитов с мукой шелухи овса

по сравнению с образцами древеснонаполненных пластиков также являются маркерами материалов с более выраженной способностью к биоразложению.

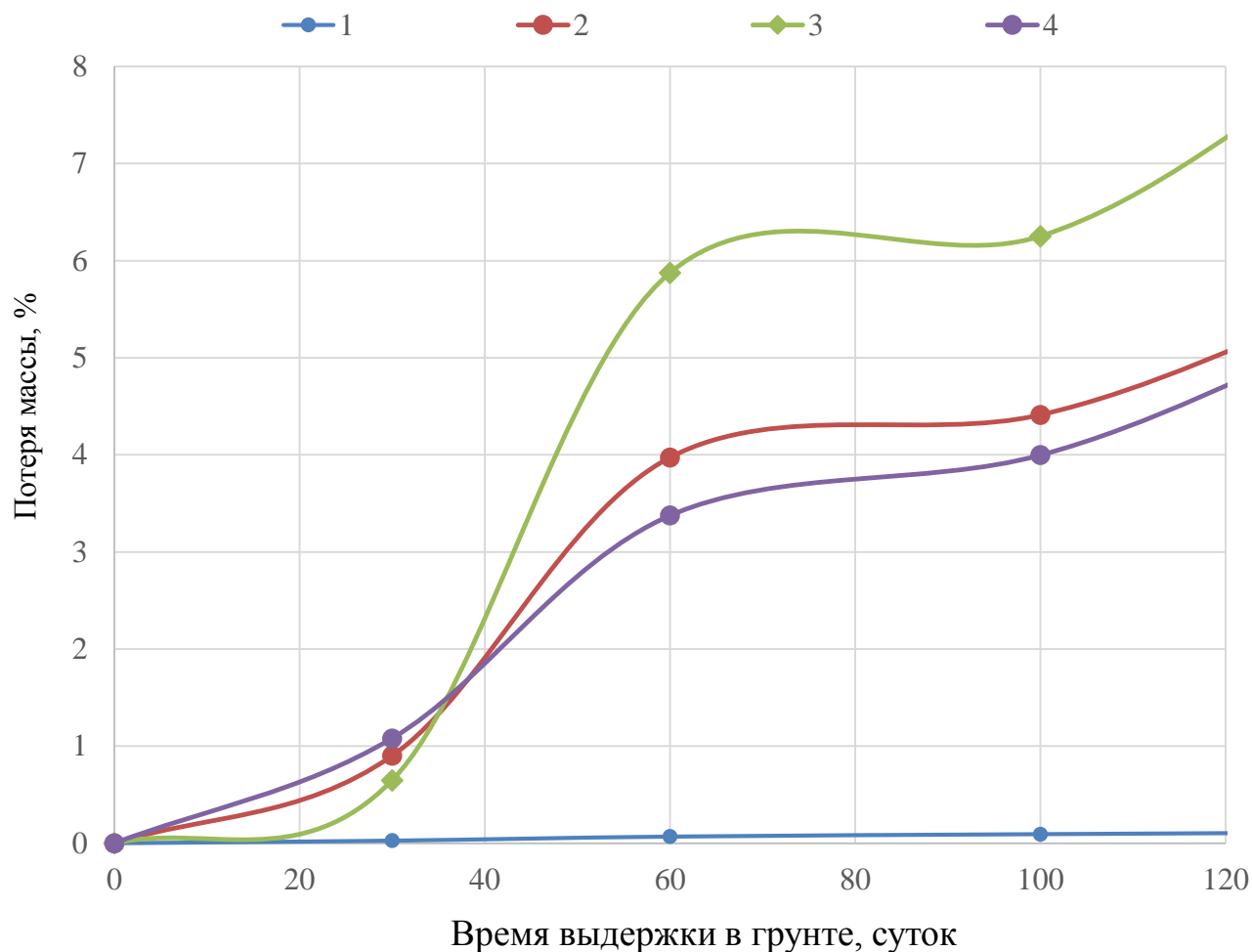


Рисунок 4.1 – Динамика биоразложения экокомпози́тов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности (образцы 1–4)

Несмотря на то, что полипропилен вследствие наличия метильного заместителя в полимерной цепи, менее стоек к термоокислительной деструкции, нежели полиэтилен, показатель потери массы после выдержки в активном грунте компози́тов с этими полимерными фазами близок для каждого типа наполнителя. Исходя из этого, можно предположить, что в краткосрочной перспективе именно количество и химический состав наполнителя определяют скорость биоразложения композиционных материалов с полимерной фазой полиолефинов.

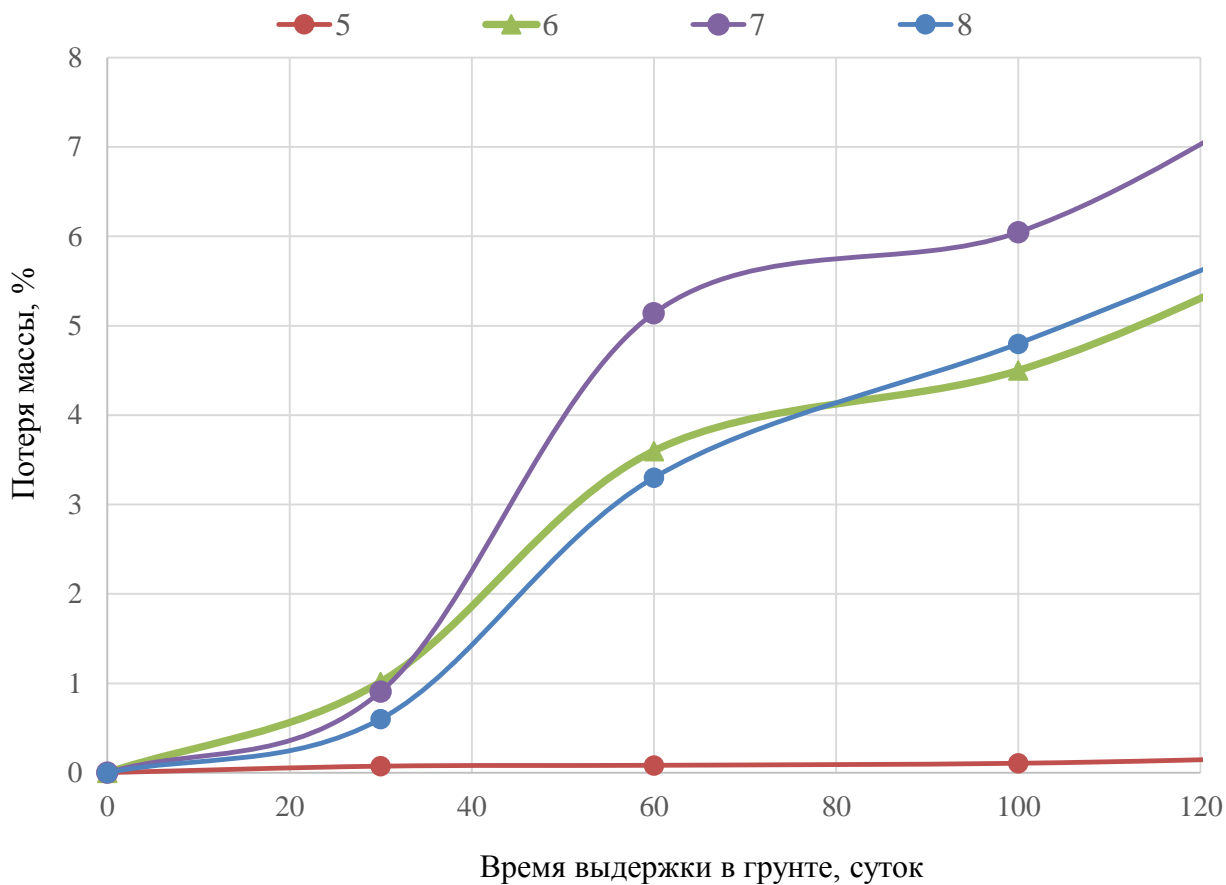


Рисунок 4.2 – Динамика биоразложения образцов экокомпозитов с полимерной фазой полипропилена (образцы 5-8)

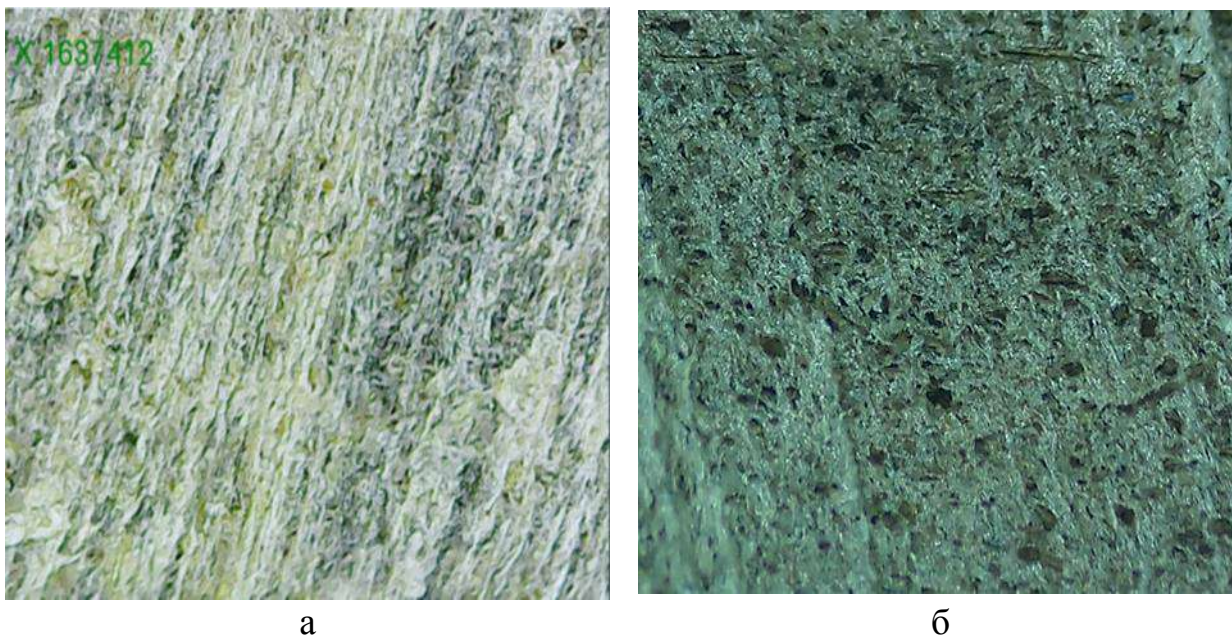


Рисунок 4.3 – Микрофотографии образцов экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и мукой шелухи овса марки (образец 3) при увеличении 100х:  
 а – до выдержки в активированном грунте; б – после 120 суток выдержки в активированном грунте

## 4.2 Композиты с полимерной фазой первичных полиолефинов и древесной мукой

Для оценки влияния содержания древесной муки марки 180 на физико-механические свойства эталонных композиционных материалов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности марки 273-83 (ПЭВП) была получена методом горячего прессования при экструзионном смешении компонентов серия образцов композитов с содержанием ДМ-180 в образцах (в массовых частях на 100 массовых частей полиэтилена):

- 0,0 мас. ч. (образец № 1);
- 15,0 мас. ч. (образец № 2);
- 34,0 мас. ч. (образец № 3);
- 103,0 мас. ч. (образец № 4).

Содержание лубриканта во всех образцах оставалось постоянным и составляло 1,5 % от массы композиции.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, числа упругости, пластичности, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания древесной муки ( $Z$ , мас. ч.) на 100 массовых частей ПЭНД в полученных образцах композитов с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = -0,002 \cdot Z^2 + 0,30 \cdot Z + 25,76$  ( $R^2 = 0,99$ );
- число упругости, % ( $Y_2$ ):  $Y_2 = -0,20 \cdot Z + 67,56$  ( $R^2 = 0,86$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,20 \cdot Z + 32,44$  ( $R^2 = 0,86$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = -0,024 \cdot Z^2 + 4,29 \cdot Z + 267,93$  ( $R^2 = 0,99$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,03 \cdot Z + 0,21$  ( $R^2 = 0,95$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,17 \cdot Z - 0,66$  ( $R^2 = 0,98$ ).

При увеличении содержания древесной муки в составе ПКМ наблюдается рост показателей пластичности (рис. 4.4), водопоглощения за сутки и за 30 суток (рис. 4.5). Твердость по Бринеллю (рис. 4.6) и модуль упругости при сжатии (рис. 4.7) также возрастают при увеличении содержания наполнителя, достигая максимума при его содержании порядка 75 мас. ч. (40 мас. %). При дальнейшем увеличении степени наполнения ПЭНД древесной мукой твердость и жесткость материала незначительно снижаются.

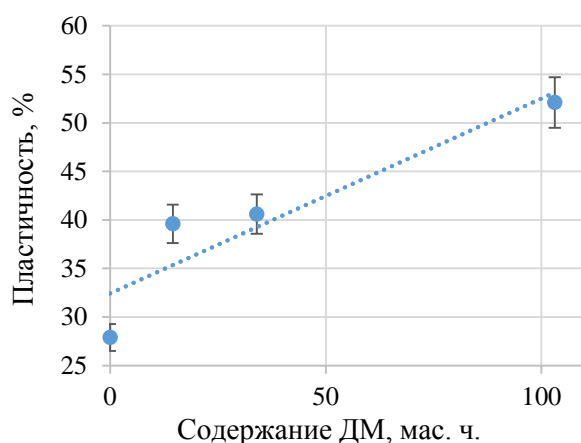


Рисунок 4.4 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания древесной муки

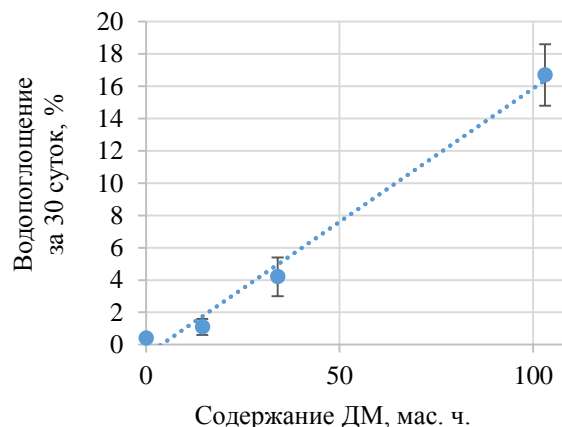


Рисунок 4.5 – Зависимости водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания древесной муки

Древесная мука является наиболее распространенным наполнителем для полимерных композиционных материалов с термопластичными матрицами, благодаря широкой доступности и высокому уровню физико-механических свойств, обеспечивающему широкий диапазон применений материалам подобного



состава. К недостаткам композитов на основе ПЭНД и древесной муки следует отнести низкие значения прочности при изгибе и ударной вязкости при высоких степенях наполнения ( $> 80$  мас. ч.).

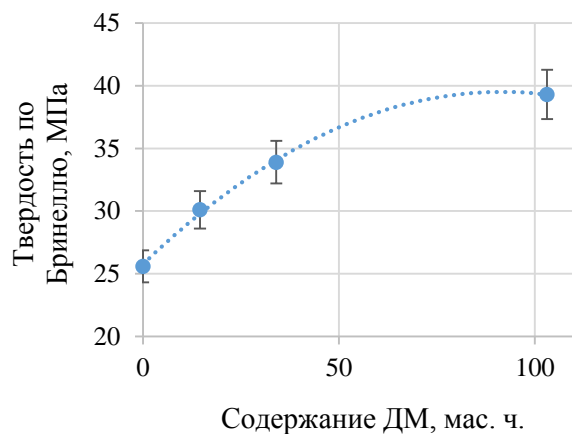


Рисунок 4.6 – Зависимость твердости образцов ПКМ от содержания древесной муки

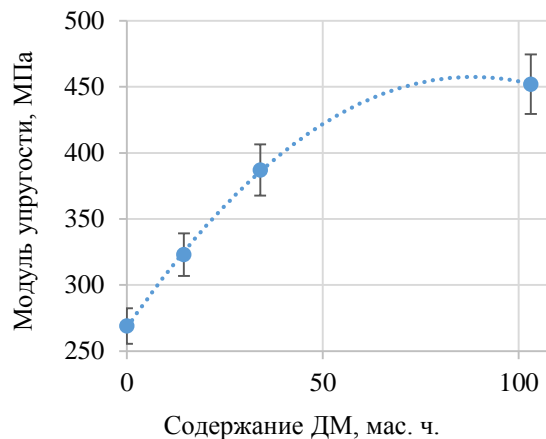


Рисунок 4.7 – Зависимости модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания древесной муки

### 4.3 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и неиспользуемыми отходами аграрного и лесного комплексов

#### 4.3.1 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и лигноцеллюлозными отходами древесного происхождения

Для оценки возможности использования отходов обработки древесных композиционных материалов, аграрного хозяйства и макулатуры была получена серия образцов ПКМ по рецептурам, представленным в таблице 4.2.

Результаты определения показателей физико-механических свойств образцов ПКМ представлены в таблице 4.3

Зависимости десятичных логарифмов сдвиговой вязкости смесей древесной муки, макулатуры и шлифовальной пыли с полиэтиленом ( $\eta$ , Па·с) от десятичных логарифмов скорости сдвига ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>) при температуре 185 °С

в области невысоких напряжений сдвига (около 20 Па) описываются следующими линейными уравнениями (с коэффициентом аппроксимации  $R^2$ ):

$$-\log \eta_{DM} = 1,0038 - 0,4357 \log \gamma \quad (R^2 = 0,99);$$

$$-\log \eta_{MG} = 1,2023 - 0,5299 \log \gamma \quad (R^2 = 0,99);$$

$$-\log \eta_{MD} = 1,1995 - 0,539 \log \gamma \quad (R^2 = 0,99);$$

$$-\log \eta_{ШПф} = 1,3726 - 0,9472 \log \gamma \quad (R^2 = 0,99);$$

$$-\log \eta_{ШПон} = 2,2374 - \log \gamma \quad (R^2 = 0,99).$$

Таблица 4.2 – Рецептуры исследованных композитов

№ Опыта	Тип наполнителя	Содержание компонента, мас. ч.				
		Наполнитель	ПЭНД	Стеариновая кислота	Окисленный полиэтилен	Компатибилизатор
1	Древесная мука (ДМ)	108,7	100,0	1,6	1,6	3,3
2	Шлифовальная пыль фанеры (ШП <sub>ф</sub> )					
3	Шлифовальная пыль древесных плит (ШП <sub>дп</sub> )					
4	Макулатура газетная (МГ)					
5	Макулатура денежная (МД)					
6	Опил продольной резки					
7	Шелуха овса					
8	Шелуха пшеницы					
9	Солома овса					

Исследованные древесно-полимерные смеси (ДПС) по реологическим свойствам относятся к неньютоновским жидкостям. При этом ДПС с мукой из макулатуры и шлифовальной пылью фанеры имеют большее значение сдвиговой вязкости, по сравнению со смесью с березовой древесной мукой. Средние арифметические значения показателей физико-механических свойств образцов полученных ПКМ представлены в таблице 4.4.

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. Композит со шлифовальной пылью древесностружечных плит по большинству физико-механических свойств не уступает композиту с древесной мукой, а ПКМ со шлифовальной пылью фанеры заметно превосходит этот композит по показателям прочности при изгибе и растяжении, ударной вязкости, водопоглощению.

Таблица 4.3 – Физико-механические свойства образцов ПКМ

Показатели свойств	Наполнитель								
	ДМ	ШП <sub>ф</sub>	ШП <sub>дп</sub>	МГ	МД	Опилк и продольной резки	Шелуха овса	Шелуха пшеницы	Солома овса
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1062	1104	1047	1169	1090	-	-	-	-
Предел прочности при растяжении, МПа	11,9	15,2	12	9,5	11,7	7,9	-	-	-
Предел прочности при изгибе, МПа	22,2	35,9	22,3	17,3	25,7	36,0	14,9	19,6	19,3
Контактный модуль упругости, МПа	785	538	949	560	776	728	390	313	271
Относительное удлинение, %	2	3	4	10	9	-	-	-	-
Твердость по Бригеллю, МПа	85	56	75	47	62	59	39	32	28
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> :									
без надреза	4,8	6,7	3,4	5,8	6,4	2,6	4,8	4,5	4,8
с надрезом	4,2	7,8	3,4	4,0	5,6	1,7	7,9	5,9	7,5
Водопоглощение за 24 ч, %	5,6	3,8	4,9	3,4	0,5	2,0	7,1	5,7	6,7

Полученные данные показывают, что 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, полученному на основе полиэтилена и древесной муки. Композит на основе полипропилена и древесных опилок показал наиболее высокое значение предела прочности при изгибе (36 МПа). В то же время он обладает достаточно низкой ударной прочностью (вязкостью).

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения отходов обработки древесных композиционных материалов, аграрного комплекса и различных видов макулатуры в качестве наполнителей для получения ПКМ на основе полиэтилена низкого давления.

#### **4.3.2 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и гидролизного лигнина**

Для исследования свойств ПКМ, полученных на основе ПЭНД и гидролизного лигнина, оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов был проведен двухфакторный эксперимент [6]. Область изменения входных факторов представлена в таблице 4.4. Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов представлена в таблице 4.5. Рецептуры образцов ПКМ с гидролизным лигнином и полимерной фазой полиэтилена высокой плотности представлены в таблице 4.6.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, пластичности, числа упругости, прочности при изгибе, ударной вязкости, ударной вязкости с надрезом, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

Таблица 4.4 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		<i>min</i>	<i>max</i>
Содержание гидролизного лигнина, мас. ч.	$Z_1$	25,3	67,8
Содержание металена F-1018, мас. ч.	$Z_2$	0	2,9

Таблица 4.5 – Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов

№	Натуральные значения факторов	
	Z <sub>1</sub> , мас. ч.	Z <sub>2</sub> , мас. ч.
1	55,1	2,4
2	55,1	2,4
3	33,6	0,7
4	33,6	0,7
5	44,1	2,9
6	42,9	0,0
7	67,8	1,7
8	25,3	1,3
9	43,5	1,4

Таблица 4.6 – Рецептуры образцов ПКМ с гидролизным лигнином

№ Опыта	Содержание компонента, мас. ч.		
	ПЭНД	Гидролизный лигнин	Метален F-1018
1	100	55,1	2,4
2	100	55,1	2,4
3	100	33,6	0,7
4	100	33,6	0,7
5	100	44,1	2,9
6	100	42,9	0,0
7	100	67,8	1,7
8	100	25,3	1,3
9	100	43,5	1,4

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания металена F-1018 ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей ПЭНД в полученных образцах композитов с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 2,41 \cdot Z_1 + 17,73 \cdot Z_2 - 0,02 \cdot Z_1^2 - 10,17 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– число упругости, % ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 2,69 \cdot Z_1 + 24,51 \cdot Z_2 - 0,03 \cdot Z_1^2 - 11,79 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 1120,60 + 63,91 \cdot Z_1 + 809,91 \cdot Z_2 - 0,44 \cdot Z_1^2 - 66,41 \cdot Z_2^2 - 15,13 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 21,49 - 0,17 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,85$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 7,37 + 3,17 \cdot Z_2 - 0,07 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,80$ );

– ударная вязкость с надрезом, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,19 \cdot Z_1 + 6,36 \cdot Z_2 - 0,15 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,006 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,85$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,03 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,84$ ).

Зависимость между содержанием компатибилизатора в композиции и твердостью по Бринеллю (рис. 4.8) материала носит экстремальный характер. Максимальные значения твердости наблюдаются при содержании компатибилизатора порядка 0,8 мас. ч. Зависимость показателя твердости от содержания наполнителя также носит экстремальный характер: максимальные значения показателя наблюдается при содержании наполнителя около 60 мас. ч. В целом, лигнин является более жестким и твердым наполнителем по сравнению с древесной мукой и другими лигноцеллюлозными наполнителями.

Зависимость между содержанием компатибилизатора в композите и числом упругости (рис. 4.9) носит экстремальный характер: максимальные значения числа упругости наблюдается при содержании компатибилизатора 45 мас. ч. При низком содержании компатибилизатора, увеличение содержания наполнителя в составе композита приводит к незначительному росту числа упругости. При увеличении содержания компатибилизатора в матрице композита, изменение содержания лигнина практически не оказывает влияния на упругие свойства материала.

При относительно низком содержании гидролизного лигнина в композиции модуль упругости при сжатии (рис. 4.10) возрастает с увеличением содержания компатибилизатора в составе образца.

При увеличении содержания гидролизного лигнина в составе ПКМ ударная вязкость (рис. 4.11) снижается, из-за высокой дисперсности и хрупкости частиц наполнителя. Увеличение содержания компатибилизатора также негативно влияет на показатель ударной вязкости композита, что говорит о низкой эффективности применения малеинизированных полиолефинов в качестве усилителя адгезии между ПЭНД и гидролизным лигнином.

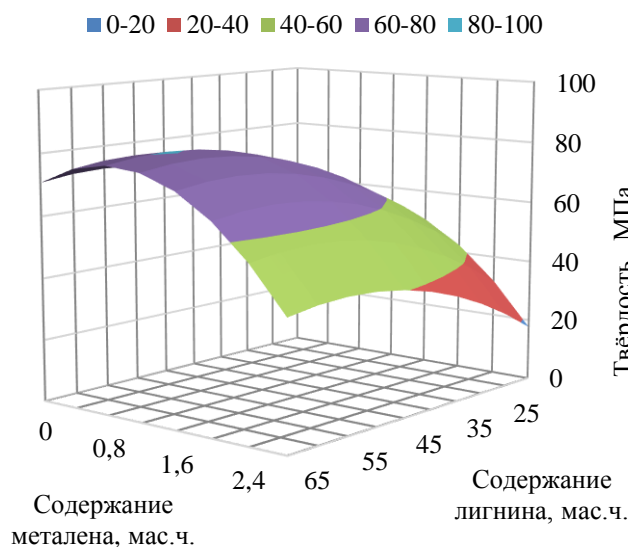


Рисунок 4.8 – Зависимости твердости по Бригеллю образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ ) и содержания металена F-1018 ( $Z_2$ )

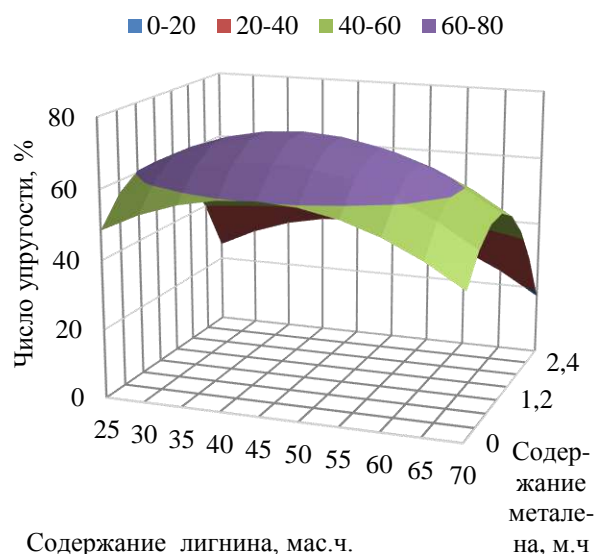


Рисунок 4.9 – Зависимости числа упругости образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ ) и содержания металена F-1018 ( $Z_2$ )

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания гидролизного лигнина в составе композита приводит к падению прочности при изгибе (рис. 4.12). Введение компатибилизатора в состав композиции на прочность при изгибе значимого влияния не оказывает.

Увеличение содержания наполнителя в составе композита приводит к росту показателей водопоглощения за сутки и за 30 суток (рис. 4.13). Использование металена не приводит к росту водостойкости композитов, что, возможно, обусловлено его более высокой гидрофильностью, по сравнению с ПЭВП, и недостаточным компатибилизирующим действием.

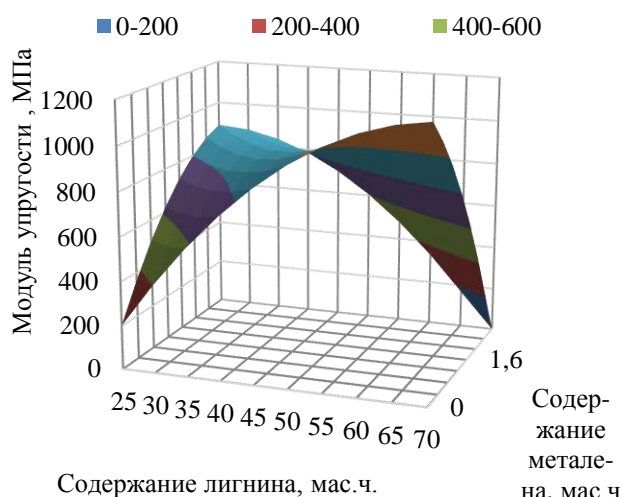


Рисунок 4.10 – Зависимости модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ ) и содержания металена F-1018 ( $Z_2$ )

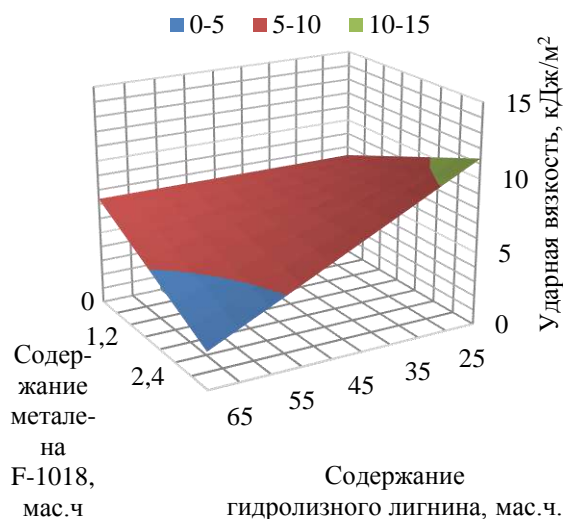


Рисунок 4.11 – Зависимости ударной вязкости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ ) и содержания металена F-1018 ( $Z_2$ )

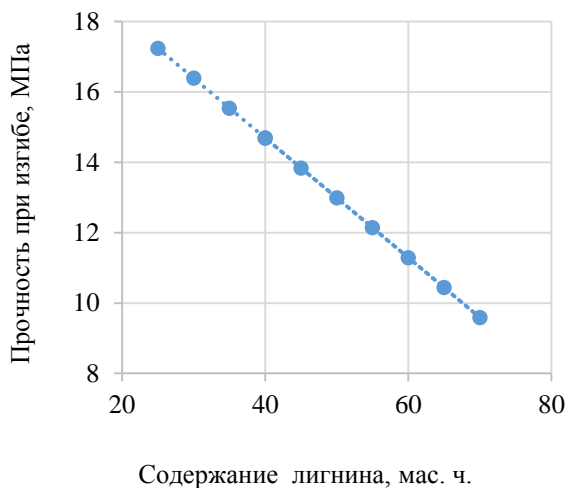


Рисунок 4.12 – Зависимости прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ )

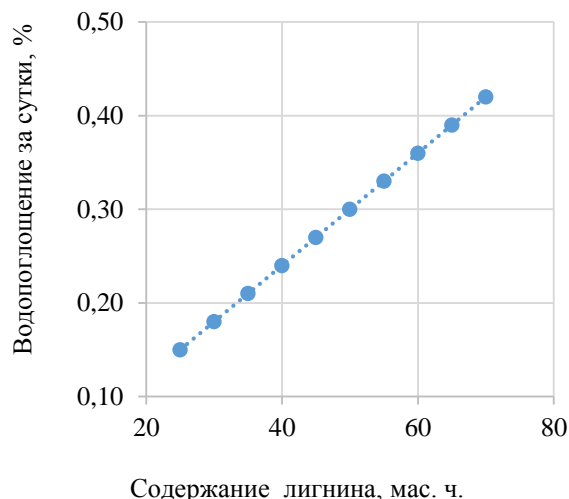


Рисунок 4.13 – Зависимости водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания гидролизного лигнина ( $Z_1$ ) и содержания металена F-1018 ( $Z_2$ )

Проведенные исследования показывают возможность использования гидролизного лигнина в качестве наполнителя для ПКМ с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности. По большинству физико-механических свойств такие композиты сопоставимы с эталонами, полученными на основе древесной муки и ПЭНД, однако значительно уступают аналогам с лигноцеллюлозными наполнителями по прочности при изгибе. Для увеличения этого показателя требуется подбор более эффективного компатибилизатора.



По полученным уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации для ПКМ на основе ПЭНД и гидролизного лигнина, была подобрана наиболее рациональная рецептура при максимальном значении целевой функции (прочность при изгибе,  $y_1 \rightarrow \max$ ) и следующих ограничениях:

- твердость по Бринеллю не менее 40 МПа;
- водопоглощение за 30 суток не более 2 %;
- содержание гидролизного лигнина не менее 40 мас. ч.;
- ударная вязкость не менее 4 кДж/м<sup>2</sup>;
- прочность при изгибе не менее 30 МПа;

В результате был предложен для экспериментальной проверки следующий рациональный состав ПКМ:

- содержание гидролизного лигнина – 44,0 мас. ч.;
- содержание компатибилизатора – 0,7 мас. ч.;
- содержание полиэтилена низкого давления – 68,0 мас. ч.;
- содержание стеариновой кислоты – 1,1 мас. ч.;
- содержание окисленного полиэтилена – 1,1 мас. ч.

Результаты экспериментальной проверки оптимальной рецептуры ПКМ приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Физико-механические показатели образцов, полученных по оптимальной рецептуре

Показатель физико-механических свойств	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение фактического и расчетного значений, %
Прочность при изгибе, МПа	35,9	35,4	1,4
Водопоглощение за 30 суток, %	1,5	1,4	6,7
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	4,0	4,5	12,5
Твердость по Бринеллю, МПа	62,1	62,5	0,6

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов ПКМ полученных по оптимальной рецептуре в целом совпадают (а в случае ударной вязкости

значительно превосходят) с прогнозируемыми. Максимальное отклонение величины фактического результата от расчетного значения составило 12,5 %. Целевая функция оптимизации – прочность при изгибе, отклоняется от расчетного значения на 1,4% в большую сторону. Таким образом, подтверждается высокая точность разработанных экспериментально-статистических моделей

### **4.3.3 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и лигноцеллюлозных отходов аграрного происхождения**

#### **4.3.3.1 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и шелухой кориандра**

Для предварительной оценки возможности изготовления композитов с различными фракциями муки шелухи кориандра были проведены исследования влияния средневзвешенного диаметра частиц шелухи кориандра на показатель текучести расплава композита. Испытания проводились при температуре 190 °С, нагрузке 2,16 кгс и диаметре капилляра 4 мм. При увеличении средневзвешенного диаметра частиц наполнителя от 0,2 до 0,85 мм показатель текучести расплава композита изменяется незначительно. При увеличении среднего диаметра частиц наполнителя до 1,2 мм значение ПТР возрастает с 3 до 5 г/10минут.

Для исследования свойств композитов, полученных на основе ПЭНД и измельченной шелухи кориандра, а также оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов был проведен двухфакторный эксперимент. Область изменения входных факторов представлена в таблице 4.8. Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов представлена в таблице 4.9, а рецептуры исследованных композитов в таблице 4.10.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, прочности при растяжении, ударной вязкости, ударной вязкости с надрезом, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

Таблица 4.8 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		<i>min</i>	<i>max</i>
Содержание измельченной шелухи кориандра, мас. ч.	Z <sub>1</sub>	43,8	155,8
Средневзвешенный диаметр частиц кориандра, мм	Z <sub>2</sub>	0,2	2,0

Таблица 4.9 – Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов

№ Опыта	Натуральные значения факторов	
	Z <sub>1</sub> , мас. ч	Z <sub>2</sub> , мм
1	126,4	0,50
2	126,4	1,10
3	55,1	0,50
4	55,1	1,10
5	84,1	1,50
6	84,1	0,20
7	155,8	0,85
8	43,8	0,85
9	84,1	0,85

Таблица 4.10 – Рецептуры исследованных композитов

№ Опыта	Массовая доля компонента, мас. ч.	
	Шелухи кориандра	ПЭНД-273
1	126,4	100,0
2	126,4	100,0
3	55,1	100,0
4	55,1	100,0
5	84,1	100,0
6	84,1	100,0
7	155,8	100,0
8	43,8	100,0
9	84,1	100,0

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства содержания измельченной шелухи

кориандра ( $Z_1$ , мас. ч.) на 100 массовых частей ПЭНД и средневзвешенного диаметра частиц наполнителя ( $Z_2$ , мм) с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 20,63 \cdot Z_1 + 2,2 \cdot Z_2 - 0,003 \cdot Z_1^2$   
( $R^2 = 0,98$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 6,93 \cdot Z_1 + 17,56 \cdot Z_2 - 0,034 \cdot Z_1^2$   
( $R^2 = 0,98$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,24 \cdot Z_1 + 36,08 \cdot Z_2 - 0,41 \cdot Z_1 \cdot Z_2$   
( $R^2 = 0,97$ );

– прочность при растяжении, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 21,22 \cdot Z_2 - 11,75 \cdot Z_2^2$   
( $R^2 = 0,89$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,21 \cdot Z_1 - 0,001 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );

– ударная вязкость с надрезом, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 6,04 - 0,02 \cdot Z_1$   
( $R^2 = 0,71$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,018 \cdot Z_1 - 2,49 \cdot Z_2 - 1,4 \cdot Z_2^2$   
( $R^2 = 0,94$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 6,3 + 0,1 \cdot Z_1 + 13,51 \cdot Z_2 - 7,72 \cdot Z_2^2$   
( $R^2 = 0,89$ ).

Увеличение диаметра частиц наполнителя приводит к незначительному росту твердости композита (рис. 4.14). Наиболее выражена эта тенденция для образцов, содержащих 80–120 мас. ч. измельченной шелухи кориандра. Влияние содержания наполнителя на твердость носит экстремальный характер. Наибольшей твердостью обладают образцы, содержащие порядка 90 мас. ч. измельченной шелухи кориандра. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит падение твердости и жесткости материала (рис. 4.15), связанное со снижением однородности распределения наполнителя в полимерной фазе.

Прочность при изгибе (рис. 4.16) образцов ПКМ с относительно низким содержанием шелухи кориандра (порядка 40–80 мас. ч.) увеличивается пропорционально росту среднего диаметра наполнителя, что объясняется большей поверхностью сцепления частиц наполнителя в составе композита. При росте степени наполнения материала шелухой кориандра данная тенденция

сменяется на противоположную: у композитов содержащих более 100 мас. ч. наполнителя при увеличении его фракционных размеров резко снижается прочность при изгибе. Такое падение, по-видимому, вызвано недостатком полимерной фазы и ее неспособностью обеспечить передачу механического взаимодействия между частицами наполнителя.

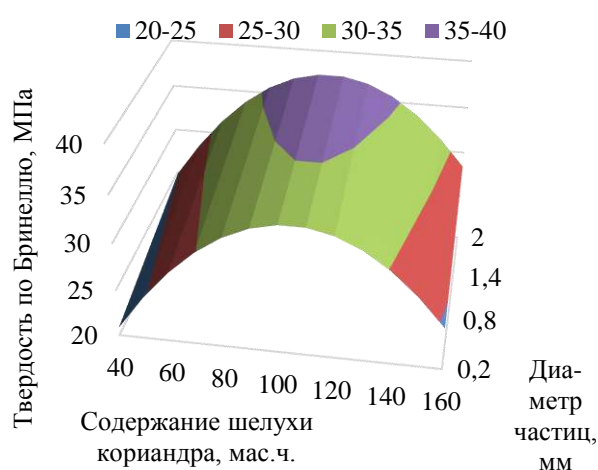


Рисунок 4.14 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания шелухи кориандра ( $Z_1$ ) и средневзвешенного диаметра частиц наполнителя ( $Z_2$ )

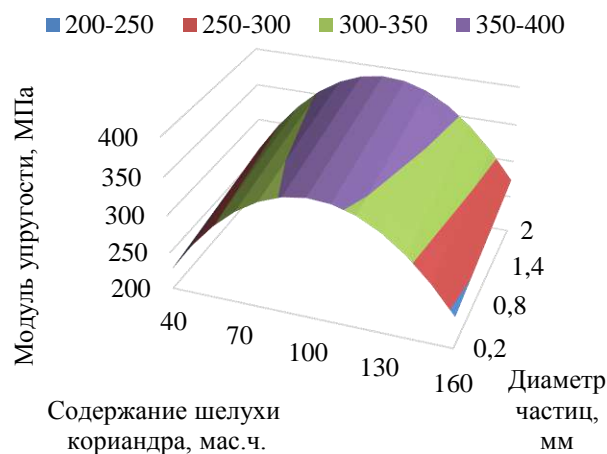
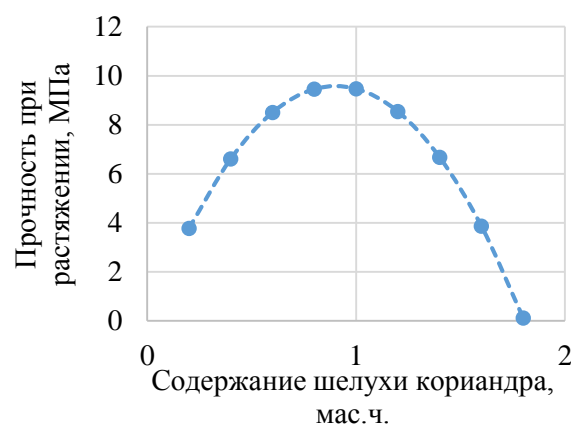
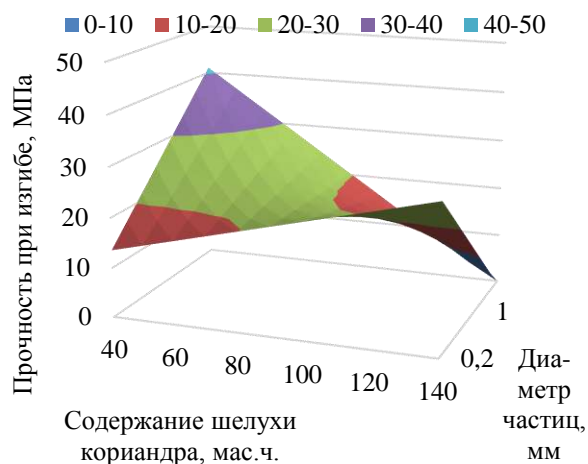


Рисунок 4.15 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания шелухи кориандра ( $Z_1$ ) и средневзвешенного диаметра частиц наполнителя ( $Z_2$ )

Статистически значимого влияния содержания наполнителя на прочность при растяжении (рис. 4.17) установлено не было. В то же время при увеличении размера частиц шелухи кориандра наблюдается рост этого показателя, достигающий максимума при диаметре порядка 1,0 мм. При дальнейшем увеличении фракционных размеров наполнителя прочность начинает снижаться.

Установлено, что средневзвешенный диаметр частиц измельченной шелухи кориандра не оказывает влияния на показатели ударной вязкости (рис. 4.18) и ударной вязкости с надрезом (рис. 4.19). Влияние содержания наполнителя на показатель ударной вязкости носит экстремальный характер. При этом максимальное значение показателя достигается при содержании порядка 100 мас. ч. шелухи кориандра. Ударная вязкость с надрезом снижается пропорционально росту содержания наполнителя, что свидетельствует о том, что основной вклад

в ударную прочность материала вносит полимерная фаза полиэтилена высокой плотности.



Шелуха кориандра является более гидрофильным наполнителем, по сравнению с древесной мукой, а композиционные материалы на ее основе являются более гидрофильными, по сравнению с аналогами на основе древесной муки. Поэтому с увеличением содержания шелухи кориандра показатели водопоглощения за сутки (рис. 4.20) и за 30 суток (рис. 4.21) увеличиваются. Наиболее ярко это тенденция выражается при использовании в качестве наполнителя шелухи кориандра с высокими степенями помола.

При росте фракционных размеров частиц наполнителя наблюдается рост показателей водопоглощения материала, что, вероятно, обусловлено снижением однородности распределения наполнителя в полимерной фазе ПКМ. Однако при увеличении средневзвешенного диаметра частиц шелухи кориандра выше 0,8 мм показатели водопоглощения за сутки и 30 суток выдержки снижаются, что объясняется уменьшением удельной поверхности гидрофильных частиц наполнителя.

По сравнению с эталонными образцами ПКМ с древесной мукой, композиты, полученные на основе ПЭНД и шелухи кориандра, демонстрируют большие значения ударной вязкости и прочности при изгибе, однако в то же время значительно

уступают эталонам по показателям твердости и жесткости (модуля упругости).

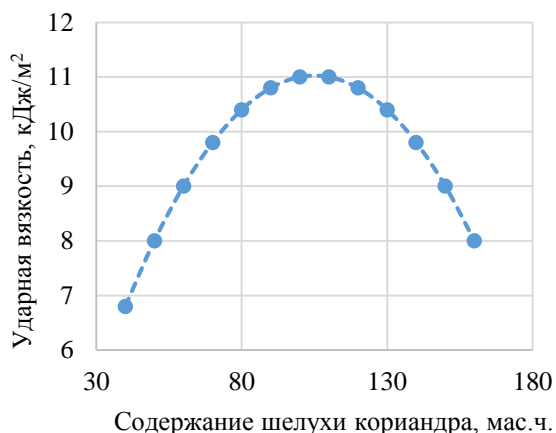


Рисунок 4.18 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания шелухи кориандра ( $Z_1$ ) и средневзвешенного диаметра частиц наполнителя ( $Z_2$ )

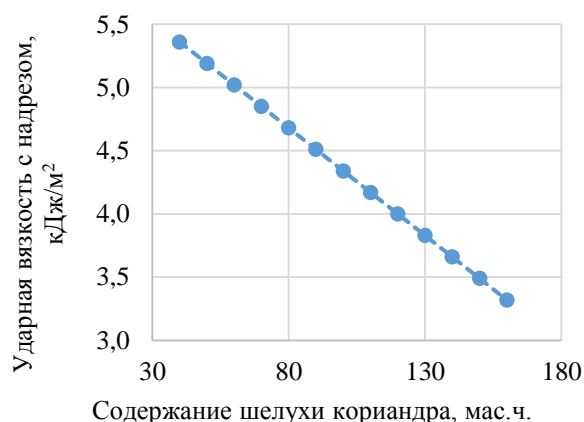


Рисунок 4.19 – Зависимость ударной вязкости с надрезом образцов ПКМ от содержания шелухи кориандра ( $Z_1$ )

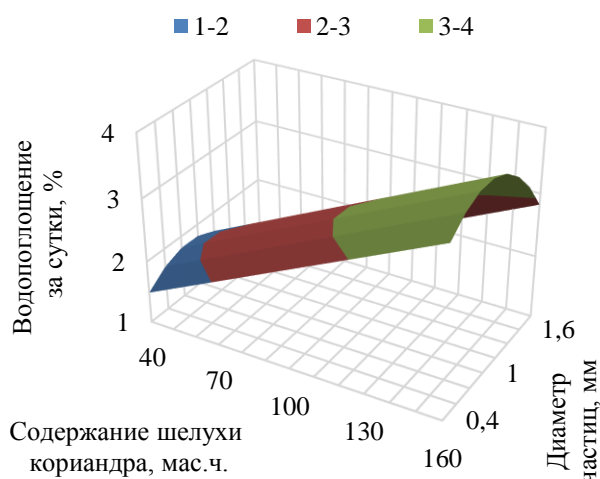


Рисунок 4.20 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания шелухи кориандра ( $Z_1$ ) и средневзвешенного диаметра частиц наполнителя ( $Z_2$ )

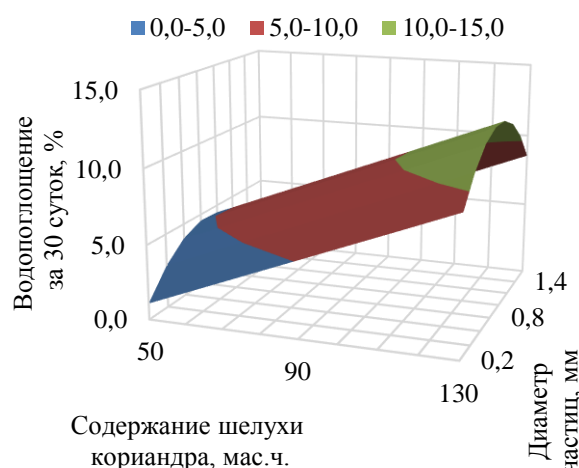


Рисунок 4.21 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания шелухи кориандра ( $Z_1$ ) и средневзвешенного диаметра частиц наполнителя ( $Z_2$ )

### 4.3.3.2 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и стеблями тростника

Для исследования свойств композитов, с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и измельченными стеблями тростника, была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 4.11.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, числа упругости, пластичности прочности при изгибе, прочности при растяжении, ударной вязкости, ударной вязкости с надрезом, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

Таблица 4.11 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.				
	ПЭНД	Мука тростника	Древесная мука	Полиэтиленовый воск	Метален F-1018
1	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	100,0	26,0	0,0	1,9	1,9
3	100,0	44,8	0,0	2,2	2,2
4	100,0	70,2	0,0	2,6	2,6
5	100,0	106,4	0,0	3,2	3,2
6	100,0	162,2	0,0	4,1	4,1
7	100,0	0,0	70,2	2,6	2,6

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания измельченной соломы тростника ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержания металена F-1018 ( $Z_3$ , мас. ч.) на 100 массовых частей полиэтилена с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 24,94 + 0,55 \cdot Z_1 - 0,004 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 257,43 - 7,74 \cdot Z_1 - 0,05 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );

– число упругости, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 72,23 + 0,1 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,72$ );

– пластичность, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 27,62 - 0,1 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,72$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 36,6 - 0,0002 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,85$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 12,94 - 0,06 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,75$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,01 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,98$ );



– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,05 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,98$ ).

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что содержание полиэтиленового воска ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержание металена F-1018 ( $Z_3$ , мас. ч.) не оказывают влияния на физико-механические свойства исследованных композитов.

Зависимости показателей твердости по Бринеллю (рис. 4.22) и модуля упругости при сжатии (рис. 4.23) от содержания тростниковой муки в составе ПКМ с высокой степенью достоверности описываются уравнениями регрессии в форме полиномов второй степени. Максимальные значения рассмотренных прочностных показателей достигаются при содержании наполнителя порядка 80 мас. ч. Высокие прочностные свойства высоконаполненных композитов свидетельствуют о хорошей совместимости полимерной фазы и наполнителя.

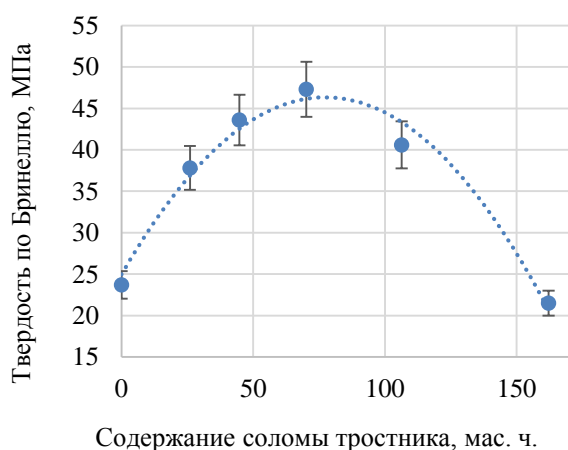


Рисунок 4.22 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания измельченной соломы тростника ( $Z_1$ )

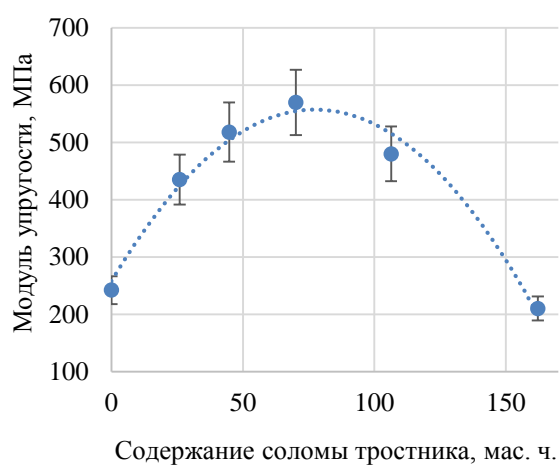


Рисунок 4.23 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания измельченной соломы тростника ( $Z_1$ )

Показатели пластичности (рис. 4.24), прочности при изгибе (рис. 4.25) и ударной вязкости (рис. 4.26) снижаются пропорционально росту содержания наполнителя в образце. Число упругости (рис. 4.27), водопоглощение за сутки (рис. 4.28) и водопоглощение за 30 суток (рис. 4.29) увеличиваются с ростом содержания измельченных стеблей тростника в композите. В то же время композиты на основе тростниковой

муки являются значительно более водостойкими по сравнению с композитами на основе древесной муки. Так композит, содержащий 70 мас. ч. муки тростника поглотил за 30 суток выдержки на 37,7 % влаги меньше образца, содержащего тоже количество древесной муки. Очевидно, что волокна тростника более гидрофобны по сравнению с наполнителями древесного происхождения.

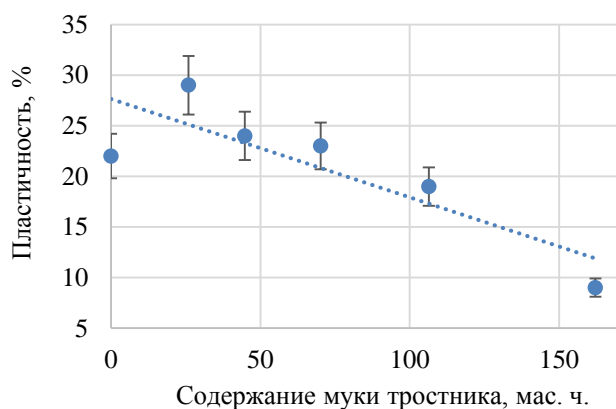


Рисунок 4.24 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания измельченной соломы тростника ( $Z_I$ )

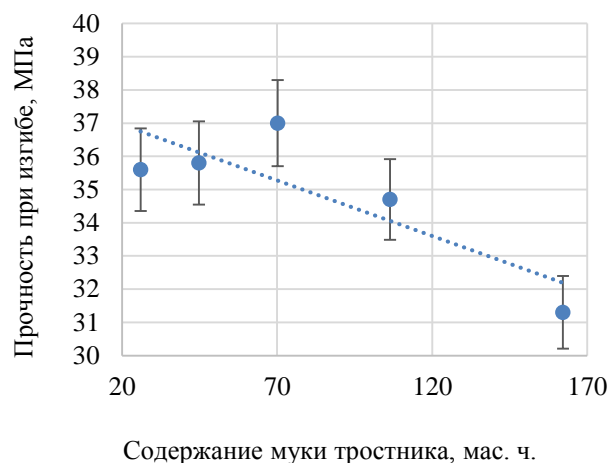


Рисунок 4.25 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания соломы тростника ( $Z_I$ )

Сравнение композитов с древесной мукой и композитов с мукой тростника с аналогичными степенями наполнения (70 мас. ч.) показывает, что образцы с мукой тростника являются значительно более прочными, твердыми и жесткими материалами. Это обусловлено более высокой прочностью волокон тростника, а также их большей гидрофобностью и меньшей полярностью, и, как следствие, лучшим межфазным взаимодействием с неполярными макромолекулами полиэтилена.

Твердость образцов композитов с тростниковой мукой больше на 54,6 % чем у аналогов, полученных с использованием древесной муки. Прочность при растяжении больше на 49,8 %, модуль упругости при сжатии – на 69,6 %, а прочность при изгибе – на 33,6 %. Высокую жесткость полученных материалов подтверждают и более низкие значения числа упругости

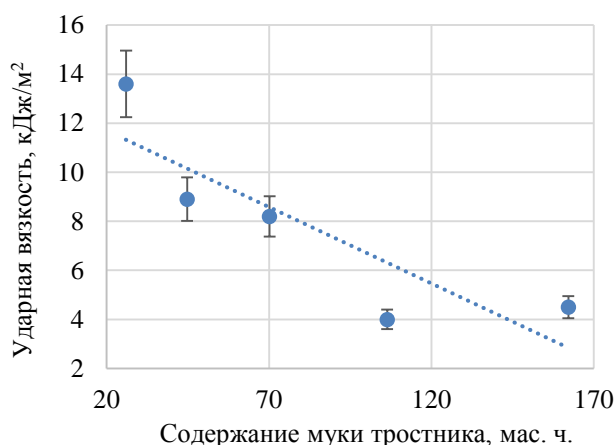


Рисунок 4.26 – Зависимость ударной вязкости (**б**) образцов ПКМ от содержания соломы тростника ( $Z_I$ )

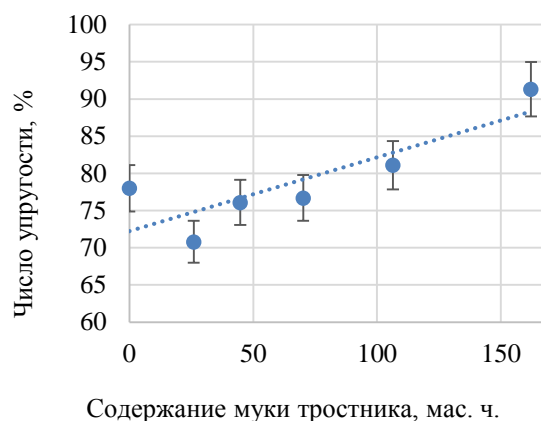


Рисунок 4.27 – Зависимость числа упругости образцов ПКМ от содержания измельченной соломы тростника ( $Z_I$ )

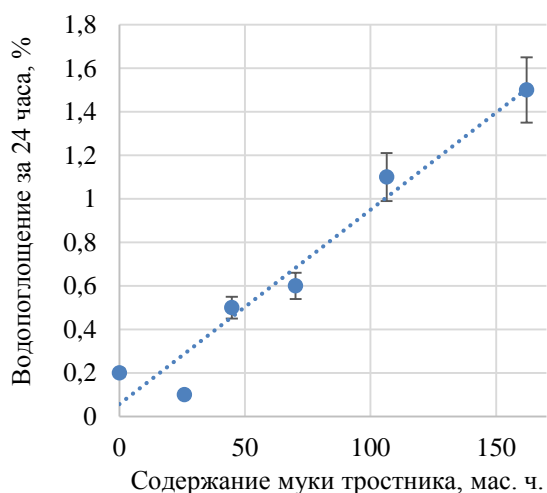


Рисунок 4.28 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания измельченной соломы тростника ( $Z_I$ )

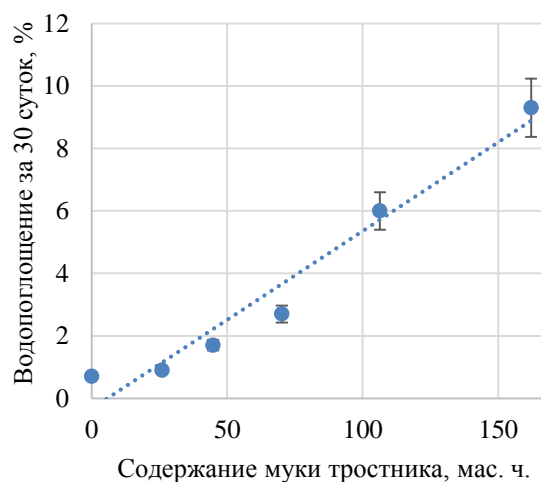


Рисунок 4.29 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания измельченной соломы тростника ( $Z_I$ )

В ходе исследования методом оптической микроскопии была изучена морфология, сколов образцов ПКМ с мукой тростника (рис. 4.30). Полученные микрофотографии демонстрируют более равномерное распределение тростниковой муки в полимерной матрице, по сравнению с древесной мукой, что является следствием их химической структуры и обуславливает повышенные физико-механические характеристик материала.

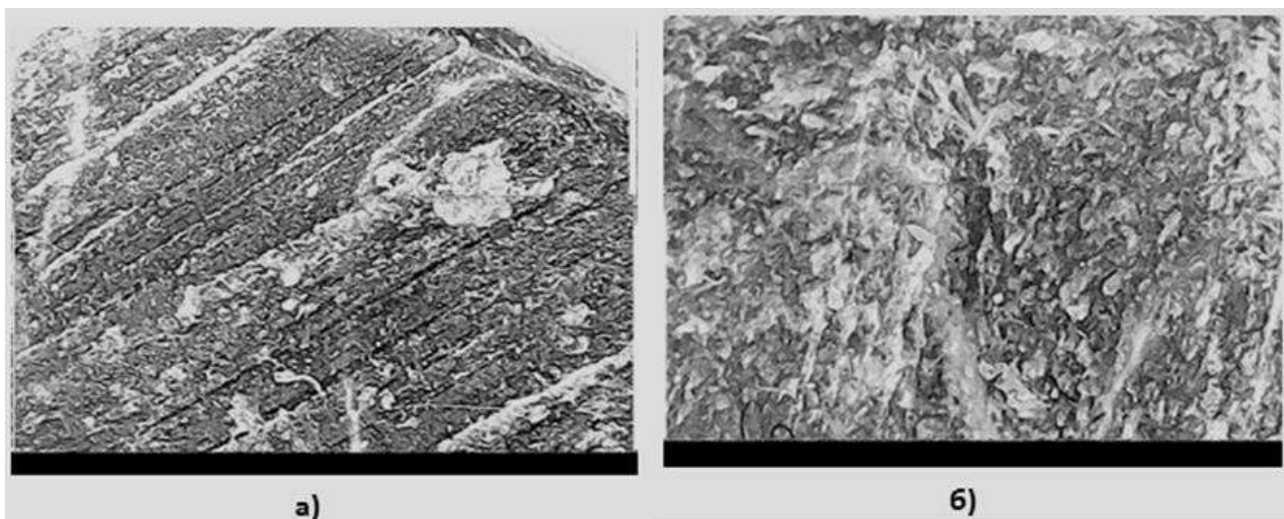


Рисунок 4.30 – Микроструктура сколов образцов ПКМ с содержанием 70 мас. ч. тростниковой муки (а) и 70 мас. ч. древесной муки (б) при увеличении 60х

Таким образом, композиты с мукой тростника в качестве наполнителя по своим эксплуатационным свойствам превосходят композиты с древесной мукой. К преимуществам ПКМ с тростниковой мукой следует отнести высокие значения показателей твердости, жесткости (модуля упругости), прочности при растяжении, прочности при изгибе, ударной вязкости (прочности) и водостойкости.

#### **4.3.3.3 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и измельченным сеном луговых трав**

Для исследования свойств ПКМ, полученных на основе ПЭНД и измельченного сена луговых трав (ИСЛТ), был получен ряд образцов композитов по рецептурам, представленным в таблице 4.12.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, числа упругости, пластичности, прочности при изгибе, прочности при растяжении, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток и температуры размягчения по Вика.

Таблица 4.12 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	ИСЛТ	ПЭНД	Метален F-1080	ПЭ-воск
1	0,0	100,0	1,5	1,5
2	26,0	100,0	1,9	1,9
3	44,8	100,0	2,2	2,2
4	70,2	100,0	2,6	2,6
5	106,4	100,0	3,2	3,2

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержания металена F-1018 ( $Z_3$ , мм) на 100 массовых частей полиэтилена с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 954,46 + 1,56 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,98$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 35,34 + 0,24 \cdot Z_1 - 0,001 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 399,24 + 3,42 \cdot Z_1 - 0,02 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- число упругости, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 59,54 - 0,03 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,97$ );
- пластичность, % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 40,51 + 0,02 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,97$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,03 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,96$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,07$  ( $R^2 = 1,00$ );
- температура размягчения по Вика, °С ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 101,61 + 0,13 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,96$ ).

В результате регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что содержание полиэтиленового воска ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержание металена F-1018 ( $Z_3$ , мас. ч.) не оказывают статистически достоверного влияния на физико-механические свойства исследованных композитов.

Показатели плотности (рис. 4.31), твердости по Бринеллю (рис. 4.32), модуля упругости при сжатии (рис. 4.33), пластичности (рис. 4.34), водопоглощения за 30 суток (рис. 4.35) и температуры размягчения по Вика (рис. 4.36) возрастают с увеличением содержания измельченного сена луговых трав в составе композита, что свидетельствует о достаточно однородном распределении наполнителя в полимерной фазе и хорошем межфазном взаимодействии между матрицей и наполнителем.

В то же время с увеличением содержания наполнителя в материале показатели числа упругости (рис. 4.37) и ударной вязкости (рис. 4.38) снижаются.

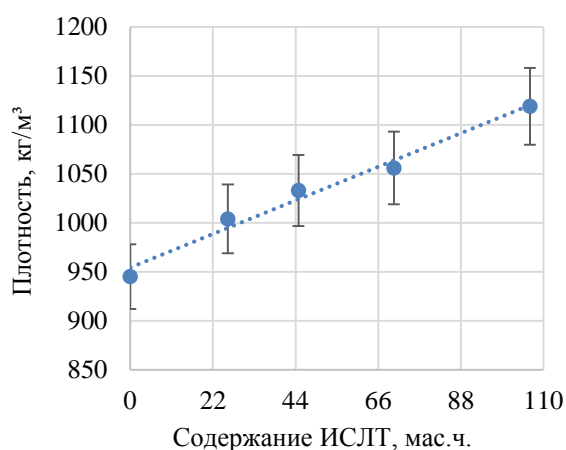


Рисунок 4.31 – Зависимость плотности образцов композитов от содержания сена луговых трав ( $Z_I$ )

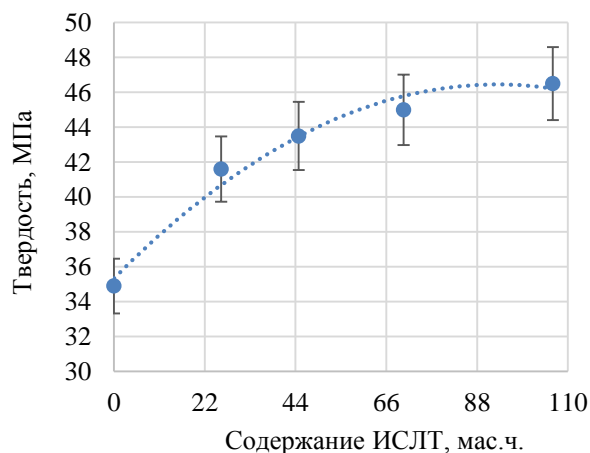


Рисунок 4.32 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов композитов от содержания сена луговых трав ( $Z_I$ )

В таблице 4.13 представлено сравнение основных физико-механических свойств образцов композитов с наполнителями из сена луговых трав и древесной муки, полученных с использованием в качестве матриц ПЭНД-273 и ПВХ SG-4. Содержание наполнителя в каждом опыте составляло 100 мас. ч.

Композиты, содержащие ИСЛТ, превосходят эталон с древесной мукой и полимерной фазой полиэтилена низкой плотности по показателям твердости и жесткости, и особенно ударной вязкости, при этом незначительно уступая по показателю прочности при изгибе. К очевидным достоинствам рассматриваемых материалов также следует отнести их более низкую плотность.

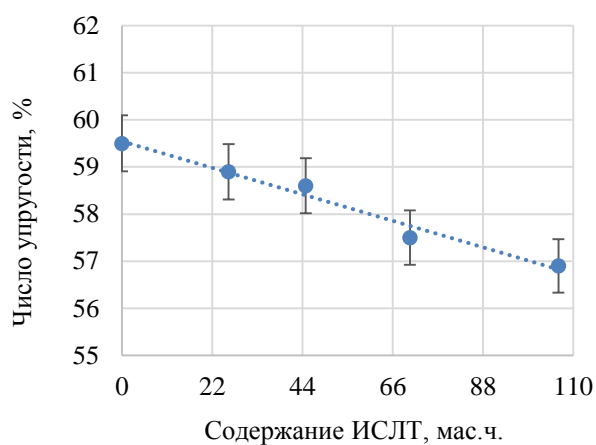


Рисунок 4.33 – Зависимость числа упругости образцов композитов от содержания ИСЛТ ( $Z_I$ )

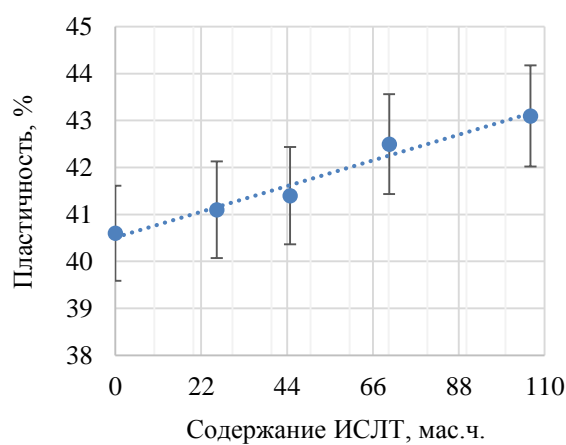


Рисунок 4.34 – Зависимость пластичности образцов композитов от содержания ИСЛТ ( $Z_I$ )

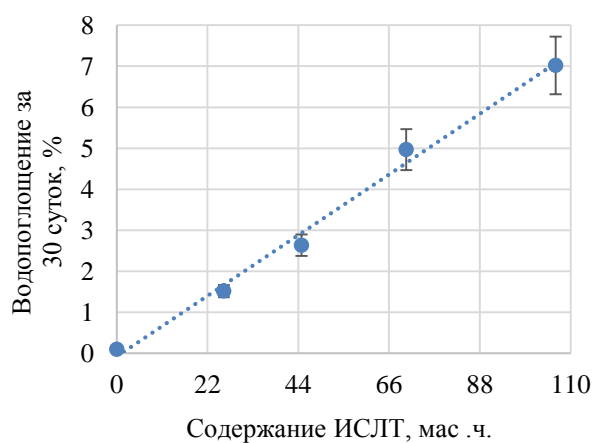


Рисунок 4.35 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_I$ )

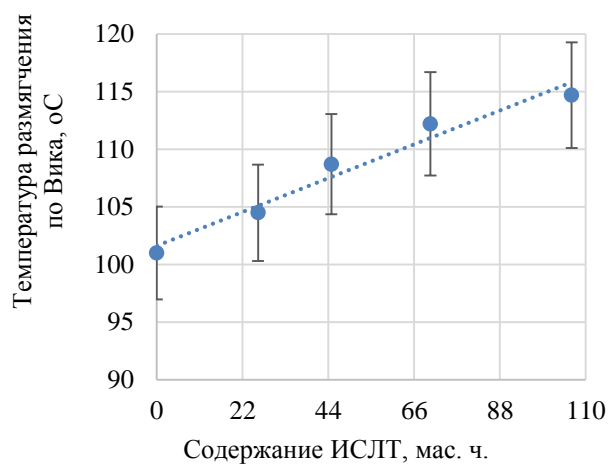


Рисунок 4.36 – Зависимость температуры размягчения по Вика образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_I$ )

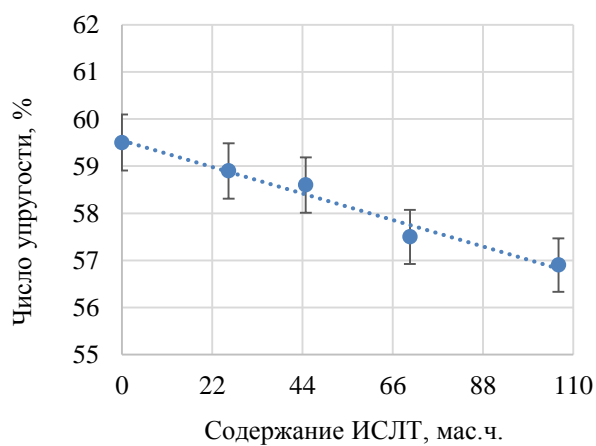


Рисунок 4.37 – Зависимость числа упругости образцов композитов от содержания ИСЛТ ( $Z_I$ )

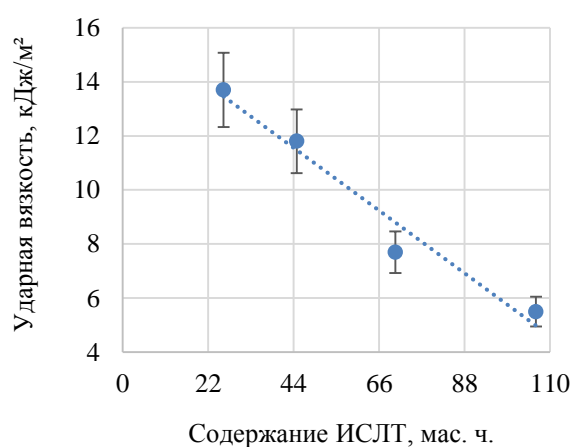


Рисунок 4.38 – Зависимость показателей ударной вязкости образцов композитов от содержания ИСЛТ ( $Z_I$ )

Таблица 4.13 – Сравнение свойств образцов ПКМ

Показатель	Композит		
	ПЭНД/ ИСЛТ	ПВХ/ ИСЛТ	ПЭНД/ ДМ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1118	1323	1215
Твердость при вдавливании шарика, МПа	46,0	112,5	43,8
Модуль упругости при сжатии, МПа	557	1332	470
Предел прочности при изгибе, МПа	24,5	51,5	25,1
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	10,9	3,1	5,5
Водопоглощение за 24 часа, мас. %	2,6	2,3	1,5

#### 4.3.3.4 Экокомпозиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и фитомассы опавших листьев

Для исследования свойств композитов, полученных с использованием полиэтилена высокой плотности в качестве полимерной фазы и фитомассы опавших листьев в качестве наполнителя, была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	ПЭНД-273	Фитомасса опавших листьев	ПЭ-воск	Метален-1108
1	100,0	0,0	1,5	1,5
2	100,0	26,0	1,9	1,9
3	100,0	44,8	2,2	2,2
4	100,0	70,2	2,6	2,6
5	100,0	106,4	3,2	3,2

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, пластичности, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток и температуры размягчения по Вика.



По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания измельченной фитомассы опавших листьев ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержания металена F-1018 ( $Z_3$ , мм) на 100 массовых частей полиэтилена с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 944,49 + 0,98 \cdot Z_1 + 0,005 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 0,46 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,70$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 5,28 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,71$ );
- пластичность, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,42 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,70$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 42,78 - 0,77 \cdot Z_1 + 0,004 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,02 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,92$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,07 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,98$ ).

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что содержание содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержание металена F-1018 ( $Z_3$ , мас. ч.) не оказывает влияния на физико-механические свойства исследованных композитов.

Показатели плотности (рис. 4.39), твердости по Бринеллю (рис. 4.40), модуля упругости при сжатии (рис. 4.41), пластичности (рис. 4.42) возрастают с увеличением содержания измельченной фитомассы опавших листьев в составе композита, что свидетельствует об однородном распределении наполнителя в полимерной фазе и хорошем межфазном взаимодействии между матрицей и наполнителем. Также с увеличением содержания фитомассы опавших листьев в составе композита наблюдается рост водопоглощения (рис. 4.43).

Влияние содержания наполнителя на показатель ударной вязкости (рис. 4.44) имеет экстремальный характер. С увеличением содержания измельченных листьев в образце ударная вязкость снижается, достигая минимума при содержании наполнителя порядка 90 мас. ч.

В таблице 4.15 представлено сравнение основных физико-механических свойств образцов композитов с наполнителями из сена луговых трав и древесной муки, полученных с использованием в качестве матриц ПЭНД-273 и ПВХ SG-4. Содержание наполнителя в каждом опыте составляло 100 мас. ч.

Композиты, содержащие ИСЛТ, превосходят композит на основе древесной муки и полиэтилена низкой плотности по показателям твердости и жесткости, и особенно ударной вязкости, при этом незначительно уступая по показателю прочности при изгибе. К очевидным достоинствам рассматриваемых материалов также следует отнести их более низкую плотность.

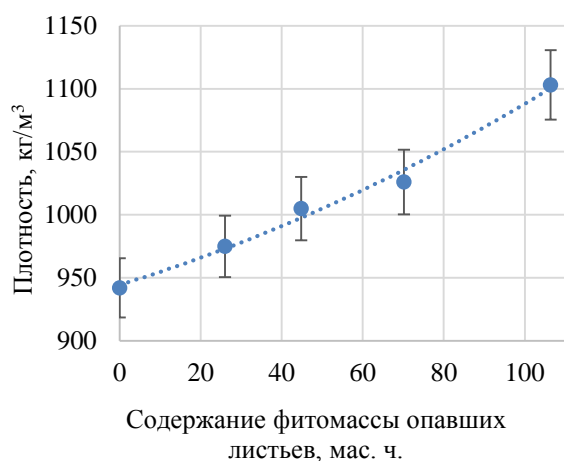


Рисунок 4.39 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_I$ )

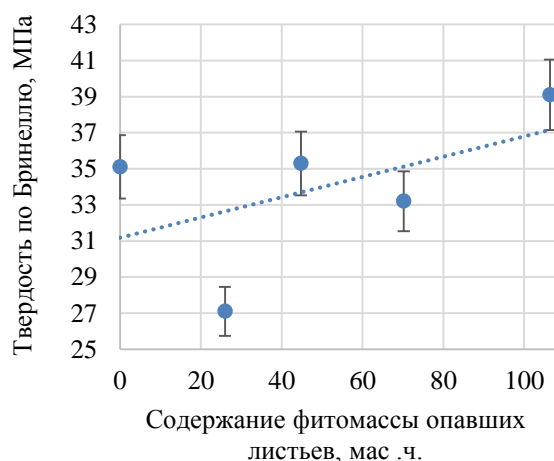


Рисунок 4.40 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_I$ )

Таблица 4.15 – Сравнение свойств образцов ПКМ, содержащих 100 мас. ч. наполнителя

Показатель	Композит		
	ПЭНД/ ИСЛТ	ПВХ/ ИСЛТ	ПЭНД/ ДМ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1118	1323	1215
Твердость при вдавлении шарика, МПа	46,0	112,5	43,8
Модуль упругости при сжатии, МПа	557	1332	470
Предел прочности при изгибе, МПа	24,5	51,5	25,1
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	10,9	3,1	5,5
Водопоглощение за 24 часа, мас. %	2,6	2,3	1,5

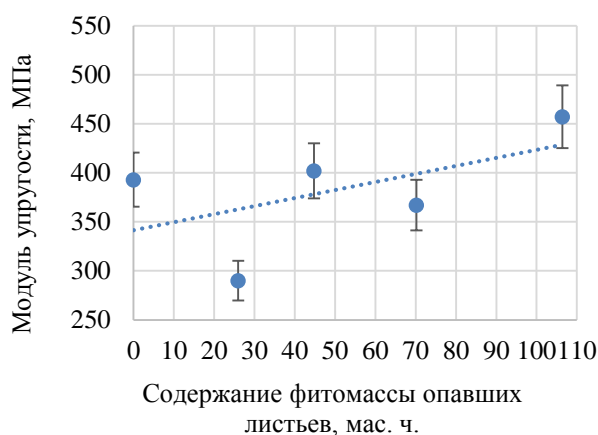


Рисунок 4.41 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания фитомассы листьев ( $Z_l$ )

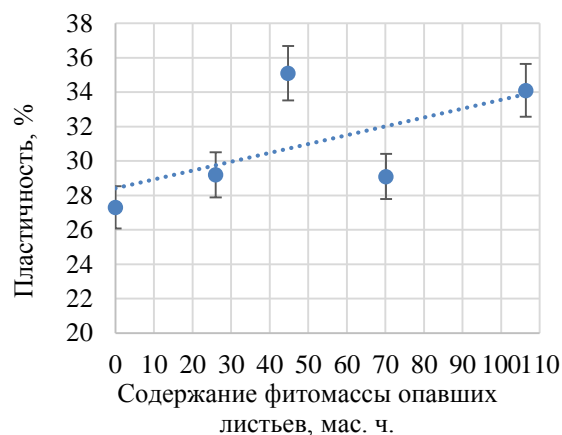


Рисунок 4.42 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания фитомассы листьев ( $Z_l$ )

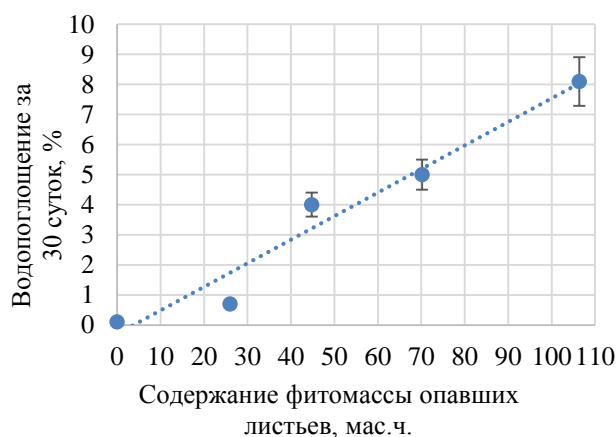


Рисунок 4.43 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_l$ )

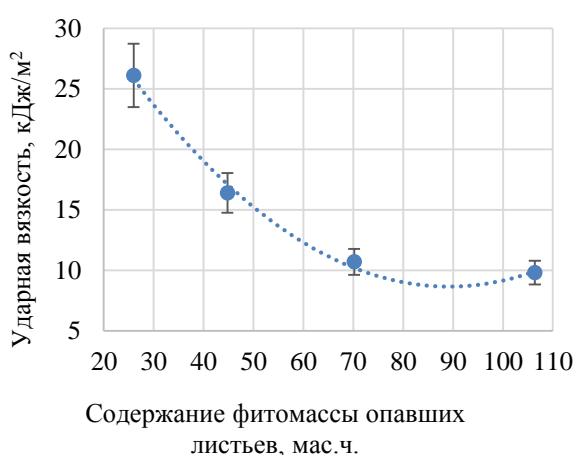


Рисунок 4.44 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_l$ )

## 4.4 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичных полиолефинов

### 4.4.1 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичного полиэтилена низкой плотности

Для исследования свойств композитов, полученных на основе вторичного полиэтилена низкой плотности и измельченной шелухи пшеницы, был проведен многофакторный эксперимент. Рецептуры исследованных композитов представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента в смеси, мас. ч.				
	Шелуха пшеницы	Вторичный ПЭНП	Лубрикант	ПЭНП	Деградант
1	74,7	20,2	3,0	100,0	4,0
2	93,7	50,6	3,8	100,0	5,1
3	36,2	15,7	2,4	100,0	3,1
4	43,0	37,4	2,8	100,0	3,7
5	82,2	82,2	4,1	100,0	5,5
6	45,1	0,0	2,3	100,0	3,0
7	96,4	36,1	3,6	100,0	4,8
8	32,5	24,4	2,4	100,0	3,3
9	58,3	29,1	2,9	100,0	3,9

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, ударной вязкости с надрезом, прочности при растяжении, относительного удлинения при растяжении и водопоглощения за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,99 ( $P = 0,99$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания измельченной шелухи пшеницы ( $Z_1$ , мас. ч.) на 100 массовых частей полиэтилена низкой плотности с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1,01 \cdot Z_1 - 0,007 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 10,94 \cdot Z_1 - 0,08 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,67 \cdot Z_1 - 0,006 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,95$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,25 \cdot Z_1 - 0,002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );

– ударная вязкость с надрезом, кДж/м<sup>2</sup>, % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,19 \cdot Z_1 - 0,002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,94$ );

– прочность при растяжении, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,33 \cdot Z_1 - 0,003 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,94$ );

– относительное удлинение при растяжении, % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,22 \cdot Z_1 - 0,002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,89$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,35 \cdot Z_1 - 0,002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ ).

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что содержание фотодегранта ( $Z_2$ , мас. ч.) не оказывает статистически достоверного влияния на физико-механические свойства исследованных композитов.

Данные регрессионного анализа свидетельствуют о том, что зависимости всех определенных в работе физико-механических свойств композитов от содержания муки шелухи пшеницы носят экстремальный характер. Показатели твердости (рис. 4.45), модуля упругости при сжатии (рис. 4.46) возрастают пропорционально содержанию наполнителя, достигая максимума при содержании шелухи пшеницы порядка 70 мас. ч. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит снижение показателей твердости и жесткости композиционного материала.

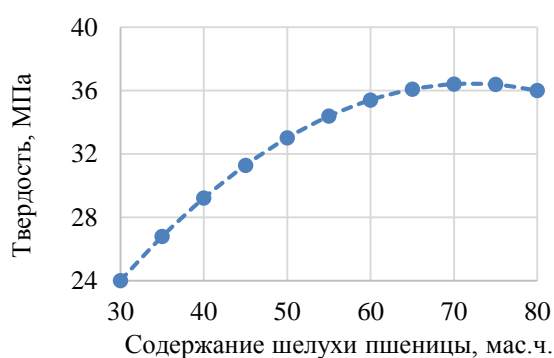


Рисунок 4.45 – Зависимость показателя твердости по Бринеллю от содержания шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

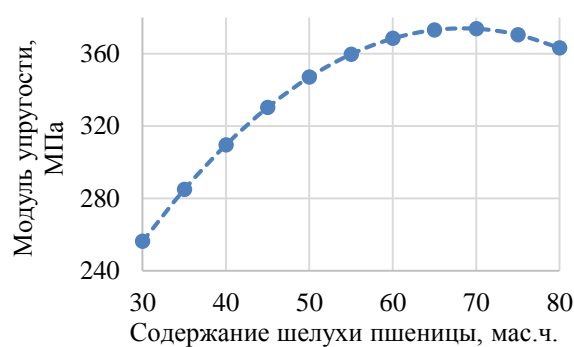


Рисунок 4.46 – Зависимость показателя модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

Показатели прочности при изгибе (рис. 4.47) и ударной вязкости (рис. 4.48) достигают максимальных значений при содержании наполнителя порядка 55 и 65 мас. ч. соответственно.

Показатели ударной вязкости с надрезом (рис. 4.49) и прочности при растяжении (рис. 4.50) достигают максимальных значений при содержании наполнителя порядка 50 и 55 мас. ч. соответственно.

Относительное удлинение при растяжении (рис. 4.51) достигает максимальных значений при содержании наполнителя порядка 55 мас. ч. Водопоглощение за 30 суток (рис. 4.52) увеличивается с ростом содержания шелухи пшеницы в композите, что связано с наличием полярных и гидрофильных соединений (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) в его составе. По мере увеличения содержания наполнителя темпы роста водопоглощения снижаются.

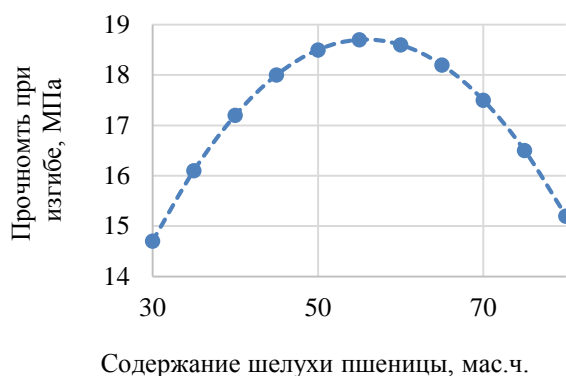


Рисунок 4.47 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания измельченной шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

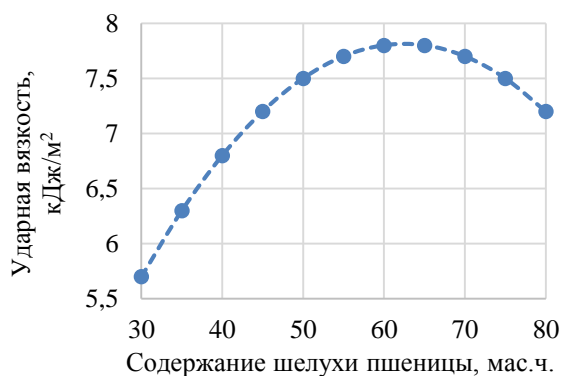


Рисунок 4.48 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

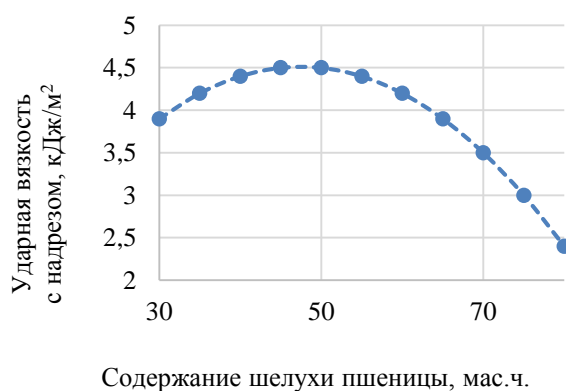


Рисунок 4.49 – Зависимость ударной вязкости с надрезом от содержания измельченной шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

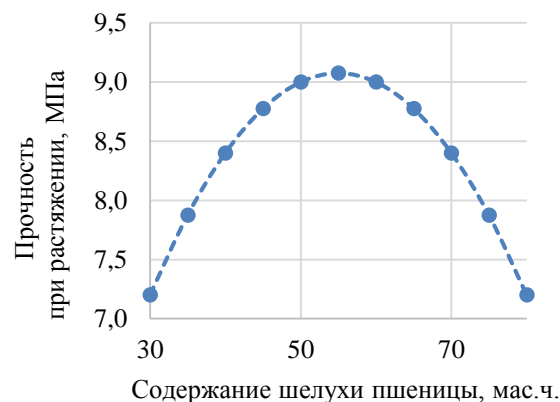


Рисунок 4.50 – Зависимость прочности при растяжении образцов ПКМ от содержания измельченной шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

Большинство композитов с высокой массовой долей вторичного ПЭНП по своим физико-механическим свойствам закономерно уступают аналогам на основе первичного полиэтилена низкой плотности. Вследствие этого композиты с высокой степенью наполнения вторичным ПЭНП не могут быть рекомендованы к использованию в качестве сырья для производства изделий конструкционного назначения, но могут применяться в качестве декоративных материалов не несущих существенных нагрузок.

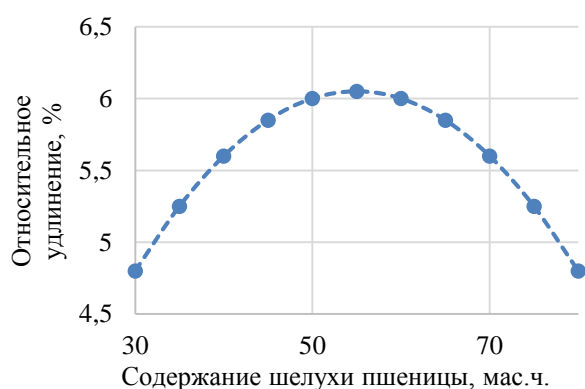


Рисунок 4.51 – Зависимость относительного удлинения при растяжении образцов ПКМ от содержания шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

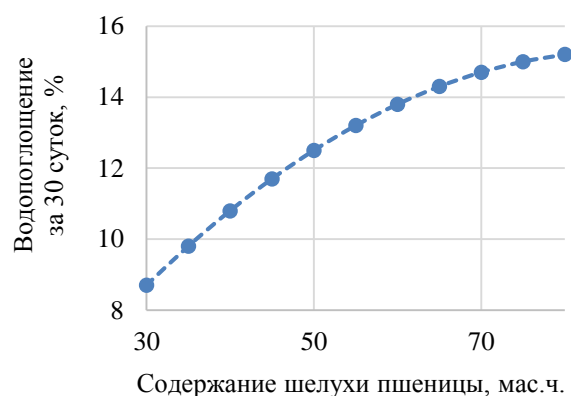


Рисунок 4.52 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания шелухи пшеницы ( $Z_1$ )

Повышение показателей водопоглощения, наблюдаемое при увеличении содержания измельченной шелухи пшеницы является индикатором возрастающей способности материала к биоразложению.

#### 4.4.2 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичного полипропилена

Для исследования свойств ПКМ, полученных на основе полипропилена и древесного опила, и оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов был проведен двухфакторный эксперимент. Область изменения входных факторов представлена в таблице 4.17. Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов представлена в таблице 4.18. В качестве лубриканта в исследовании была использована смесь стеариновой кислоты технической и полиэтиленового воска ПВ-200, взятых

в соотношении 1:1 по массе. Рецептуры ПКМ, полученных согласно представленному плану, показаны в таблице 4.

Таблица 4.17 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		<i>min</i>	<i>max</i>
Массовая доля древесного опила, мас. ч.	$Z_1$	68,4	162,2
Массовая доля лубриканта, мас. ч.	$Z_2$	0	8,1

Таблица 4.18 – Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов

№	Натуральные значения факторов	
	$Z_1$ , мас. ч.	$Z_2$ , мас. ч.
1	162,2	8,1
2	70,2	5,3
3	150,0	0,0
4	66,7	0,0
5	155,8	4,2
6	68,4	2,7
7	106,4	6,4
8	100,0	0,0
9	103,1	3,3

Старение полипропилена может приводить к уменьшению длины макромолекул, а также появлению в цепях кислородсодержащих функциональных групп. Чтобы оценить изменения структуры, произошедшие с полимером в процессе его переработки, были получены ИК-спектры образцов первичного и вторичного полипропилена (рис. 4.53). Полученные данные свидетельствуют о том, что химический состав полимера остался неизменным, следов окислительной деструкции не обнаружено. Измерение показателя текучести расплава образцов первичного и вторичного полипропилена также подтверждает гипотезу об отсутствии существенных изменений в структуре полимера после переработки: ПТР первичного полипропилена 3,5 г/10 мин., ПТР вторичного полипропилена – 3,4 г/10 мин.



Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, ударной вязкости с надрезом, прочности при растяжении, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

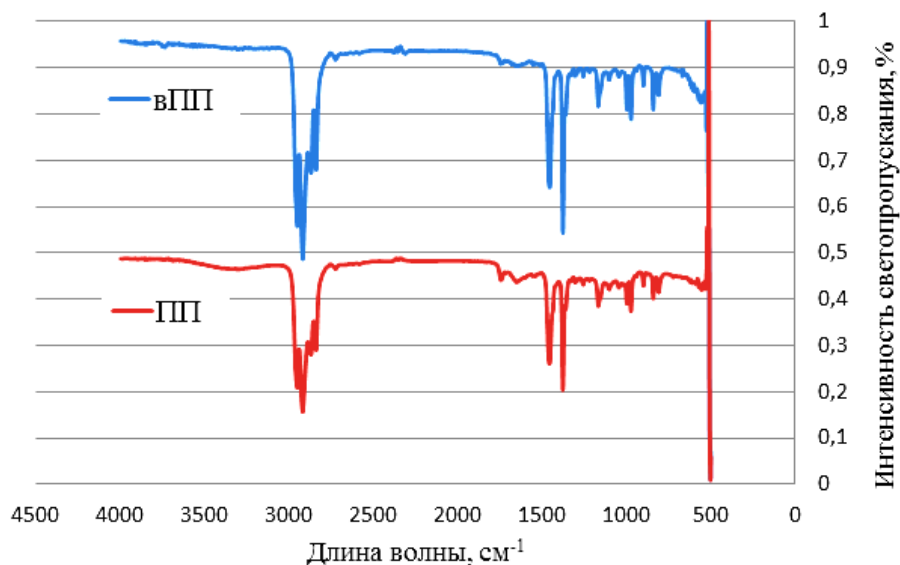


Рисунок 4.53 – ИК-спектры образцов первичного (ПП) и вторичного полипропилена (ВПП)

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,99 ( $P = 0,99$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания древесных опилок ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания лубриканта ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей полиэтилена низкой плотности с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1,45 \cdot Z_1 - 0,007 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 18,35 \cdot Z_1 - 0,09 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- прочность при изгибе МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,6 \cdot Z_1 - 0,003 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,05 \cdot Z_1 - 0,0002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость с надрезом, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,0315 \cdot Z_1 - 0,0001 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– прочность при растяжении, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 31,06 - 0,39 \cdot Z_1 + 0,0015 \cdot Z_1^2 + 0,03 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,94$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,022 \cdot Z_1 - 0,116 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,129 \cdot Z_1 - 0,465 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ ).

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что содержание лубриканта ( $Z_2$ , мас. ч.) не оказывает статистически достоверного влияния на твердость по Бринеллю (рис. 4.54), модуль упругости при сжатии (рис. 4.55), прочность при изгибе (рис. 4.56), ударную вязкость (рис. 4.57) и ударную вязкости с надрезом (рис. 4.58).

Максимальные значения показателей твердости по Бринеллю, прочности при изгибе и модуля упругости при сжатии демонстрируют образцы композита, содержащего 100 мас. ч. древесных опилок. Этот образец также демонстрирует наибольшую водостойкость среди рассмотренных в исследовании композитов. С увеличением содержания древесного опила продольной резки выше 100 мас. ч., наблюдается падение показателей твердости по Бринеллю, прочности при изгибе и модуля упругости при сжатии.

Наибольшие значения ударной вязкости демонстрируют образцы ПКМ с содержанием древесных опилок порядка 120 мас. ч. Ударная вязкость с надрезом достигает максимума при содержании наполнителя 150 мас. ч.

Прочность при растяжении (рис. 4.59) снижается пропорционально росту содержания древесных опилок в композите и незначительно увеличивается пропорционально росту содержания лубриканта.

Показатели водопоглощения за сутки (рис. 4.60) и водопоглощения за 30 суток (рис. 4.60) возрастают с увеличением содержания гидрофильного наполнителя в составе материала. В то же время использование смазывающих веществ позволяет повысить водостойкость материала, что объясняется преимущественно двумя факторами: улучшением распределения наполнителя в полимерной

фазе благодаря эффекту «внутренней» смазки и формированию гидрофобного воскообразного слоя лубриканта на поверхности композита.

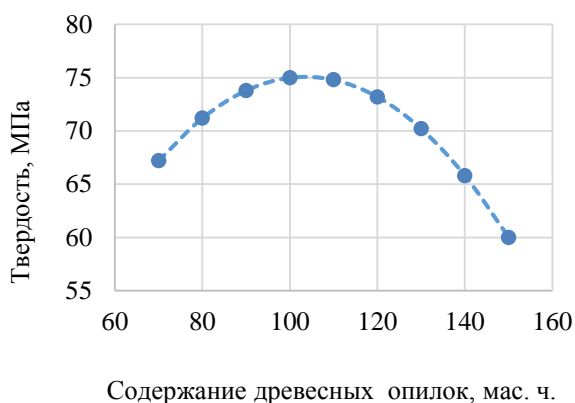


Рисунок 4.54 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ )

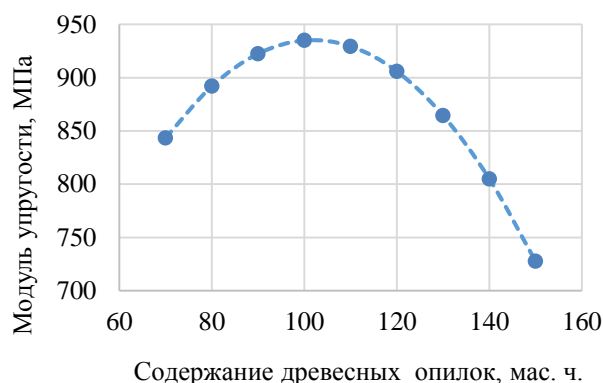


Рисунок 4.55 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ )



Рисунок 4.56 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ )

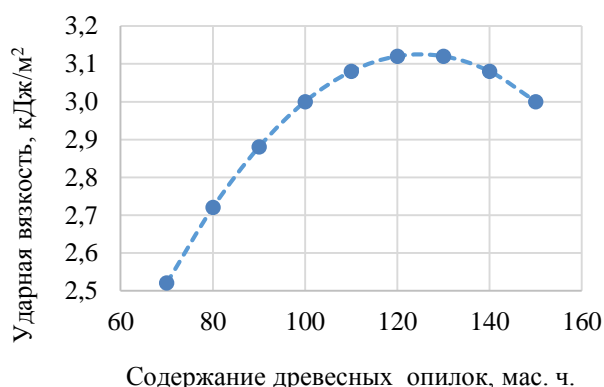


Рисунок 4.57 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ )

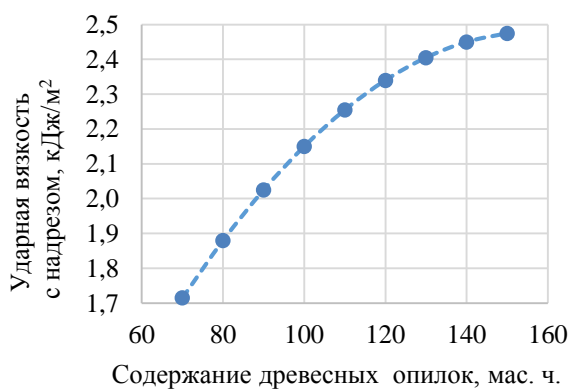


Рисунок 4.58 – Зависимость ударной вязкости с надрезом образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ ) и лубриканта ( $Z_2$ )

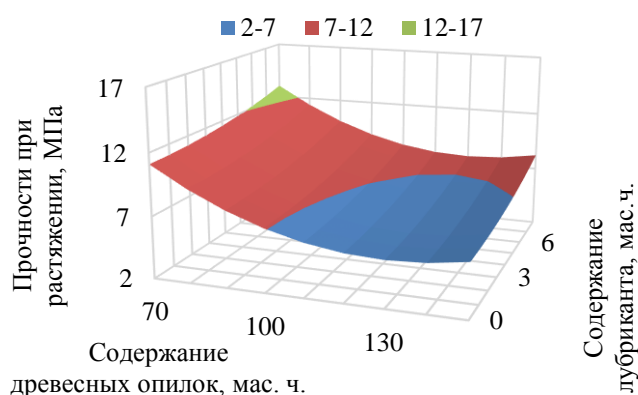


Рисунок 4.59 – Зависимость прочности при растяжении образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ ) и лубриканта ( $Z_2$ )

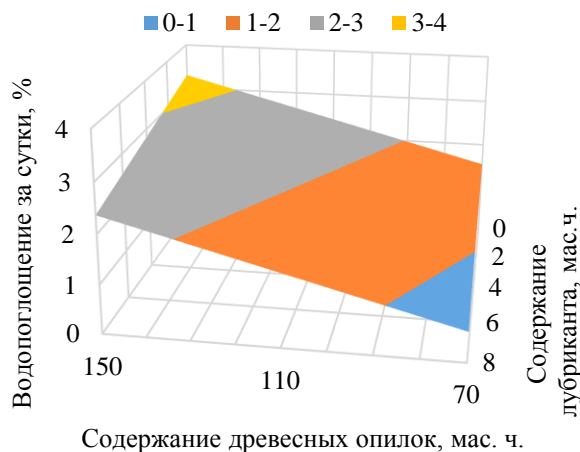


Рисунок 4.60 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ ) и содержания лубриканта ( $Z_2$ )

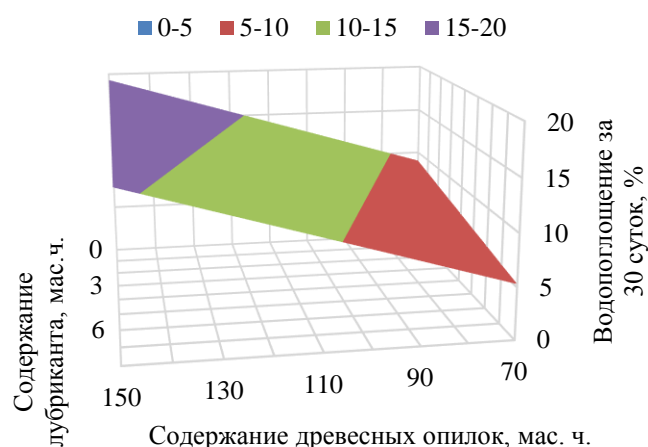


Рисунок 4.61 – Зависимость и водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания древесных опилок ( $Z_1$ ) и содержания лубриканта ( $Z_2$ )

В целом образцы ПКМ с полимерной фазой полипропилена и древесными опилками превосходят эталоны с полимерной фазой ПЭНД и древесной мукой по большинству физико-механических свойств (за исключением ударной вязкости). Более высокая полярность полипропилена обеспечивает лучшее межфазное взаимодействие между ним и лигноцеллюлозным наполнителем, что, в свою очередь, позволяет получать композиты с максимальным уровнем физико-механических свойств со степенью наполнения до 120 мас. ч.

#### 4.5 Древесно-минеральные композиты с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности

Для оценки влияния содержания кварцевой муки на свойства полимерных композиционных материалов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и добавками сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена), содержащего 28 мас. % винилацетатных звеньев, был проведен двухфакторный эксперимент. Область изменения входных факторов представлена в таблице 4.19. Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов представлена в таблице 4.20. Рецептуры полимерных композиционных материалов, полученных согласно плану, показаны в таблице 4.21.

Таблица 4.19 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		<i>min</i>	<i>max</i>
Содержание древесной муки, мас. ч.	Z <sub>1</sub>	76,1	15,0
Содержание кварцевой муки, мас. ч.	Z <sub>2</sub>	0	32,1
Содержание сэвилена, мас. ч.	Z <sub>3</sub>	0	21,2

Таблица 4.20 – Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов

№	Натуральные значения факторов	
	Z <sub>1</sub> , мас. ч.	Z <sub>2</sub> , мас. ч.
1	81,5	27,2
2	81,5	27,2
3	103,3	5,4
4	103,3	5,4
5	92,4	16,3
6	92,4	16,3
7	76,1	32,6
8	108,7	0,0
9	92,4	16,3

Таблица 4.21 – Рецептуры исследованных композитов

№ Опыта	Содержание компонента, мас. ч.			
	ПЭНД	ДМ	Кварцевая мука	Лубрикант
1	100,0	81,5	27,2	3,3
2	100,0	81,5	27,2	3,3
3	100,0	103,3	5,4	3,3
4	100,0	103,3	5,4	3,3
5	100,0	92,4	16,3	3,3
6	100,0	92,4	16,3	3,3
7	100,0	76,1	32,6	3,3
8	100,0	108,7	0,0	3,3
9	100,0	92,4	16,3	3,3

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, ударной вязкости с надрезом, прочности при растяжении, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,99 ( $P = 0,99$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания древесной муки ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания кварцевой муки ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержания сэвилена ( $Z_3$ , мас. ч.) на 100 массовых частей полиэтилена низкой плотности с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 0,3 \cdot Z_1 + 0,97 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 3,33 \cdot Z_1 + 12,82 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,96$ );
- прочность при изгибе МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,19 \cdot Z_1 + 0,14 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 3,33 \cdot Z_1 + 12,82 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- ударная вязкость с надрезом, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,04 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,94$ );
- прочность при растяжении, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,07 \cdot Z_1 + 0,1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,02 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,79$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,07 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,89$ ).

Из полученных уравнений регрессии следует, что показатели твердости по Бринеллю (рис. 4.62) и модуля упругости при сжатии (рис. 4.63), прочности при изгибе (рис. 4.64) и прочности при растяжении (рис. 4.65) в исследованном факторном пространстве увеличиваются ростом содержания наполнителей в составе композита. При этом влияние кварцевой муки, имеющей большую собственную твердость и жесткость, выражено сильнее. Увеличение показателей твердости и жесткости при совместном использовании наполнителей говорит о хорошей совместимости наполнителей.

Влияние содержания кварцевой муки на показатель ударной вязкости (рис. 4.66) носит экстремальный характер, наибольших значений он достигает

при ее содержании порядка 24 мас. ч. на 100 мас. ч. полиэтилена высокой плотности. Дальнейшее увеличение содержания кварцевой муки ведет к снижению ударной прочности материала. Увеличение же содержания древесной муки в исследованном факторном пространстве приводит к росту ударной вязкости с надрезом (рис. 4.67).

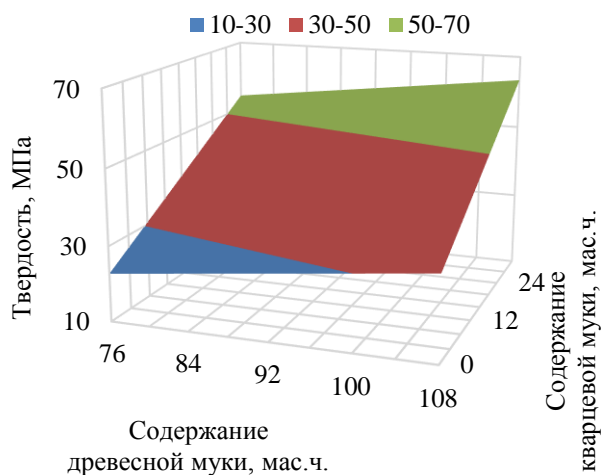


Рисунок 4.62 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

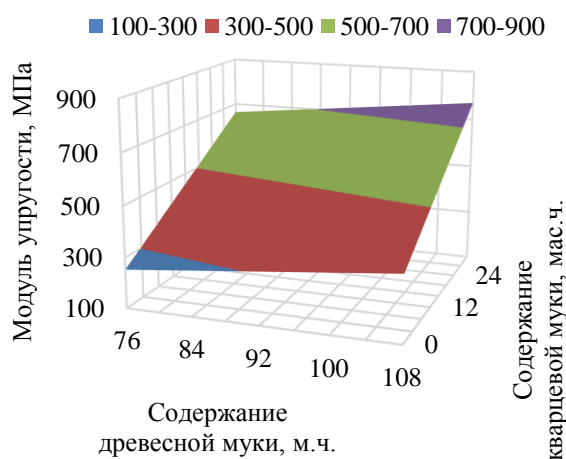


Рисунок 4.63 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

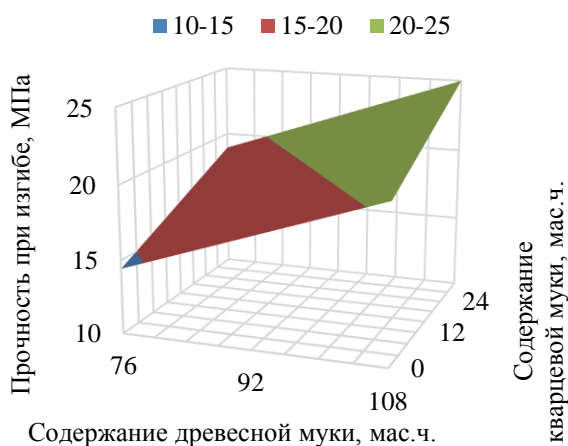


Рисунок 4.64 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

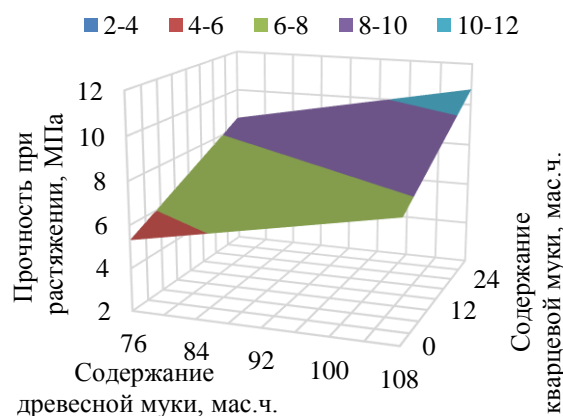


Рисунок 4.65 – Зависимость и прочности при растяжении образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

В результате проведенного анализа установлено, что содержание кварцевой муки ( $Z_2$ , мас. ч.) не оказывает статистически достоверного влияния на показатели ударной вязкости с надрезом (рис. 4.67), водопоглощения за сутки (рис. 4.68)

и водопоглощения за 30 суток (рис. 4.69). В то же время названные показатели увеличиваются пропорционально росту содержания древесной муки в исследованном интервале содержаний.

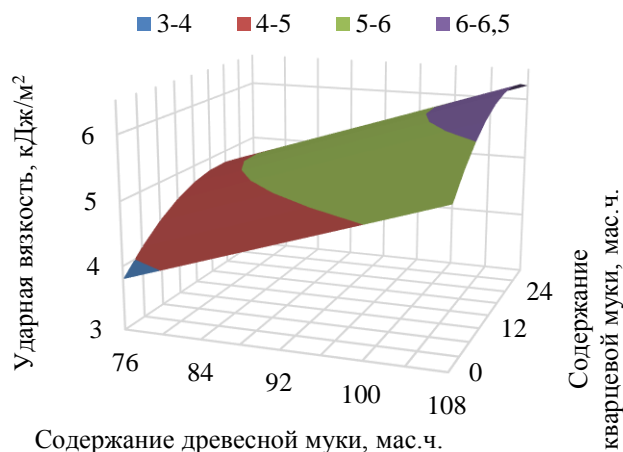


Рисунок 4.66 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

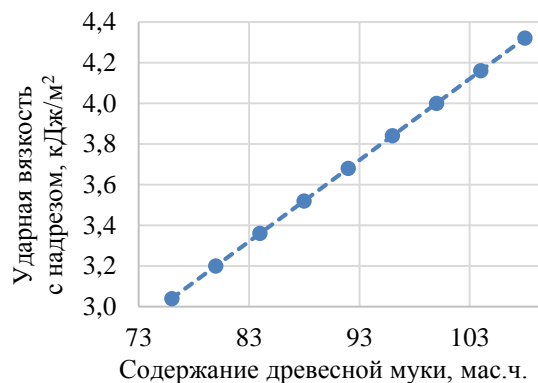


Рисунок 4.67 – Зависимость ударной вязкости с надрезом образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

В целом можно отметить, что введение до 30 мас. ч. кварцевой муки со средним диаметром частиц 8 мкм в состав ПКМ на основе ПЭНД и березовой древесной муки повышает большинство физико-механических свойств материала.

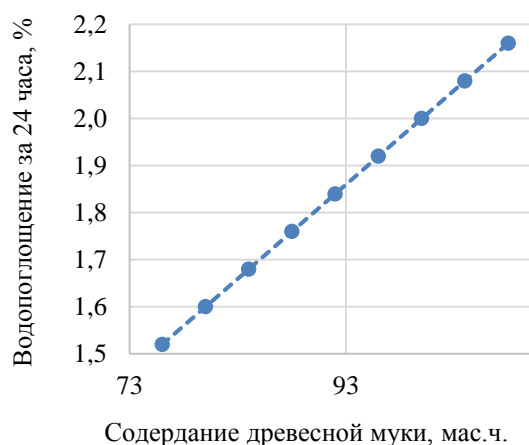


Рисунок 4.68 – Зависимость относительного удлинения при растяжении образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )

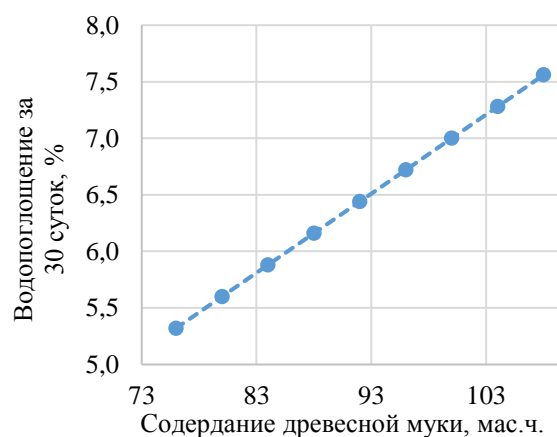


Рисунок 4.69 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания кварцевой муки ( $Z_2$ )



## 4.6 Физико-химическая модификация композитов с полимерной фазой полиолефинов и наполнителями растительного происхождения

### 4.6.1 Химическая сшивка композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности

Для того, чтобы оценить возможность химической сшивки полимерной фазы ПЭНД в составе ПКМ с древесной мукой был проведен двухфакторный эксперимент. В качестве сшивающего агента был использован пероксид бензоила технический (ПБ). Чтобы оценить эффективность действия пероксида бензоила на ПЭНД, измерялся показатель текучести расплава чистого полиэтилена и смеси полиэтилена с различным содержанием инициатора. ПТР чистого полиэтилена составил 1,1 г/10 мин. При добавлении 0,1 мас. % пероксида бензоила ПТР уменьшился до 0,2 г/10 минут. Такое резкое изменение текучести полимера связано, по-видимому, с активизацией процессов сшивки его макромолекул, активированных присутствием инициатора. При увеличении содержания в смеси пероксида бензоила до 1 мас. %, наблюдается увеличение ПТР до 0,2 г/10 мин., что связано с проявлением конкурирующего процесса деструкции полимера. Область изменения входных факторов представлена в таблице 4.22. Рецептуры ПКМ получены согласно плану, показаны в таблице 4.23.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, прочности при растяжении, ударной вязкости и водопоглощения за сутки.

Таблица 4.22 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		<i>min</i>	<i>max</i>
Содержание древесной муки, мас. ч.	$Z_1$	78,2	180,0
Содержание пероксид бензоила, мас. ч.	$Z_2$	0,0	2,2

Таблица 4.23 – Рецептуры исследованных композитов

№ опыта	Содержание компонента, %			
	ПЭНД	ДМ-180	Пероксид бензоила	Лубрикант
1	100,0	88,5	1,5	4,0
2	100,0	155,3	2,1	4,0
3	100,0	88,5	0,4	4,0
4	100,0	157,9	0,5	4,0
5	100,0	78,2	0,9	4,0
6	100,0	180,0	1,4	4,0
7	100,0	115,6	2,2	4,0
8	100,0	115,2	0,0	4,0
9	100,0	117,8	1,1	4,0

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания древесной муки ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей полиэтилена высокой плотности с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 0,63 \cdot Z_1 - 0,003 \cdot Z_1^2 - 13,69 \cdot Z_2^2 + 0,27 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 18,35 \cdot Z_1 - 0,09 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,484 \cdot Z_1 - 0,002 \cdot Z_1^2 - 2,354 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– прочность при растяжении, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 4,19 + 9,46 \cdot Z_2 - 4,13 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,73$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,0822 \cdot Z_1 - 0,0004 \cdot Z_1^2 + 0,0068 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,024 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,91$ ).

Зависимость показателей твердости по Бринеллю (рис. 4.70) и модуля упругости при сжатии (рис. 4.701) от содержания пероксида бензоила в ПКМ носят экстремальный характер. Максимальных значений показатели этих свойств

достигают при содержании ПБ в древесно-полимерной смеси порядка 0,8 мас. ч. При низких степенях наполнения древесной мукой, и порядка 1,6 мас. ч. для высоконаполненных образцов (более 150 мас. ч. ДМ). Наблюдается увеличение твердости и модуля упругости материала, пропорциональное увеличению содержания древесной муки в его составе.

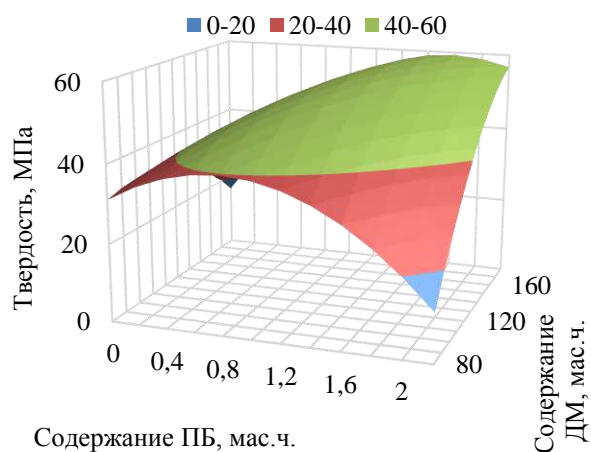


Рисунок 4.70 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ )

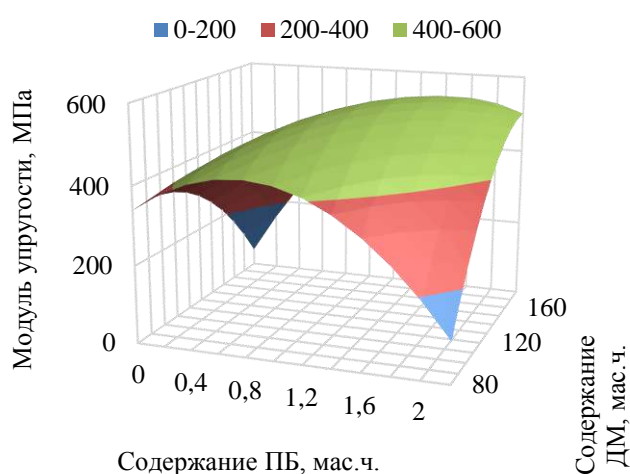


Рисунок 4.71 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ )

Влияние содержания древесной муки на показатель прочности при изгибе (рис. 4.72) проявляется незначительно и носит экстремальный характер. Максимальных значений прочность при изгибе достигает при содержании ДМ порядка 120 мас. ч. В то же время увеличение массовой доли пероксида бензоила в исходной древесно-полимерной смеси приводит к резкому снижению этого показателя, так как происходит химическая деструкция полимерных цепей матрицы и наполнителя.

На показатель прочности при растяжении (рис. 4.73) образцов композитов содержание древесной муки не оказывает значимого влияния. В тоже время влияние содержания ПБ на этот показатель носит экстремальный характер. Максимальное значение прочности при растяжении достигается при содержании пероксида бензоила 1,2 мас. ч.

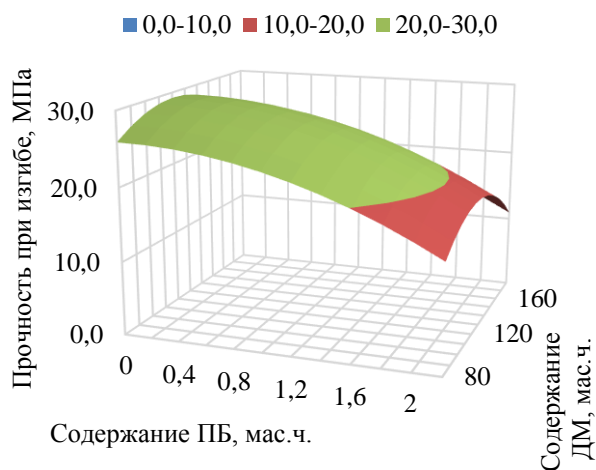


Рисунок 4.72 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ )

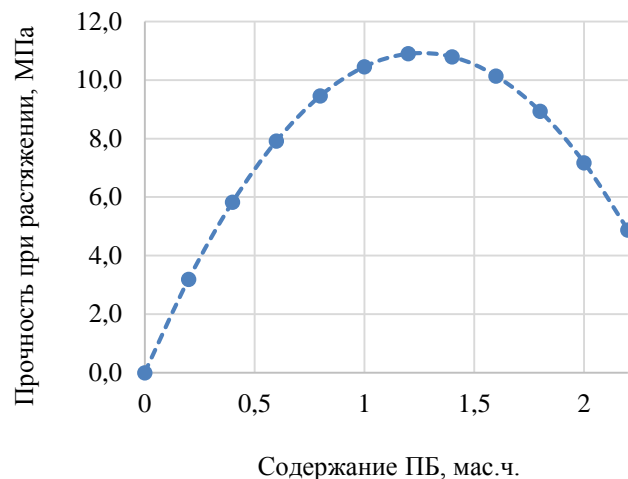


Рисунок 4.73 – Зависимость при растяжении образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ )

Ударная вязкость (рис. 4.74) незначительно увеличивается с ростом содержания пероксида бензоила в композиции. Влияние содержания древесной муки на этот показатель имеет экстремальный характер, с максимумом около 100 мас. ч. для композиций, не содержащих пероксида бензоила и порядка 110–120 мас. ч. для композиций содержащих 1,2–2,0 мас. ч. ПБ. При низком содержании пероксида бензоила в высоконаполненных композитах наблюдается резкое падение ударной вязкости.

На водопоглощение за сутки (рис. 4.75) образцов ПКМ из рассмотренных в работе факторов оказывает влияние только содержание древесной муки. С ростом содержания гидрофильного древесного наполнителя показатель водопоглощения увеличивается.

Очевидно, что эффект поперечной сшивки цепей макромолекул ПЭНД полимерной фазы композита, вместе с ростом жесткости приводит к потере материалом гибкости и эластичности. Кроме того, благодаря действию пероксида бензоила в процессе экструзии возможно ускоренное протекание терм окислительного старения ПЭНД, инициируемое образующимися при нагревании свободными радикалами ПБ. Кроме того, возможно протекание реакций радикальной деструкции лигноцеллюлозного

наполнителя, приводящих к ухудшению физико-механических свойств материала.

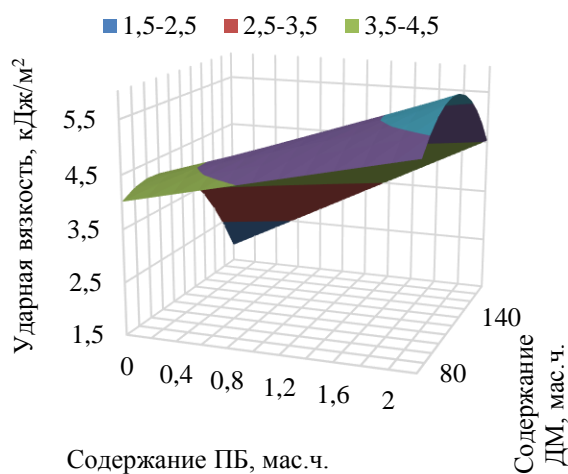


Рисунок 4.74 – Зависимость ударной вязкости от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ )

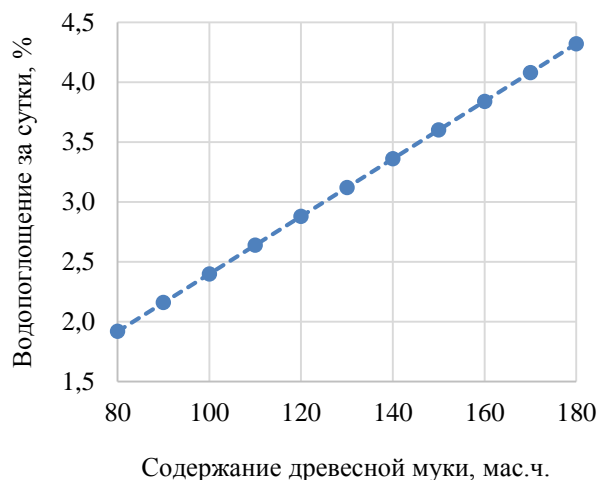


Рисунок 4.75 – Зависимость водопоглощения за сутки от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пероксида бензоила ( $Z_2$ )

Применение метода химической сшивки по радикальному механизму как способа повышения физико-механических свойств ПКМ на основе ПЭНД и древесной муки представляется нецелесообразным, так как вместе с ростом твердости и жесткости, наблюдается падение важнейших прочностных свойств ПКМ.

Использование метода пероксидной химической сшивки может стать эффективным способом искусственного состаривания композитов с полимерной фазой ПЭВП, обладающих повышенной способностью к биоразложению.

#### 4.6.2 УФ-сшивка композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности

Для того? чтобы оценить возможность УФ сшивки полимерной фазы ПЭНД в составе композита с древесной мукой был проведен двухфакторный эксперимент. Область изменения входных факторов представлена в таблице 4.24. Рецептуры ПКМ, полученных согласно плану, показаны в таблице 4.25.

Таблица 4.24 – Область изменения входных факторов

Название параметра	$Z_i$	Значение параметра	
		<i>min</i>	<i>max</i>
Освещенность, мВт/м <sup>2</sup>	$Z_1$	621	966
Время облучения, часов	$Z_2$	0	50

Таблица 4.25 – Матрица планирования эксперимента

№	$Z_1$ , мВт/м <sup>2</sup>	$Z_2$ , часов
1	890	42
2	890	15
3	698	42
4	698	15
5	794	50
6	794	0
7	966	25
8	621	25
9	794	25

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ПКМ был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей экспериментальным данным. В результате было получено уравнение регрессии, описывающее зависимость изменения показателя твердости по Бринеллю от времени ( $Z_1$ ) и интенсивности облучения ( $Z_2$ ):  $Y = -0,08 \cdot Z_1 + 2,87 \cdot Z_2 + 0,0001 \cdot Z_1^2 - 0,005 \cdot Z_2^2 - 0,003 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $F$ -значение – 0,05, коэффициент детерминации  $R^2$  – 0,92, стандартная ошибка модели – 3,9 МПа).

При облучении образцов ПКМ ультрафиолетом их твердость (рис. 4.76) возрастает. Максимальное увеличение твердости наблюдается при минимальной интенсивности облучения – 621 мВт/м<sup>2</sup> и времени выдержки 42 часа. При увеличении времени облучения до 50 часов твердость возрастает. Увеличение освещенности (интенсивности облучения), при небольших значениях времени экспонирования образцов влияет на твердость незначительно. При увеличении времени облучения до 50 часов и выше и одновременном повышении мощности облучения твердость резко падает. Таким образом, наиболее эффективным способом

увеличения твердости композитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности является длительное облучение низкой мощности.

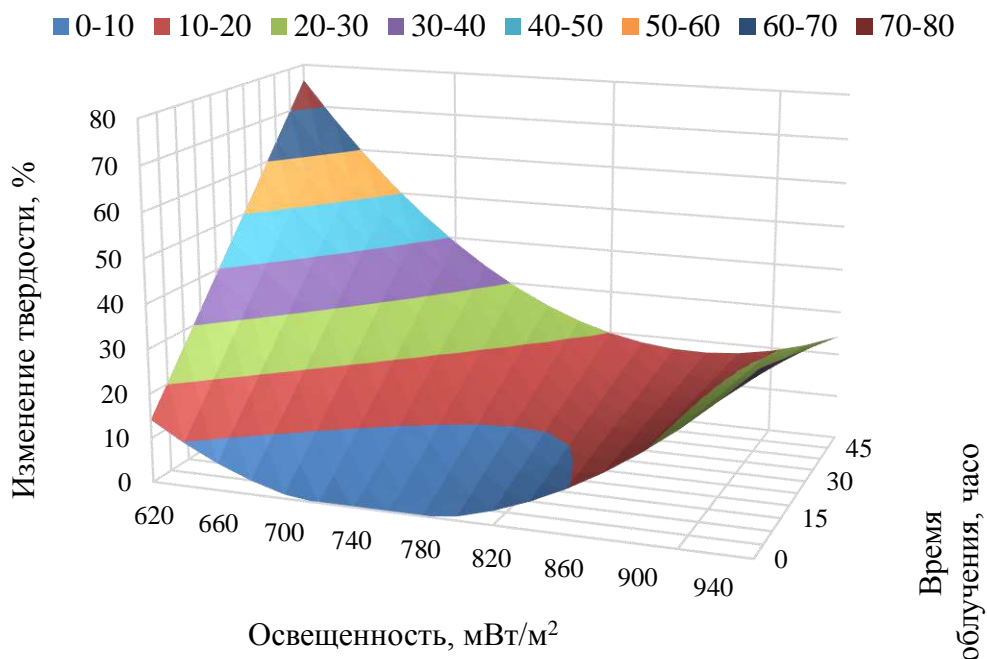


Рисунок 4.76 – Зависимость изменения показателя твердости по Бринеллю от времени и интенсивности облучения

При увеличении времени облучения наблюдается значительный рост показателя водопоглощения за 24 часа. Повышение водопоглощения может быть вызвано процессом фотодеструкции, происходящим параллельно с процессом сшивки макромолекул полиэтилена.

Для получения композита с оптимальным набором эксплуатационных свойств необходимо провести дополнительный эксперимент по оценке влияния времени облучения низкой мощности на ключевые свойства композита, получить соответствующие уравнения регрессии, провести их анализ и оптимизацию.

Для проверки эффективности облучения образцов композитов ультрафиолетом низкой мощности и установления оптимального времени облучения был проведен однофакторный эксперимент при освещенности 621 мВт/м<sup>2</sup> и времени выдержки 200 часов. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Изменение твердости образцов ПКМ после облучения

№	Изменение твердости образца ПКМ, после облучения, %
1	+ 13,9
2	+ 9,8
3	+ 36,6
4	+ 9,6
5	+ 19,7
6	+ 0,0
7	+ 30,6
8	+ 23,0
9	+ 12,5

Максимальное значение показателя твердости образцов композитов при освещенности 621 мВт/м<sup>2</sup> наблюдается после выдержки в течение 50 часов. Оно составляет 86,9 МПа, что практически в два раза превосходит показатель твердости композита, не подвергавшегося облучению. При дальнейшем увеличении времени экспонирования под ультрафиолетом наблюдается резкое падение твердости образцов ПКМ.

При времени выдержки 200 часов (табл. 4.27) наблюдается падение показателя твердости по Бринеллю до значений, соответствующих твердости исходного композита, не подвергавшегося облучению. Увеличение твердости можно объяснить химической сшивкой макромолекул полиэтилена в полимерной матрице композита и повышением ее кристалличности. Дальнейшее падение твердости древесно-полимерных композитов происходит из-за разрыва слабых связей под действием ультрафиолетовых лучей в полимерной матрице ПКМ (фотодеградации).

Зависимость между твердостью образцов ПКМ и временем облучения при освещенности 621 мВт/м<sup>2</sup> выражается полиномом второй степени  $Y = -0,0026 \cdot Z^2 + 0,46 \cdot Z + 57,81$  (F-значение – 0,03, коэффициент детерминации  $R^2 = 0,71$ , стандартная ошибка модели – 8,4 МПа).

Максимальное значение показателя ударной вязкости наблюдалось при 100-часовом облучении образцов ПКМ ультрафиолетом. При дальнейшем облучении ударная вязкость незначительно уменьшается. После 50 часов выдержки композита



под ультрафиолетом показатель ударной вязкости увеличился в полтора раза. Зависимость между ударной вязкостью образцов ПКМ и временем облучения при освещенности 621 мВт/м<sup>2</sup> выражается полиномом второй степени  $Y = -0,0003 \cdot x^2 + 0,08 \cdot x + 4,23$  с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,86$ .

Максимальное значение показателя водопоглощения за 24 часа, за 7 суток и за три недели достигается при облучении образцов ПКМ в течение 200 часов. Минимальное значение наблюдается у образцов, не подвергавшихся облучению. Увеличение показателя водопоглощения в композите после облучения можно объяснить разрушением макромолекул полиэтилена в результате фотохимической деструкции. Зависимость между водопоглощением за 24 часа образцов композитов и временем облучения при освещенности 621 мВт/м<sup>2</sup> выражается полиномом второй степени  $Y = -4 \cdot 10^{-05} Z^2 + 0,013Z + 0,9$  с коэффициентом аппроксимации  $R^2 = 1,0$  и водопоглощением за 7 суток  $y = 2^{-05} \cdot x^2 + 0,001 \cdot x + 2,6$  с коэффициентом детерминации  $R^2 = 1$ .

Таблица 4.27 – Результаты эксперимента

Время облучения, часов	Свойство		
	Твердость, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Водопоглощение за 24 часа, %
0	48,3	4,7	0,9
25	73,4	–	–
50	86,9	6,2	–
75	74,2	–	–
100	75,7	11	1,8
125	73,0	–	–
150	60,7	10	–
175	52,8	–	–
200	51,6	–	1,9

Установлено, что оптимальным временем облучения образцов ПКМ при освещенности 621 мВт/м<sup>2</sup> является 70 часов. При этом расчетные показатели физико-механических свойств композита достигают следующих значений: твердость по Бринеллю – 77 МПа, ударная вязкость без надреза – 8 кДж/м<sup>2</sup>, водопоглощение за 24 часа – 2%.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Установлена возможность получения горячим прессованием изделий из экокомпозитов с полимерными фазами первичных и вторичных полиолефинов (полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, полипропилен) и лигноцеллюлозными наполнителями в виде древесной муки, измельченных промышленных древесных отходов (древесный опил, шлифовальная древесная пыль) и некоторых компонентов фитомассы различных растений.

2. По данным регрессионного анализа с доверительной вероятностью не менее 0,9 установлены и проанализированы адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния содержания (относительно полимерной фазы) в экокомпозитах широкого круга лигноцеллюлозных наполнителей и добавок специального назначения (компатибилизаторов, лубрикантов) на следующие свойства получаемых образцов: 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 в течение различного времени.

3. Установлены в форме экспериментально-статистических моделей (зависимостей) следующие закономерности:

- значительное влияние на степень биоразложения в грунте экокомпозитов оказывает содержание в них лигноцеллюлозных наполнителей;
- наибольшей степенью биоразложения в грунте обладают экокомпозиты с лигноцеллюлозными наполнителями недревесного происхождения (мука шелухи овса, измельченное сено луговых трав), содержащими большое количество целлюлозы и гемицеллюлоз и небольшое количество лигнина;
- наибольшей степенью биоразложения в грунте обладает композит с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и измельченной шелухой овса;

– степень биоразложения в грунте экокомпозитов увеличивается не только с ростом содержания целлюлоз в исследованных лигноцеллюлозных наполнителях, но и с ростом содержания в них гемицеллюлоз;

– значительное влияние на некоторые физико-механические свойства экокомпозитов оказывает не только содержание и вид лигноцеллюлозных наполнителей, но также вид использованного синтетического термопластичного связующего и вид и содержание различных технологических добавок (компатибилизаторов, лубрикантов).

4. Результаты проведенных исследований показали, что рассмотренные факторы оказывают на свойства полученных экокомпозитов влияние различного характера. Для получения изделий с необходимым комплексом свойств из экокомпозитов с полимерной фазой первичного и вторичного поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями древесного и недревесного происхождения требуется решение оптимизационных задач по разработке рецептур композитов и определению технологических параметров процесса горячего прессования.

5. Изучены вопросы повышения физико-механических свойств экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности методами физико-химической активации. Установлена зависимость между изменением показателя твердости по Бринеллю после облучения ультрафиолетом, временем и интенсивностью облучения.

## ГЛАВА 5

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭКОКОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

По объемам производства поливинилхлорид занимает третье место среди всех полимерных материалов. Он применяется в электротехнике, упаковке, легкой и пищевой промышленности, машино- и судостроении, сельском хозяйстве, медицине и производстве стройматериалов. Широкое распространение во всех областях хозяйства обуславливает большое количество отходов поливинилхлорида, ежегодно накапливающихся на свалках и полигонах. Вторичная переработка поливинилхлорида сопряжена с рядом трудностей, связанных с относительно низкой термической стабильностью материала. При утилизации на свалках или полигонах и особенно при сжигании отходы поливинилхлорида могут образовывать токсичные хлорорганические соединения. Поэтому необходим поиск новых методов утилизации отходов ПВХ. Таким способом может стать использование отходов поливинилхлорида для получения композитов с лигноцеллюлозными наполнителями.

Для получения горячим прессованием композиционных материалов с полимерной фазой поливинилхлорида в состав композитов кроме наполнителей необходимо введение пластификаторов и лубрикантов для придания смеси компонентов текучести и повышения ее однородности. На свойства получаемых экокомпозитов оказывает влияние химическое строение и содержание в них не только полимера и наполнителя, но и добавок специального назначения, в частности пластификаторов и лубрикантов.

В настоящее время влияние химического состава полимерных композитов со связующими на основе синтетических термопластов и различными видами лигноцеллюлозных наполнителей, получаемых методом горячего прессования, изучено в недостаточной степени. Дополнительной оценки требуют

способность таких композитов к разложению в грунте и некоторые физико-механические свойства.

### 5.1 Исследование динамики биоразложения композитов с полимерной фазой поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями

Для оценки динамики биоразложения (потери массы после выдержки в активированном грунте) образцов полимерных композиционных материалов с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями была получена серия образцов различного состава по рецептурам, представленным в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Рецептуры исследованных композитов

№	Полимерная матрица	Наполнитель	Содержание компонента, мас. %		
			Полимер	ДБФ	Наполнитель
1	ПВХ СИ-67	Без наполнителя	100,0	11,0	0,0
2		Без наполнителя	100,0	11,0	0,0
3		ДМ-180	100,0	11,0	111,0
4		Мука шелухи овса марки 180	100,0	11,0	111,0
5		Опилки бука	100,0	11,0	111,0
6		Фитомасса опавших листьев	100,0	11,0	111,0
7		Сено луговых трав	100,0	11,0	111,0
8	Отходы эксплуатации потолочных панелей	Без наполнителя	100,0	11,0	111,0
9		ДМ-180	100,0	11,0	111,0
10		Мука шелухи овса марки 180	100,0	11,0	111,0
11		Опилки бука	100,0	11,0	111,0

Результаты определения динамики потери массы образцами композитов после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток для образцов с полимерной фазой ПВХ СИ-67 представлены на рисунке 5.1, для образцов с полимерной фазой вторичного поливинилхлорида (отходов эксплуатации потолочных панелей) – на рисунке 5.2.

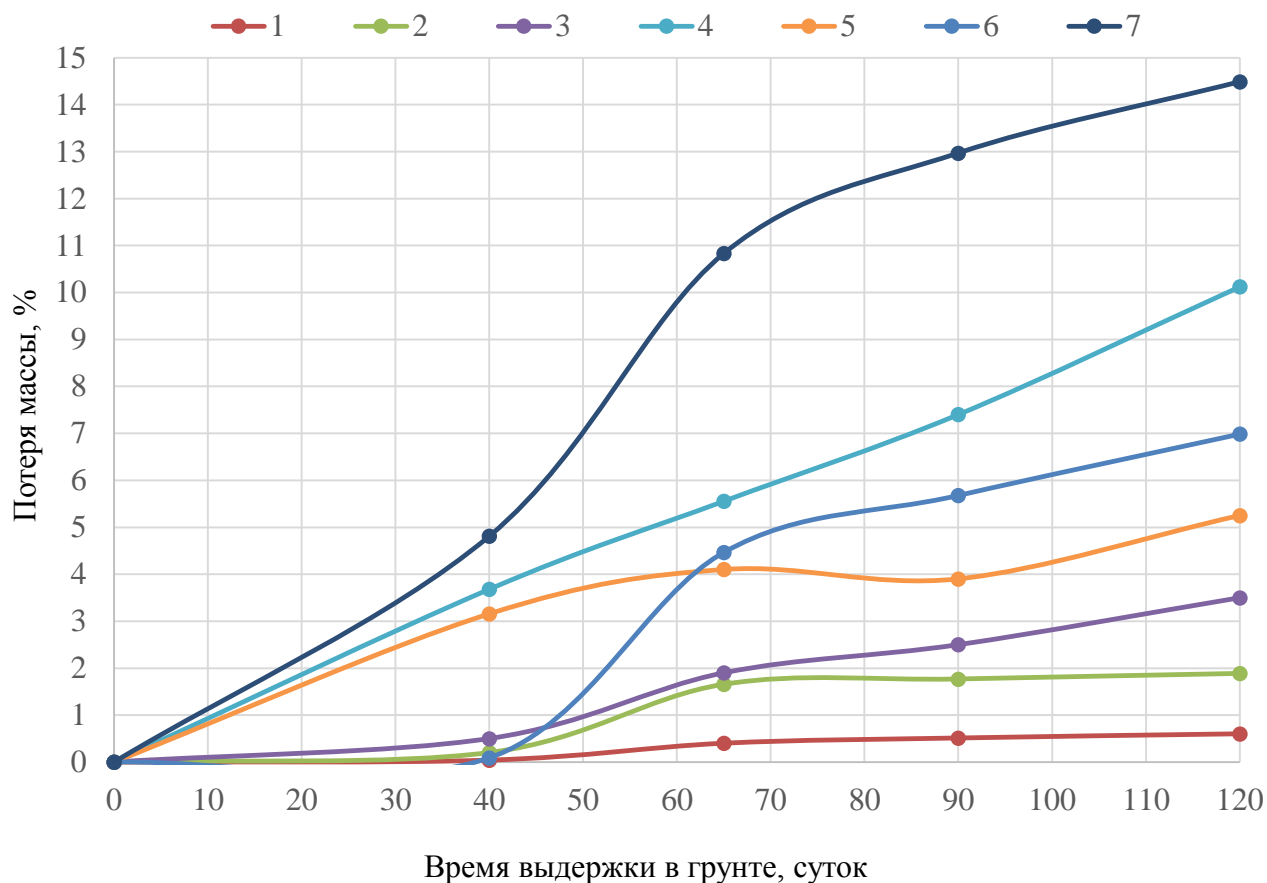


Рисунок 5.1 – Динамика биоразложения образцов композитов с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида СИ-67

Известно, что по сравнению с полиолефинами поливинилхлорид является значительно менее стойким полимером. Он более подвержен термической, окислительной, фото- и биодеструкции. Иллюстрацией последнего утверждения может являться сравнение показателей потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток полиэтилена высокой плотности, первичного поливинилхлорида (опыт №1) и вторичного поливинилхлорида (опыт №8) которые соответственно составляют 0,1, 0,6 и 2 мас. %.

Пластификация первичного поливинилхлорида с помощью дибутилфталата при массовом соотношении полимер:пластификатор 9:1 (опыт №2) позволяет увеличить показатель потери массы за 120 суток выдержки более чем в три раза.

Для поливинилхлорида, так же, как и для полиолефинов, характерен резкий рост показателя потери массы после выдержки в активном грунте,

связанный с введением лигноцеллюлозного наполнителя. Наибольшая степень биоразложения в активированном грунте характерно для ПКМ с наполнителями недревесного происхождения – шелухой овса и измельченным сеном луговых трав (ИСЛТ), потеря массы образцами ПКМ при выдержке в течение 120 суток с этими наполнителями составляет соответственно 10,1 и 14,5 мас. %.

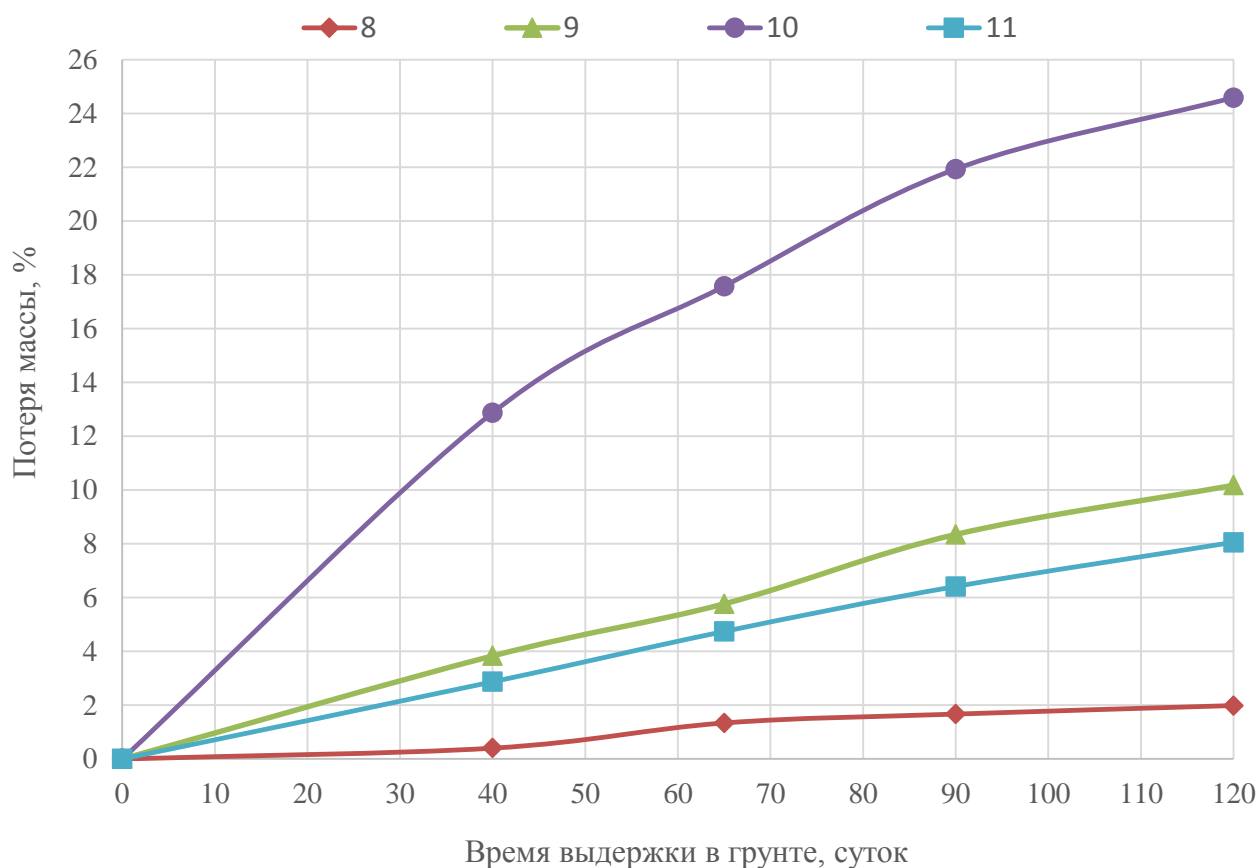


Рисунок 5.2 – Динамика биоразложения образцов композитов с полимерной фазой вторичного поливинилхлорида

Причинами высокой степени биоразложения данных материалов является очень высокое содержание гемицеллюлоз (более 40 мас. % в шелухе пшеницы), относительно высокое содержание целлюлозы и относительно низкое содержание лигнина (14,3 мас. % в ИСЛТ). Примечательно, что композиционный материал с полимерной фазой поливинилхлорида и измельченной фитомассой опавших листьев характеризуется значительно меньшими значениями показателя потери массы, что вызвано по-видимому более высоким содержанием лигнина в наполнителе (35,2 мас. %).

Высокие темпы разложения образцов ПКМ с наполнителями недревесного происхождения подтверждается микрофотографиями их поверхностей до и после выдержки в активированном грунте (рис. 5.3).

Наименьшую потерю массы после выдержки в активном грунте демонстрируют образцы композитов с наполнителями древесного происхождения – древесной мукой марки 180 (опыт №2) и опилками бука (опыт №3).

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

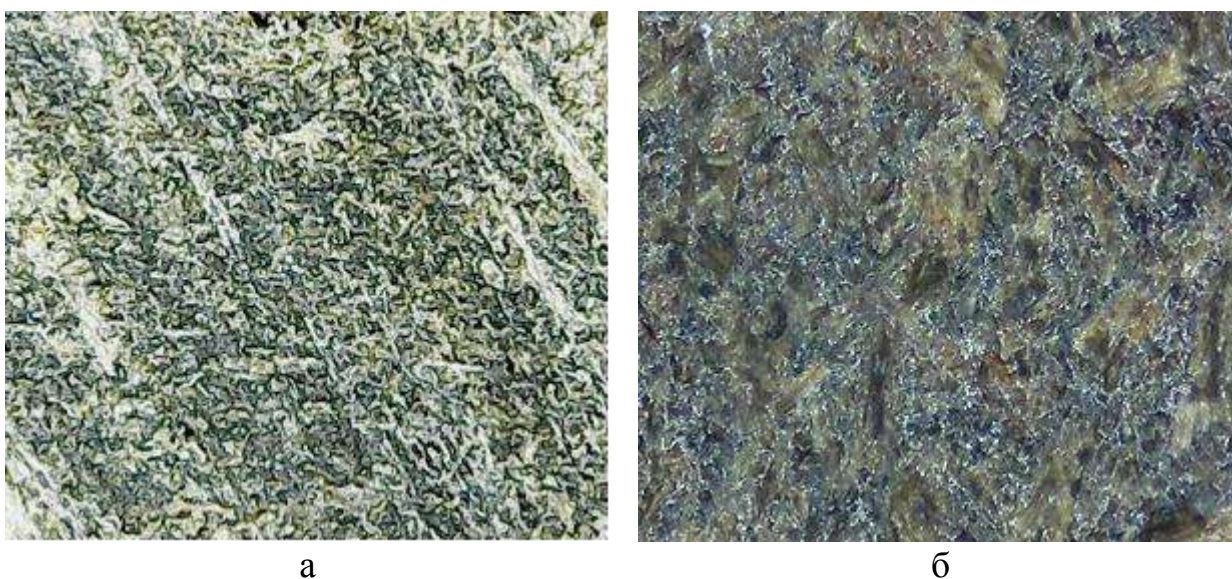


Рисунок 5.3 – Микрофотографии образцов ПКМ с полимерной фазой вторичного ПВХ и 50 мас. % измельченной шелухи овса при увеличении 100х: а – до выдержки в активированном грунте; б – после 120 суток выдержки в активированном грунте

Применение вторичного ПВХ в качестве полимерной фазы для получения биоразлагаемых полимерных композиционных материалов представляется перспективным способом утилизации отходов поливинилхлорида. Применение лигноцеллюлозных наполнителей недревесного



происхождения с высоким содержанием целлюлозы и гемицеллюлоз позволяет значительно ускорить процесс биодеструкции таких ПКМ. В то же время целесообразной представляется оценка фитотоксичности продуктов разложения ПКМ с полимерной фазой вторичного ПВХ и лигноцеллюлозными наполнителями.

## 5.2 Композиты с полимерной фазой первичного поливинилхлорида и древесной муки

Для оценки влияния содержания пластификатора (ДБФ) и смазывающего агента (полиэтиленового воска марки 200) на физико-механические свойства ПКМ с полимерной фазой ПВХ и древесной мукой была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	ПВХ	Древесная мука	ПЭ-воск	ДБФ
1	100,0	100,0	3,2	13,0
2	100,0	100,0	2,9	20,1
3	100,0	100,0	3,0	30,3
4	100,0	100,0	2,9	38,8

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, числа упругости, пластичности, модуля упругости при сжатии, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства содержания полиэтиленового воска ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания дибутилфталата ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1294,75 \cdot Z_1 - 284,35 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 115,61 + 11,15 \cdot Z_1 - 3,54 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- число упругости, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 93,3 - 6,61 \cdot Z_1 - 0,40 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- пластичность, %, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 6,70 + 6,61 \cdot Z_1 + 0,41 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 701,91 + 326,85 \cdot Z_1 - 36,73 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_6$ ):  $Y_6 = Y = 8,36 - 2,03 \cdot Z_1 + 0,13 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,88$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,06 \cdot Z_2 + 0,11 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,21 \cdot Z_2 + 0,59 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ ).

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что содержание дибутилфталата не оказывает значимого влияния на плотность материала. В то же время для показателя плотности характерна экстремальная зависимость от содержания лубриканта (рис. 5.4). При этом максимальных значений (более 1470 кг/м<sup>3</sup>) плотность достигает при содержании полиэтиленового воска порядка 2,3 мас. ч. Эффект «внутренней» смазки, оказываемый воском, позволяет частицам наполнителя более равномерно распределяться в полимерной фазе ПВХ и предотвращает образование крупных кластеров наполнителя в структуре композита. Плотность материала начинает снижаться при увеличении в его составе содержания менее плотного низкомолекулярного полиэтиленового воска выше 2,4. мас. ч. Высокие абсолютные значения плотности композиционного материала также являются индикаторами однородного распределения наполнителя в полимерной фазе и подтверждают наличие хорошей адгезии между фазами.

Увеличение содержания полиэтиленового воска в композите приводит к росту показателей пластичности (рис. 5.5), водопоглощения за сутки (рис. 5.6) и за 30 суток (рис. 5.7). В тоже время наблюдается снижение показателей твердости по Бринеллю (рис. 5.8), числа упругости (рис. 5.9), ударной вязкости (рис. 5.10) и модуля упругости при сжатии (рис. 5.11) пропорциональное росту содержания лубриканта.

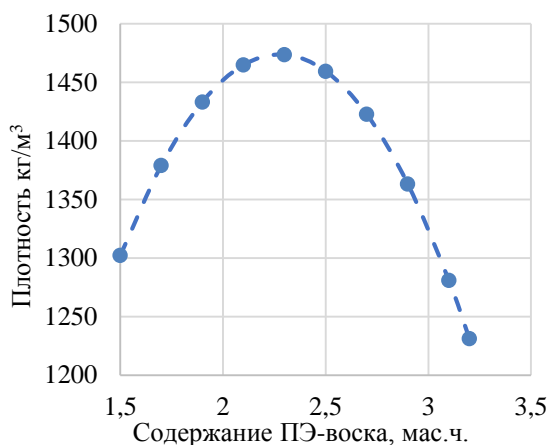


Рисунок 5.4 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ )

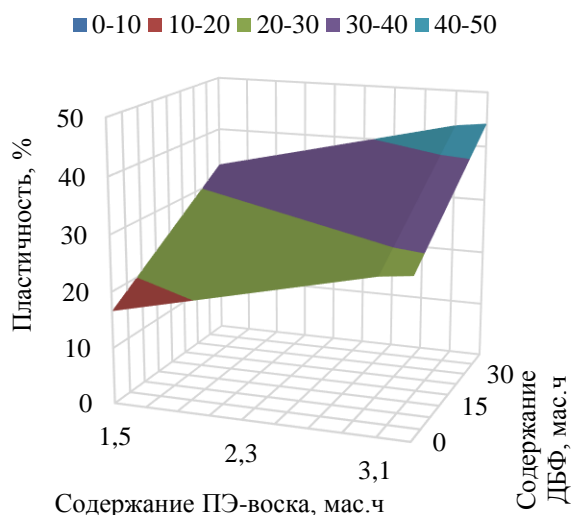


Рисунок 5.5 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

При увеличении содержания дибутилфталата в составе композита наблюдается увеличение показателей ударной вязкости, пластичности, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток. В тоже время происходит снижение показателей твердости по Бринеллю, числа упругости и модуля упругости при сжатии, пропорциональное росту содержания пластификатора. Влияние ДБФ на большинство физико-механических свойств ПКМ (за исключением плотности и ударной вязкости) в рассматриваемых интервалах проявляется более выражено, по сравнению с влиянием полиэтиленового воска.

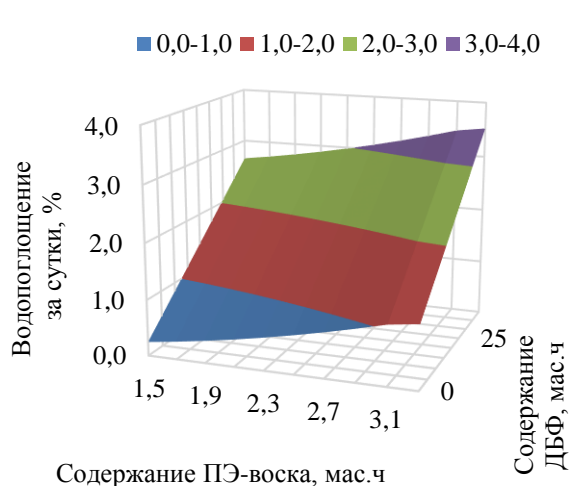


Рисунок 5.6 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

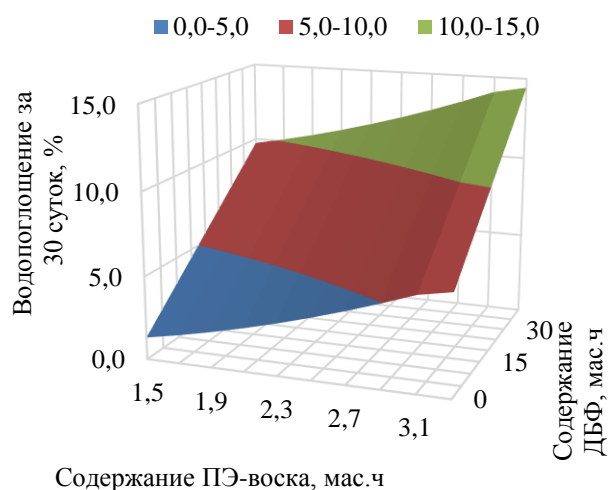


Рисунок 5.7 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

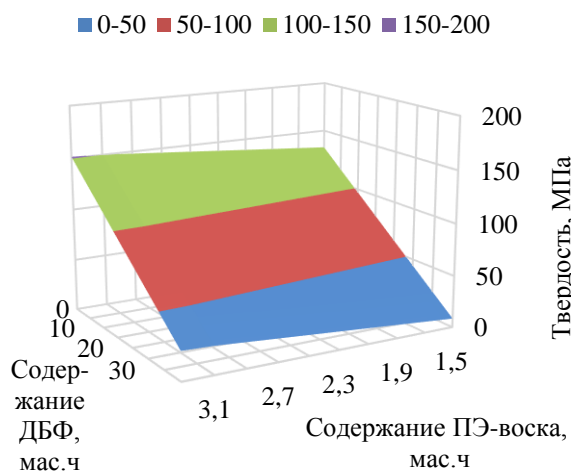


Рисунок 5.8 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

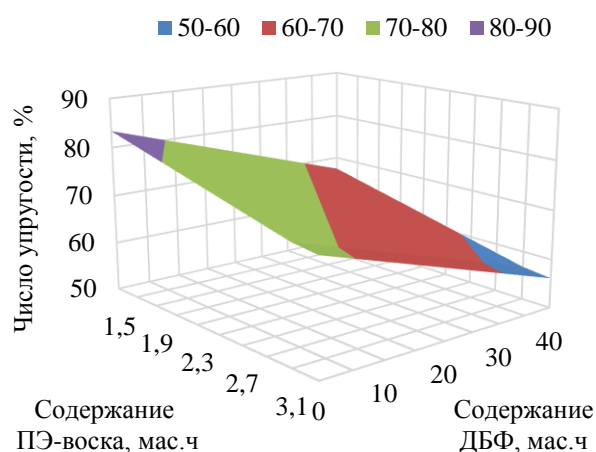


Рисунок 5.9 – Зависимость числа упругости образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

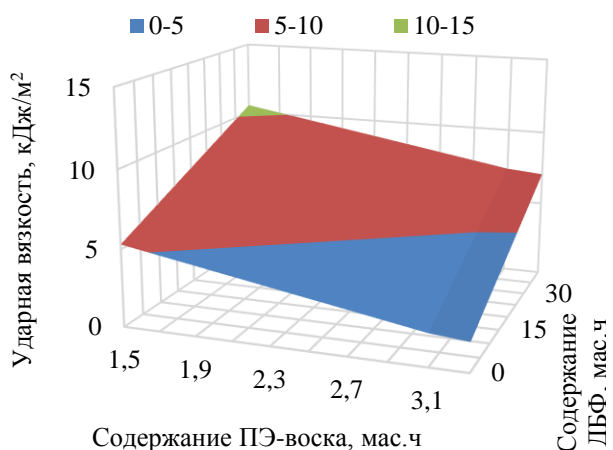


Рисунок 5.10 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ )

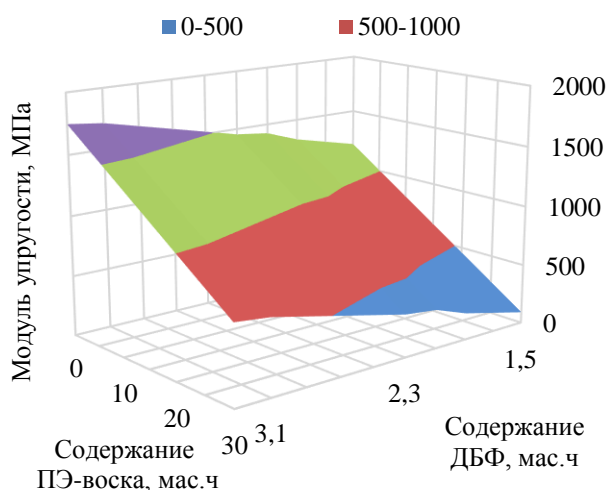


Рисунок 5.11 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

Композиционные материалы, полученные на основе первичного поливинилхлорида марки СИ-67 и древесной муки, демонстрируют высокий уровень физико-механических свойств и превосходят аналоги на основе полиолефинов по большинству показателей.

Недостатками композитов на основе ПВХ является большее водопоглощение, большая плотность и низкая термостабильность. К очевидным преимуществам ПКМ с поливинилхлоридной полимерной матрицей следует отнести

возможность регулирования свойств композиционного материала с помощью изменения содержания и типа пластификатора.

### 5.3 Экокомпозиты с полимерной фазой вторичного поливинилхлорида

#### 5.3.1 Экокомпозиты с отходами эксплуатации потолочных панелей

Для оценки влияния содержания отходов эксплуатации потолочных панелей и содержания смазывающего агента (полиэтиленового воска марки 200) на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.3. Массовое соотношение между полимерной фазой и наполнителем составляло 1:1.

Таблица 5.3 – Рецептуры исследованных композитов

№	Тип ПВХ	Содержание компонента, мас. ч.			
		ПВХ	ДМ-180	ПЭ-воск	ДФФ
1	Отходы эксплуатации потолочных панелей	100,0	100,0	3,0	0,0
2		100,0	100,0	3,2	13,4
3		100,0	100,0	3,3	21,0
4		100,0	100,0	3,5	31,7
5		100,0	100,0	3,7	32,5

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания полиэтиленового воска ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания дибутилфталата ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей вторичного поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 393,37 \cdot Z_1 + 52,83 \cdot Z_2 - 16,52 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 1342,78 - 760,45 \cdot Z_1 + 108,75 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- пластичность, %, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 18,16 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 1,00$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 19377,05 - 11055 \cdot Z_1 + 1587,43 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 3,27 \cdot Z_1 - 0,03 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 1,22 \cdot Z_1 + 0,13 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 3,72 \cdot Z_1 - 0,07 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 4,68 \cdot Z_1 + 0,05 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,92$ ).

В результате анализа экспериментальных данных установлено, что введение пластификатора снижает плотность (рис. 5.12) композиционных материалов (дибутилфталата), ослабляя межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами ПВХ. В то же время увеличение содержания пластификатора в составе композита приводит к улучшению распределения наполнителя в полимерной матрице, уменьшению количества микропор и лакун в структуре материала и общему росту его плотности, несмотря на снижение плотности полимерной фазы. При низком содержании дибутилфталата в составе композиционного материала увеличение содержания лубриканта приводит к значительному росту плотности материала, который можно объяснить эффектом внутренней смазки. При совместном увеличении содержания пластификатора и лубриканта наблюдается падение плотности композита, вызванное ростом низкомолекулярных компонентов в структуре материала.

Показатели твердость по Бринеллю (рис. 5.13), пластичности (рис. 5.14) и модуля упругости при сжатии (рис. 5.15) образцов ПКМ с отходами эксплуатации потолочных панелей не зависят от содержания в них пластификатора. Невосприимчивость к действию ДБФ объясняется высоким (близким к предельному) содержанием пластификатора в самих отходах эксплуатации потолочных панелей.

Влияние содержания полиэтиленового воска на твердость по Бринеллю и модуль упругости при сжатии носит экстремальный характер. Минимальных значений эти показатели достигают при содержании лубриканта порядка 3,5 мас. ч. на 100 мас. ч. поливинилхлорида. Пластичность увеличивается пропорционально содержанию лубриканта.

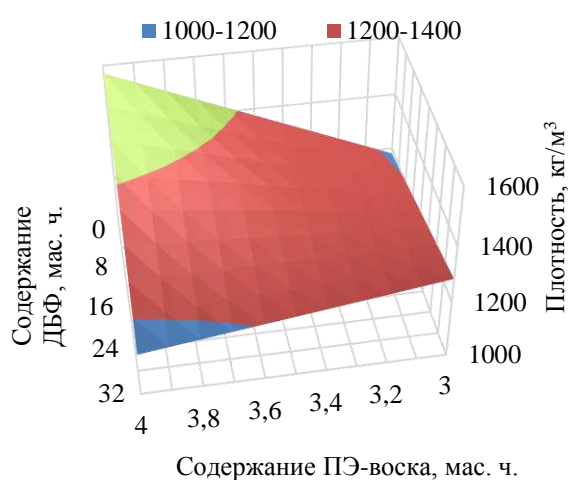


Рисунок 5.12 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

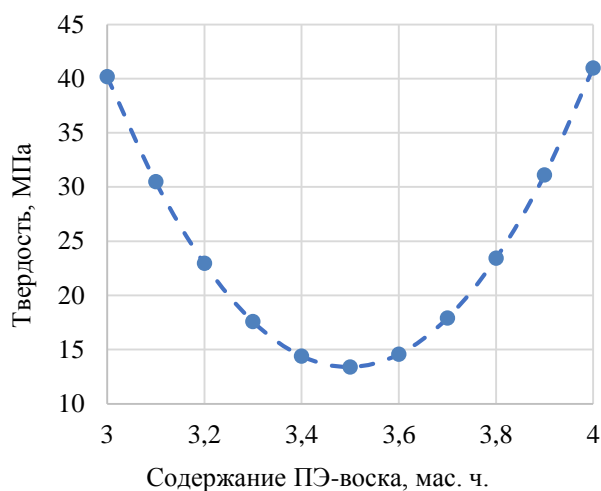


Рисунок 5.13 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

Показатель прочности при изгибе (рис. 5.16) в рассматриваемом интервале содержаний пластификатора снижается вследствие снижения межмолекулярного взаимодействия цепей поливинилхлорида. Армирующий эффект наполнителя не может компенсировать этого падения вследствие небольшой длины волокон и их хаотичной ориентации в полимерной матрице композита. В то же время наблюдается существенное увеличение прочности при изгибе, связанное с ростом содержания полиэтиленового воска.

При увеличении содержания дибутилфталата в композите наблюдается значительное увеличение ударной вязкости (рис. 5.17) материала: пластичные образцы ПКМ с высоким содержанием ДБФ способны более эффективно распределять ударные нагрузки, и, как следствие, являются менее хрупкими. Также ударная вязкость увеличивается с ростом содержания лубриканта, что объясняется эффектом внутренней смазки, который приводит к увеличению однородности структуры материала.

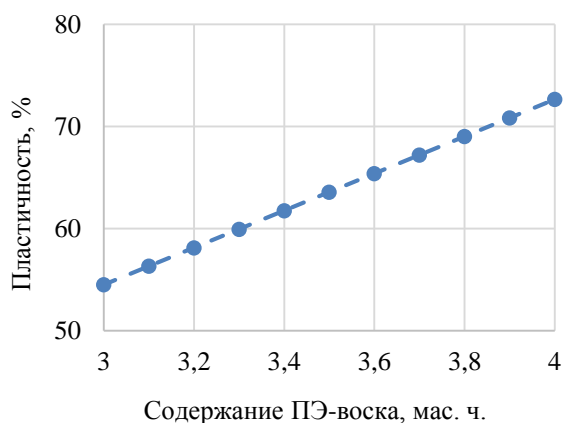


Рисунок 5.14 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ )

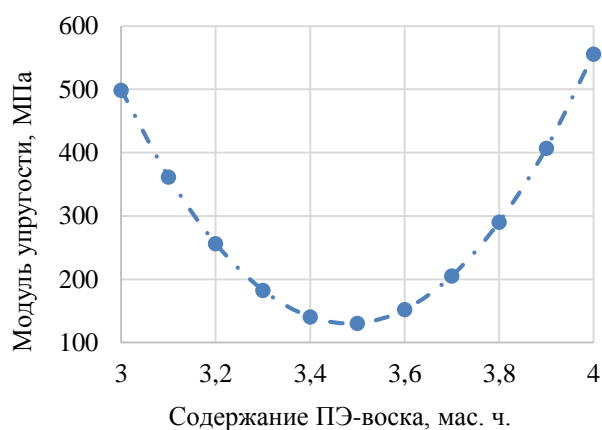


Рисунок 5.15 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ )

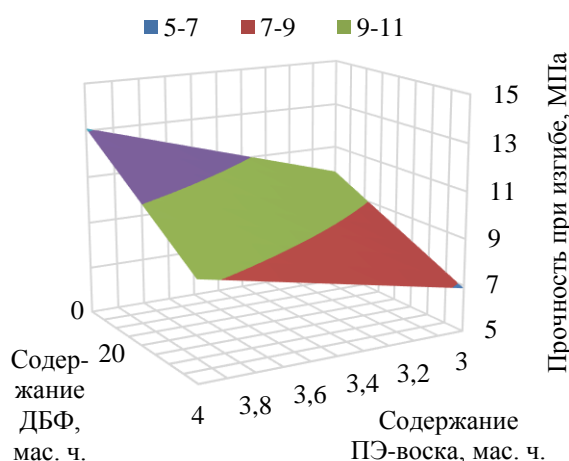


Рисунок 5.16 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

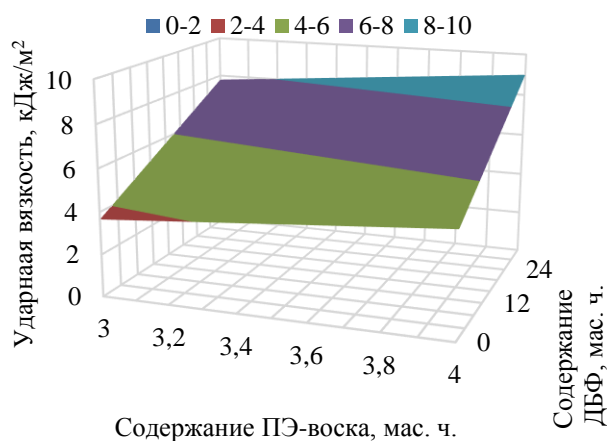


Рисунок 5.17 – Зависимость ударной вязкости ( $\beta$ ) образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

Из-за гидрофильных свойств лигноцеллюлозных наполнителей исследуемые материалы, содержащие значительное количество древесной муки, значительно уступают ненаполненным образцам ПХВ по показателям водопоглощения за 24 часа и за 30 суток экспонирования.

При увеличении содержания пластификатора в материале показатель водопоглощения за сутки (рис. 5.18) уменьшается, что также связано с увеличением однородности распределения наполнителя в полимерной фазе и снижением пористости материала. Однако при длительной выдержке в водной среде (рис. 5.19) характер зависимости водопоглощения от содержания пластификатора меняется на противоположный: с ростом



содержания дибутилфталата водопоглощение возрастает. Такая смена тренда объясняется изменением механизма водопоглощения на протяжении срока выдержки образцов. На первом этапе происходит быстрое поглощение влаги преимущественно по капиллярному механизму, связанному с неровностями и дефектами в структуре материала. Увеличение расхода пластификатора позволяет нивелировать эти дефекты и повысить однородность материала. На поздних этапах капилляры уже насыщены влагой, и происходит более полное и глубокое насыщение водой. На этих этапах сказывается относительно высокая полярность дибутилфталата и снижение межмолекулярного взаимодействия между цепями ПВХ. Увеличение содержания полиэтиленового воска приводит к незначительному росту показателей водопоглощения образцов ПКМ.

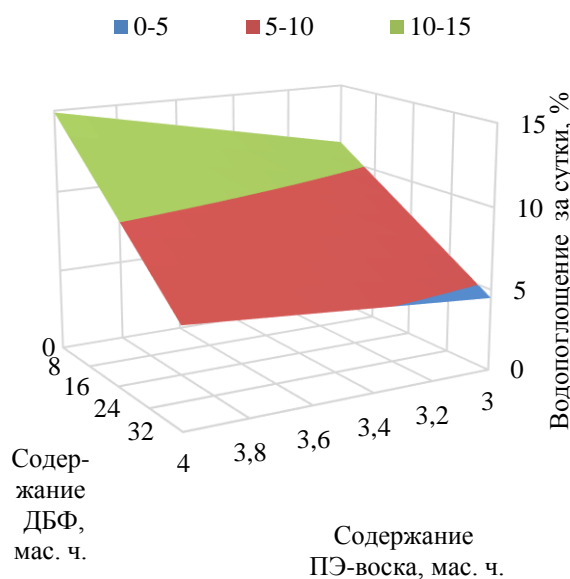


Рисунок 5.18 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

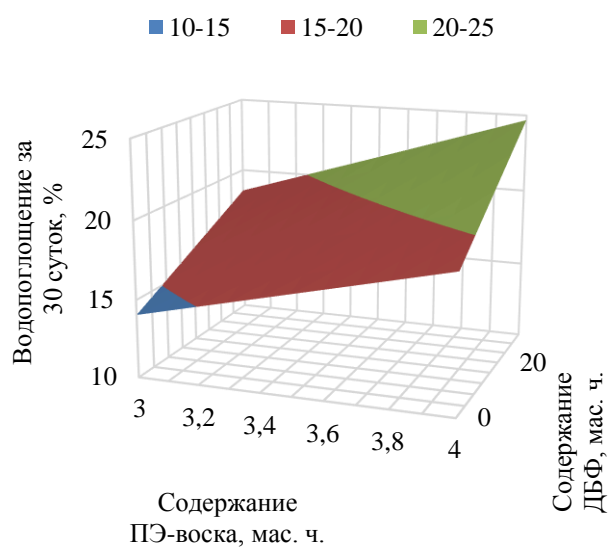


Рисунок 5.18 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

Большинство физико-механических свойств композитов на основе вторичного ПВХ и древесной муки уступают свойствам ПКМ на основе первичного ПВХ. С ростом содержания пластификатора наблюдается падение важнейшего для профильно-погонажных изделий показателя – прочности

при изгибе, однако при этом технологические свойства материала улучшаются и облегчают его переработку в изделие.

Низкие значения твердости и жесткости изучаемых материалов не позволяют отнести их к категории пластиков конструкционного назначения. Однако благодаря низкой себестоимости исходного сырья и возможности переработки методами вальцевания и каландрования такой композит может быть рекомендован для производства рулонных материалов для покрытия пола либо изоляционных материалов.

### **5.3.2 Композиционные материалы на основе отходов кабельной изоляции и древесной муки**

Для оценки влияния содержания отходов эксплуатации кабельной изоляции и содержания смазывающего агента (полиэтиленового воска марки 200) на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.4. Массовое соотношение между полимерной фазой и наполнителем составляло 1:1.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства содержания полиэтиленового воска ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания дибутилфталата ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей вторичного поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность,  $\text{кг/м}^3$  ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 380,76 \cdot Z_1 + 25,98 \cdot Z_2 - 8,29 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 188,95 - 50,16 \cdot Z_1 - 5,96 \cdot Z_2 + 1,73 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );

- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 59,68 + 1,21 \cdot Z_2 - 0,39 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 2465,73 - 667,33 \cdot Z_1 - 79,42 \cdot Z_2 + 23,08 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 3,05 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,97$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 2,19 \cdot Z_1 + 0,048 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 1,31 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,95$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 5,46 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,92$ ).

Таблица 5.4 – Рецептуры исследованных композитов

№	Тип ПВХ	Содержание компонента, мас. ч.			
		ПВХ	ДМ-180	ПЭ-воск	ДБФ
1	Отходы кабельной изоляции (вторичный ПВХ)	100,0	100,0	3,0	0,0
2		100,0	100,0	3,2	13,4
3		100,0	100,0	3,3	21,0
4		100,0	100,0	3,5	31,7
5		100,0	100,0	3,7	32,5

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что при увеличении содержания пластификатора в полимерной фазе ПКМ наблюдается снижение плотности материала (рис. 5.20), что объясняется ослаблением межмолекулярного взаимодействия между цепями молекул ПВХ и увеличением свободного объема в структуре полимерной фазы. Увлечение содержания полиэтиленового воска в составе ПКМ способствует увеличению плотности материала за счет повышения однородности распределения наполнителя в полимерной матрице.

Этим же объясняется рост показателей твердости по Бринеллю (рис. 5.21), модуля упругости при сжатии (рис. 5.22) и пластичности (рис. 5.23), наблюдаемый при увеличении содержания полиэтиленового воска. С увеличением содержания пластификатора пластичность материала закономерно возрастает. При относительно низких содержаниях лубриканта показатели твердости и жесткости резко падают с ростом содержания ДБФ в составе ПКМ. При высоких содержаниях

пластификатора эти показатели незначительно увеличиваются. Данное наблюдение является подтверждением синергетического эффекта совместного действия дибутилфталата и полиэтиленового воска на твердость и жесткость композита.

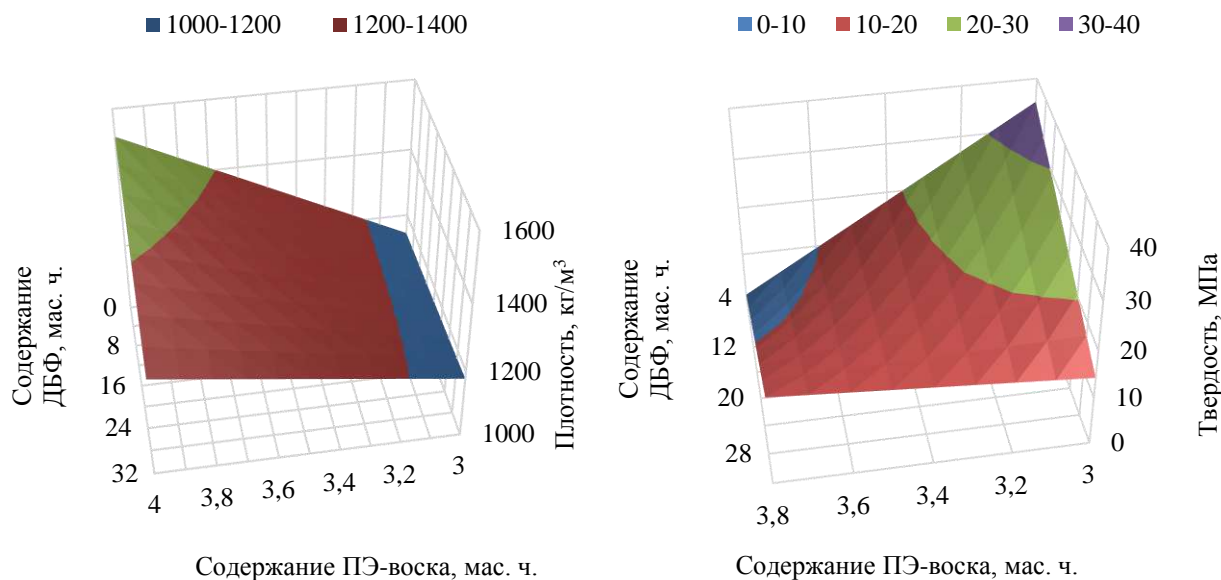


Рисунок 5.20 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска (Z<sub>1</sub>) и содержания ДБФ (Z<sub>2</sub>)

Рисунок 5.21 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска (Z<sub>1</sub>) и содержания ДБФ (Z<sub>2</sub>)

Изменение содержания пластификатора практически не оказывает влияния на величину показателя пластичности образцов ПКМ с отходами кабельной изоляции при низких содержаниях воска в материале. Однако при совместном увеличении содержания рассматриваемых компонентов наблюдается значительный рост показателя пластичности, что также является подтверждением гипотезы о наличии синергетического эффекта при совместном использовании ДБФ и ПВ-200.

Для показателей прочности при изгибе (рис. 5.24), ударной вязкости (рис. 5.25), водопоглощения за сутки (рис. 5.26), и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.27), характерен рост пропорциональный содержанию полиэтиленового воска в материале. При этом из перечисленных показателей только ударная вязкость испытывает значимое влияние содержания ДБФ: величина ударной вязкости возрастает пропорционально содержанию дибутилфталата в композите. Это объясняется снижением межмолекулярного взаимодействия, вызванного действием пластификатора, что в свою очередь,

приводит к снижению жесткости полимерной фазы и повышает способность материала к пластическим деформациям и равномерному распределению нагрузок между матрицей и наполнителем.

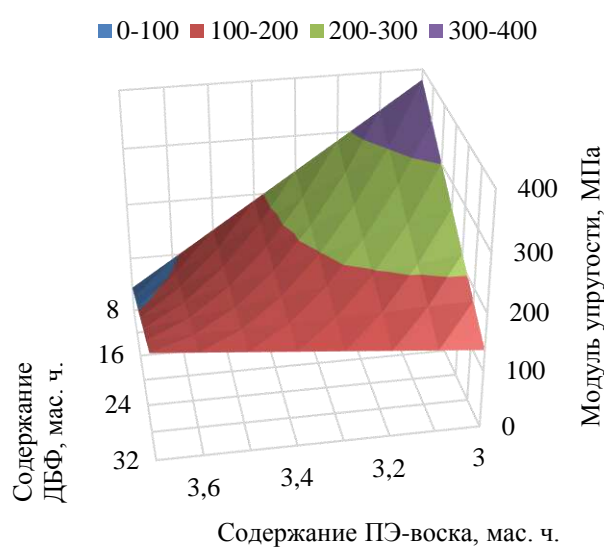


Рисунок 5.22 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

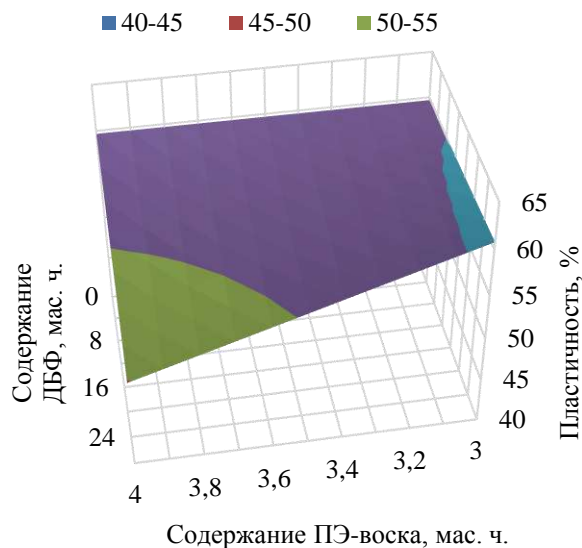


Рисунок 5.23 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_2$ )

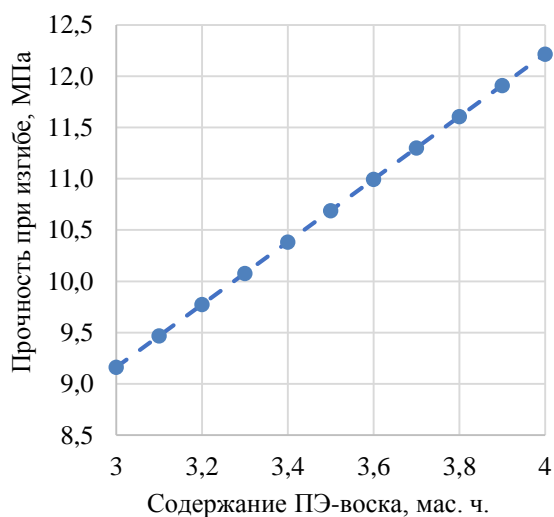


Рисунок 5.24 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и ДБФ ( $Z_2$ )

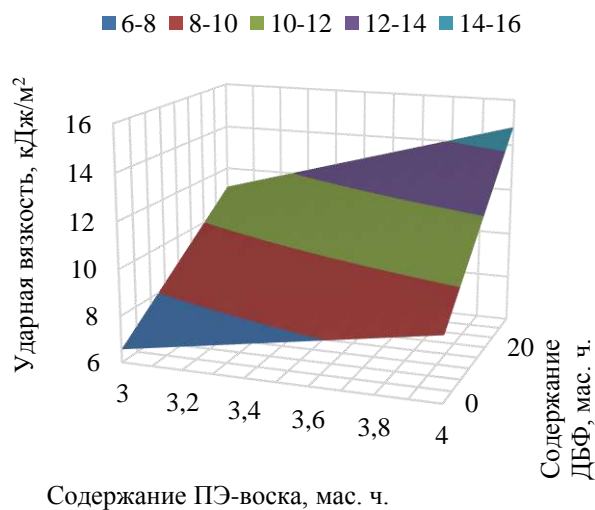


Рисунок 5.25 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ ) и ДБФ ( $Z_2$ )

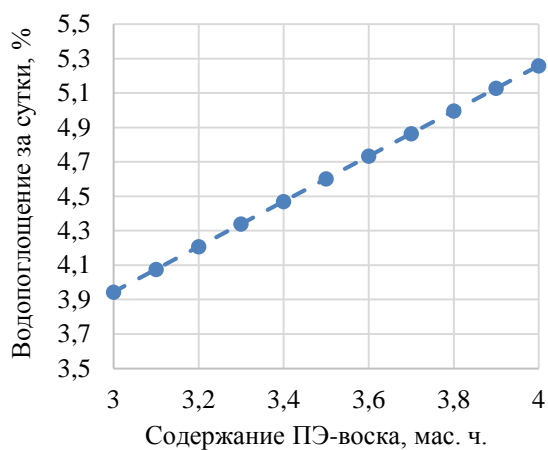


Рисунок 5.26 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ )

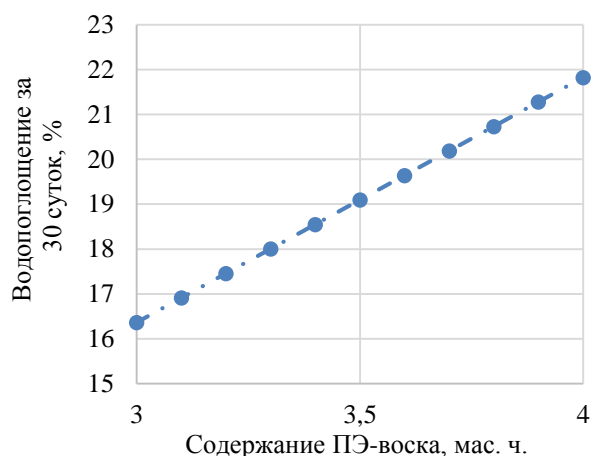


Рисунок 5.27 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания ПЭ-воска ( $Z_1$ )

По показателям большинства физико-механических свойств композиты на основе отходов кабельной изоляции уступают образцам ПКМ на основе первичного ПВХ. Высокое содержание пластификаторов в кабельной изоляции обуславливают низкие значения твердости и жесткости полученных композитов. ПВХ с высоким содержанием пластификаторов значительно легче поддается компаундированию с лигноцеллюлозными наполнителями растительного происхождения, а также легче перерабатывается в изделия.

### 5.3.3 Экокомпозиты с полимерной фазой, полученной смешением первичного поливинилхлорида и отходов эксплуатации потолочных панелей

Для оценки влияния содержания отходов эксплуатации потолочных панелей и содержания пластифицированного ПВХ марки СИ-67 на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.5. Массовое соотношение между пластификатором (дибутилфталатом) и первичным поливинилхлоридом сохранялось постоянным во всех опытах и составляло 1:9.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля

упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

Таблица 5.5 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	Пластифицированный ПВХ	Вторичный ПВХ (отходы эксплуатации потолочных панелей)	Наполнитель	ПЭ-воск
1	99,8	0,0	100,0	3,0
2	74,8	24,9	100,0	3,0
3	49,9	49,9	100,0	3,0
4	24,9	74,8	100,0	3,0
5	0,0	100,0	100,0	3,0

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания первичного пластифицированного поливинилхлорида ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания вторичного поливинилхлорида ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей наполнителя с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 11,94 \cdot Z_1 + 13,33 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 0,72 \cdot Z_1 + 0,44 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,54 \cdot Z_1 + 0,43 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 7,60 \cdot Z_1 + 3,83 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,42 \cdot Z_1 + 0,17 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,036 \cdot Z_1 + 0,042 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,016 \cdot Z_1 + 0,047 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,10 \cdot Z_1 + 0,21 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ ).

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных установлено, что увеличение содержания отходов эксплуатации потолочных панелей, так же как и содержания первичного пластифицированного ПВХ, в составе ПКМ приводит к увеличению всех рассмотренных физико-механических свойств материала. Установлено, что вторичный поливинилхлорид значительно

уступает по своим свойствам первичному поливинилхлориду из-за различных видов деструкции полимера, так или иначе сопровождавших потолочные панели в процессе эксплуатации. Поэтому по интенсивности влияния на показатели плотности (рис. 5.28), твердости по Бринеллю (рис. 5.29), пластичности (рис. 5.30), модуля упругости при сжатии (рис. 5.31), прочности при изгибе (рис. 5.32) и ударной вязкости (рис. 5.33) содержание первичного ПВХкратно превосходит содержание отходов потолочных панелей. Вследствие чего полная замена первичного поливинилхлорида в составе композитов на вторичный не представляется возможной.

В то же время для показателей водопоглощения за сутки (рис. 5.34) и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.35) характерна обратная тенденция: увеличение содержания первичного поливинилхлорида крайне незначительно влияет на водостойкость материала, в то время как рост содержания отходов эксплуатации потолочных панелей в составе ПКМкратно увеличивает водопоглощение. Большая гидрофильность композитов с вторичным ПВХтакже обусловлена процессами деструкции, связанными с эксплуатацией и вторичной переработкой материала и высоким содержанием пластификатора, ослабляющего межмолекулярное взаимодействие между цепями ПВХ, что облегчает проникновение молекул воды в межмолекулярное пространство.

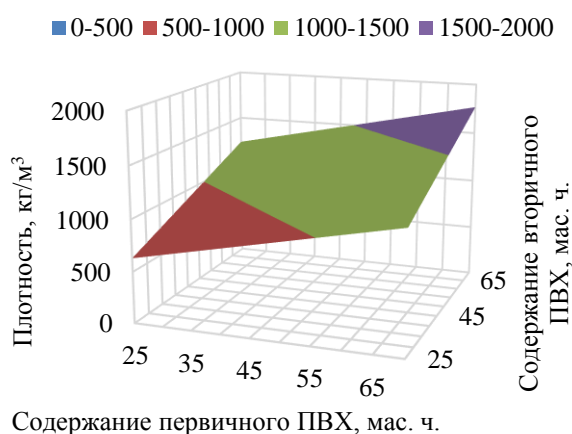


Рисунок 5.28– Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

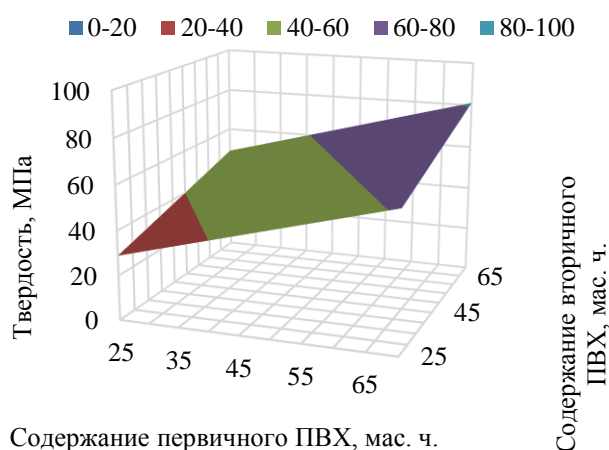


Рисунок 5.29 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )



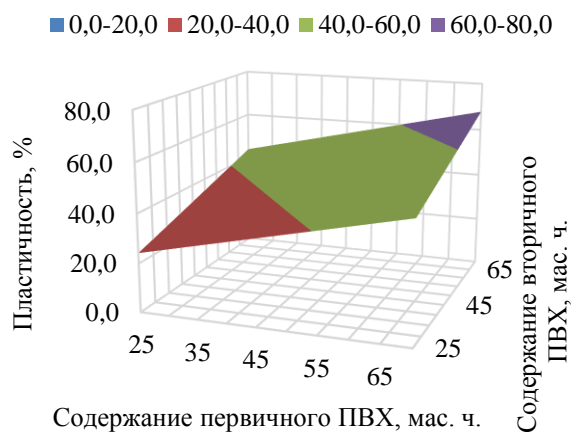


Рисунок 5.30 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

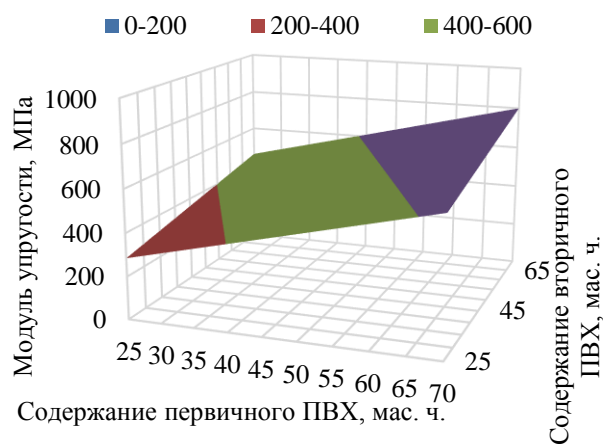


Рисунок 5.31 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

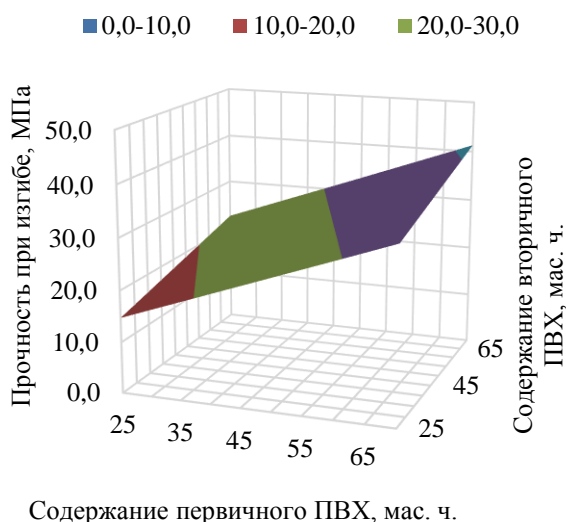


Рисунок 5.32 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

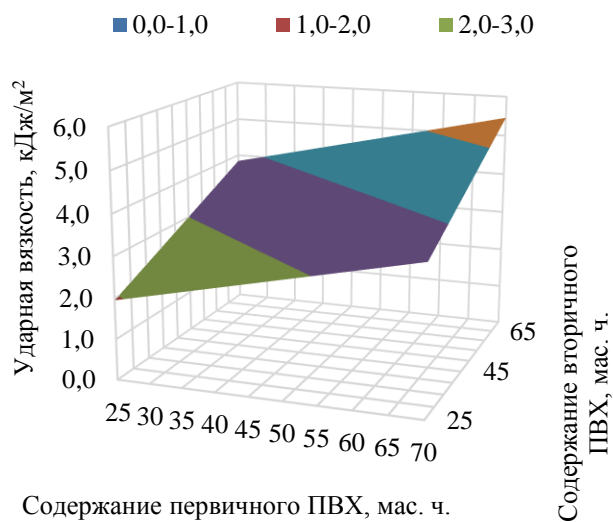


Рисунок 5.33 – Зависимость и ударной вязкости образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

Использование отходов эксплуатации потолочных панелей в качестве частичной замены поливинилхлорида при получении ПКМ с использованием древесной муки в качестве наполнителя в целом негативно сказывается на физико-механические свойства композита. По сравнению с композитами с полимерной фазой первичного ПВХ снижаются такие важнейшие эксплуатационные характеристики, как твердость, жесткость, прочность при изгибе, повышается водопоглощение.

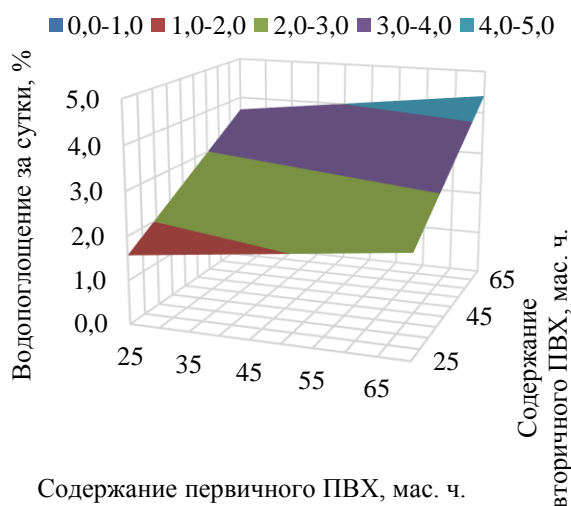


Рисунок 5.34 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

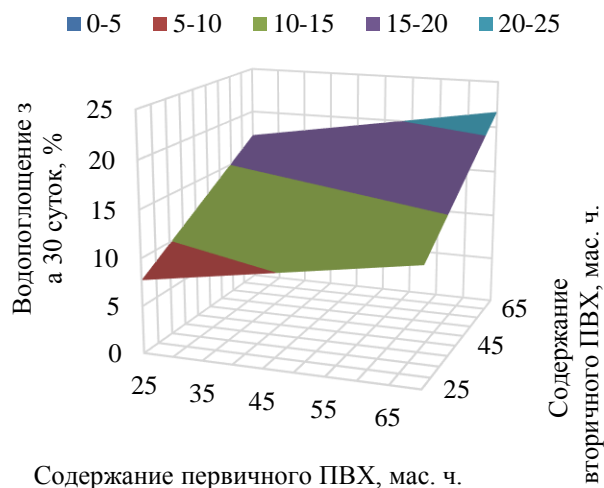


Рисунок 5.35 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

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.

Использование в производстве композиционных материалов ранее подвергнувшегося пластификации вторичного ПВХ позволяет уменьшить расход пластификатора для первичного поливинилхлорида. В отличие от материалов с полимерными матрицами, полностью состоящими из вторичного ПВХ, рассмотренные композиты могут быть использованы в качестве сырья для производства профильно-погонажных изделий.

#### 5.3.4 Экокомпозиты с полимерной фазой, полученной смешением первичного поливинилхлорида и отходов эксплуатации кабельной изоляции

Для оценки влияния содержания отходов эксплуатации кабельной изоляции и содержания пластифицированного ПВХ марки СИ-67

на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.6. Массовое соотношение между пластификатором (дибутилфталатом) и первичным поливинилхлоридом сохранялось постоянным во всех опытах и составляло 1:9.

Таблица 5.6 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	Пластифицированный ПВХ	Вторичный ПВХ (отходы эксплуатации кабельной изоляции)	Наполнитель	ПЭ-воск
1	99,8	0,0	100,0	3,0
2	74,8	24,9	100,0	3,0
3	49,9	49,9	100,0	3,0
4	24,9	74,8	100,0	3,0
5	0,0	100,0	100,0	3,0

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания первичного пластифицированного поливинилхлорида ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания вторичного поливинилхлорида ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей наполнителя с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 11,94 \cdot Z_1 + 13,33 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 0,72 \cdot Z_1 + 0,44 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,54 \cdot Z_1 + 0,43 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 7,60 \cdot Z_1 + 3,83 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,42 \cdot Z_1 + 0,17 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,036 \cdot Z_1 + 0,042 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,016 \cdot Z_1 + 0,047 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,10 \cdot Z_1 + 0,21 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ ).

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. Увеличение содержания отходов эксплуатации кабельной изоляции, так же как и содержания первичного пластифицированного поливинилхлорида приводит к увеличению всех физико-механических свойств материала. По интенсивности влияния на показатель твердости по Бринеллю (рис. 5.36), пластичности (рис. 5.37), модуля упругости при сжатии (рис. 5.38) содержание первичного ПВХ кратно превосходит содержание отходов эксплуатации кабельной изоляции. Влияние содержания компонентов полимерной фазы на плотность ПКМ (рис. 5.39) практически одинаково.

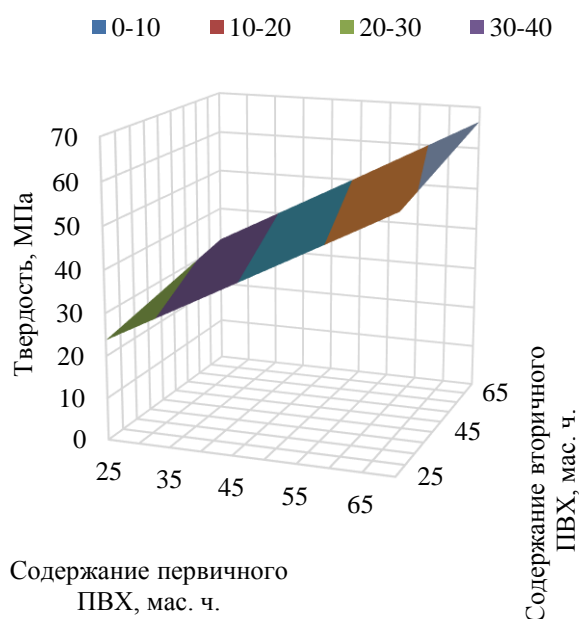


Рисунок 5.36 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации кабельной изоляции ( $Z_2$ )

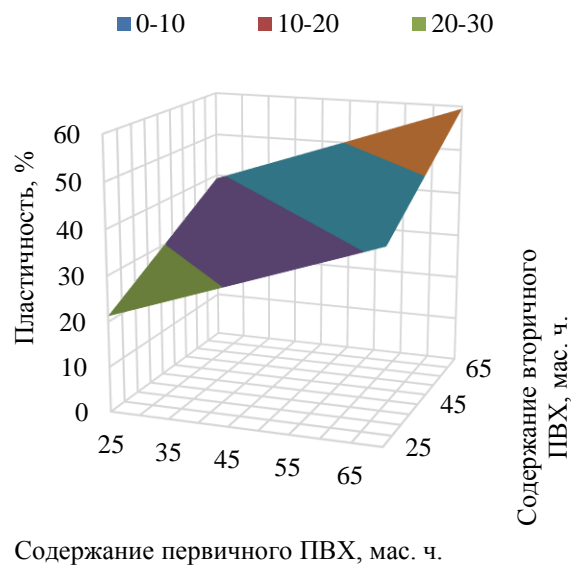


Рисунок 5.37 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации кабельной изоляции ( $Z_2$ )

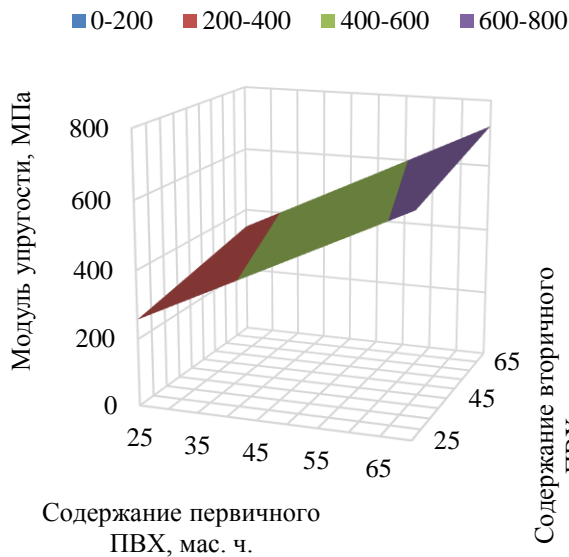


Рисунок 5.38 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации кабельной изоляции ( $Z_2$ )

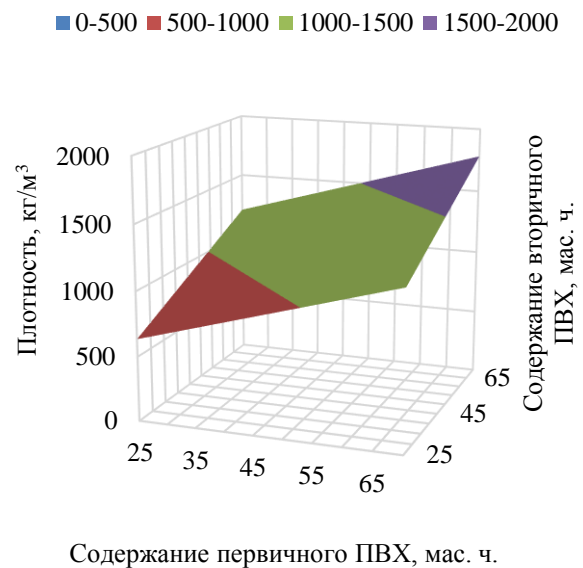


Рисунок 5.39 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации кабельной изоляции ( $Z_2$ )

Для показателей ударной вязкости (рис. 5.40) водопоглощения за сутки (рис. 5.41) и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.421) характерна тенденция резкого увеличения показателя при росте содержания отходов эксплуатации кабельной изоляции при незначительном влиянии изменения содержания первичного ПВХ.

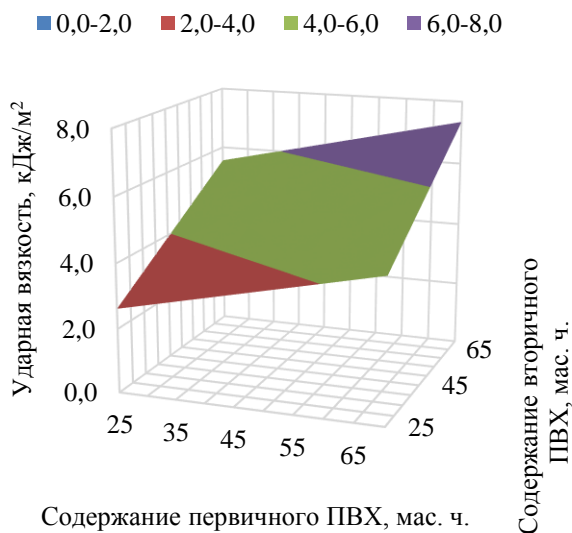


Рисунок 5.40 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации кабельной изоляции ( $Z_2$ )

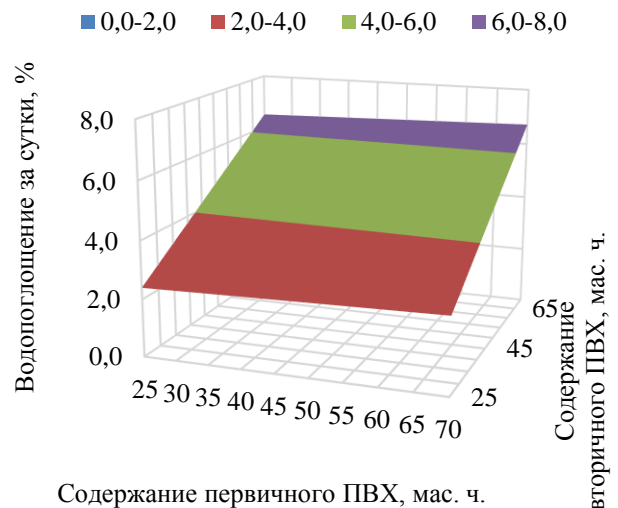


Рисунок 5.41 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации кабельной изоляции ( $Z_2$ )

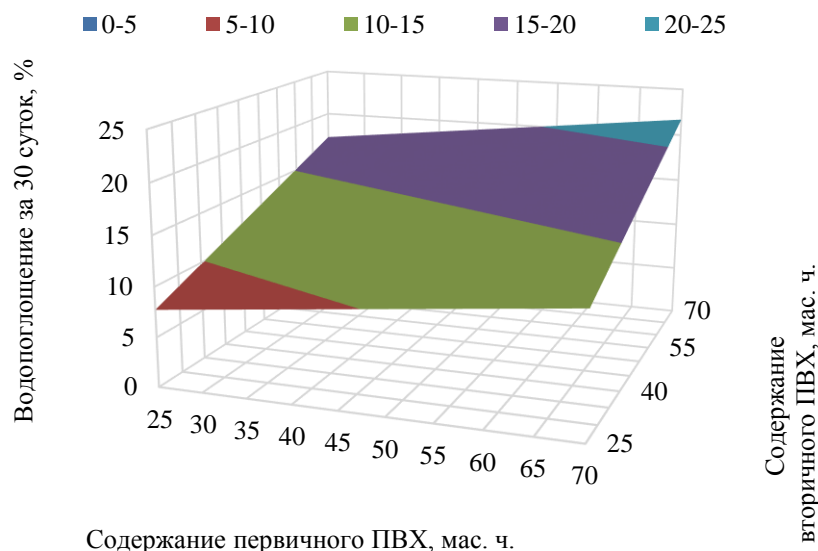


Рисунок 5.42 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания пластифицированного первичного ПВХ ( $Z_1$ ) и отходов эксплуатации потолочных панелей ( $Z_2$ )

Использование отходов эксплуатации кабельной изоляции в качестве частичной замены поливинилхлорида при получении ПКМ с использованием древесной муки в качестве наполнителя приводит к снижению показателей твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, пластичности и прочности при изгибе, пропорциональному содержанию вторичного ПВХ в матрице ПКМ.

В то же время наблюдается рост показателя числа упругости материала, а также водопоглощения за 24 часа и 30 суток выдержки. Для показателей плотности и ударной вязкости образцов композитов с добавками отходов эксплуатации кабельной изоляции характерны нелинейные зависимости от содержания вторичного ПВХ в образце. Минимумы этих свойств наблюдаются в области содержания 20 мас. % вторичного ПВХ. При его дальнейшем увеличении наблюдается резкий рост плотности и ударной прочности материала.

Влияние добавок отходов эксплуатации кабельной изоляции к первичному ПВХ в составе полимерной матрицы ПКМ подобно влиянию добавок отходов эксплуатации потолочных панелей: по сравнению с композитами с полимерной фазой первичного ПВХ материал становится более мягким, упругим, ударопрочным и поглощает большее количество воды. В то же время композиты, полученные

на основе отходов потолочных панелей и первичного ПВХ, существенно превосходят аналоги с отходами кабельной изоляции и первичным ПВХ, по показателям твердости, жесткости и прочности при изгибе. Такое различие в механических свойствах объясняется свойствами исходных марок ПВХ использованных для производства кабелей и потолочных панелей, а также повышенным расходом пластификаторов для придания гибкости и эластичности кабельной изоляции.

На основании полученных экспериментальных данных предлагается использование отходов эксплуатации кабельной изоляции в качестве добавки к первичному ПВХ, не превышающей 100 мас. ч. на 100 мас. ч. первичного поливинилхлорида. При увеличении содержания отходов эксплуатации кабельной промышленности рекомендуется использование минеральных наполнителей, способных повысить жесткость и твердость материала.

#### **5.4 Древесно-минеральные полимерные композиты с полимерной фазой поливинилхлорида**

Для оценки влияния содержания древесной муки (ДМ) марки 180 и содержания пудры оксида кремния (ПОК) на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Состав исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	ПВХ	Лубрикант	ДМ-180	ПОК
1	100,0	6,2	100,0	0,0
2	100,0	6,2	61,9	38,1
3	100,0	6,2	38,1	61,9
4	100,0	6,2	0,0	100,0

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости и водопоглощения за сутки.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_1$ ) содержания древесной муки марки 180 ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 12,98 \cdot Z_1 + 15,07 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 1,14 \cdot Z_1 + 1,73 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 14,29 \cdot Z_1 + 23,21 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,44 \cdot Z_1 + 0,18 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>, ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,05 \cdot Z_1 + 0,03 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,008 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,92$ ).

Увеличение содержания древесного и минерального наполнителя приводит к росту показателей плотности (рис. 5.43), твердости по Бринеллю (рис. 5.44), модуля упругости при сжатии (рис. 5.45), прочности при изгибе (рис. 5.46) и ударной вязкости (рис. 5.47). Рост плотности материала при одновременном увеличении содержания обоих типов наполнителей свидетельствует о хорошей совместимости с полимерной фазой ПВХ.

Содержание пудры оксида кремния (характеризующегося относительно высокими твердостью и жесткостью) в материале оказывает значительно большее влияние на показатели твердости и жесткости, по сравнению с содержанием древесной муки.

При полной замене древесной муки в составе композита на пудру оксида кремния (опыт №4) твердость композита возрастает до 182 МПа, а модуль упругости при сжатии до 2452 МПа.



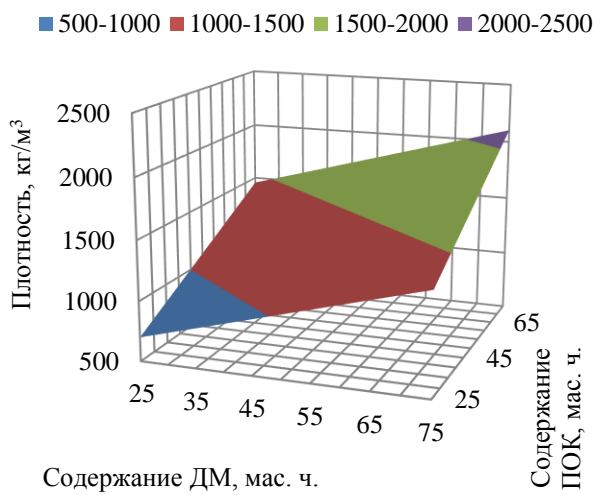


Рисунок 5.43 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ )

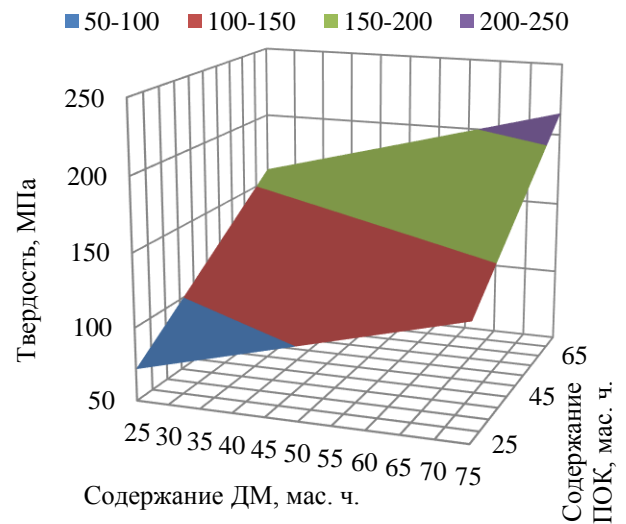


Рисунок 5.44 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ )

Увеличение показателей твердости и жесткости обыкновенно является основной целью создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и объясняется распределением нагрузок между матрицей и частицами минеральных наполнителей, более жестких по сравнению с наполнителями растительного происхождения.

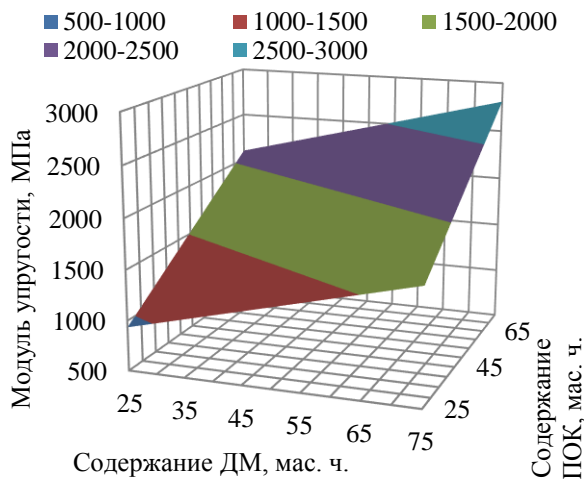


Рисунок 5.45 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ )

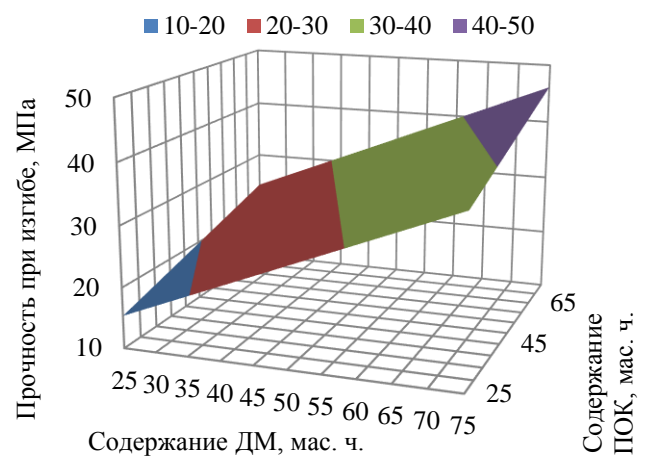


Рисунок 5.46 – Зависимость прочности при изгибе ( $\sigma$ ) образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ )

Более выражено влияние древесного наполнителя для показателей прочности при изгибе и ударной вязкости. Низкая эффективность минеральных наполнителей

обусловлена преимущественно различиями в форме их частиц: волокнистые частицы наполнителей растительного происхождения обеспечивают лучшее распределение изгибающих и ударных нагрузок, по сравнению с частицами оксида кремния с формой, близкой к сферической.

Замена древесной муки на пудру оксида кремния в составе древесно-полимерного композита позволяет значительно повысить его водостойкость. Снижение водопоглощения за сутки экспонирования в воде объясняется относительно низкой гидрофильностью оксида кремния, повышением плотности минералонаполненных композитов по сравнению с образцами, содержащими только наполнители растительного происхождения, а также однородным распределением П ОК в полимерной матрице, приводящему к снижению количества внутренних полостей и лакун в составе композиционного материала.

В результате проведенных испытаний установлено, что содержание пудры оксида кремния, вследствие ее низкой гидрофильности по сравнению с древесной мукой и поливинилхлоридом, не оказывает значимого влияния на показатели водопоглощения за сутки (рис. 5.48).

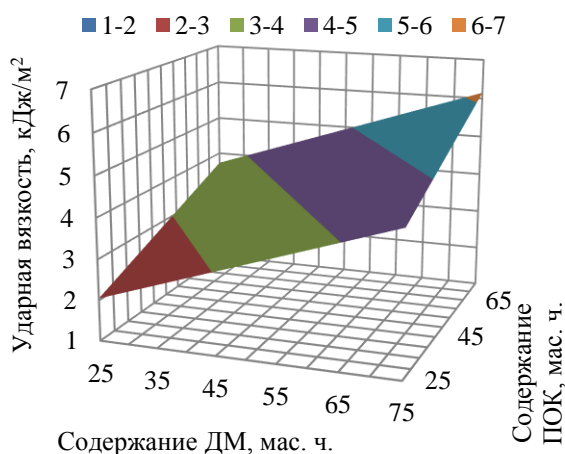


Рисунок 5.47 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ )

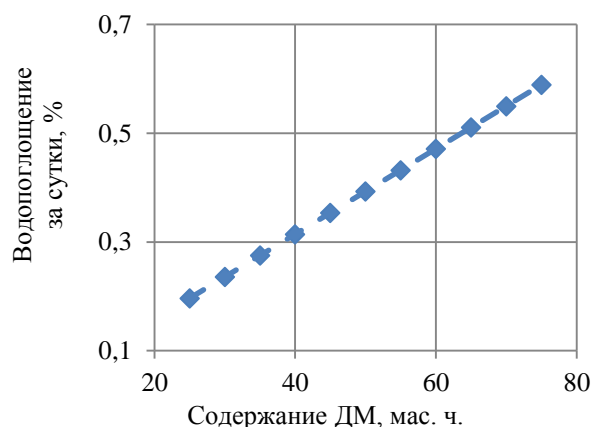


Рисунок 5.48 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания древесной муки ( $Z_1$ ) и содержания пудры оксида кремния ( $Z_2$ )

Пудра оксида кремния хорошо распределяется по всему объему древесно-полимерного композиционного материала, что подтверждается структурой сколов образцов полученных композитов (рис. 5.49).

Структура, сколов композитов, содержащих пудру оксида кремния более однородна по сравнению образцами, содержащими большее количество древесной муки. С увеличением содержания ПОК однородность структуры материала также увеличивается. Более равномерному распределению минерального наполнителя в полимерной матрице по сравнению с наполнителями растительного происхождения способствует его высокая плотность ( $2,2 \text{ кг/см}^3$ ), фактор формы близкий к единице, а также высокая полярность оксида кремния, обеспечивающая хорошее межмолекулярное взаимодействие с полимерной матрицей (ПВХ).

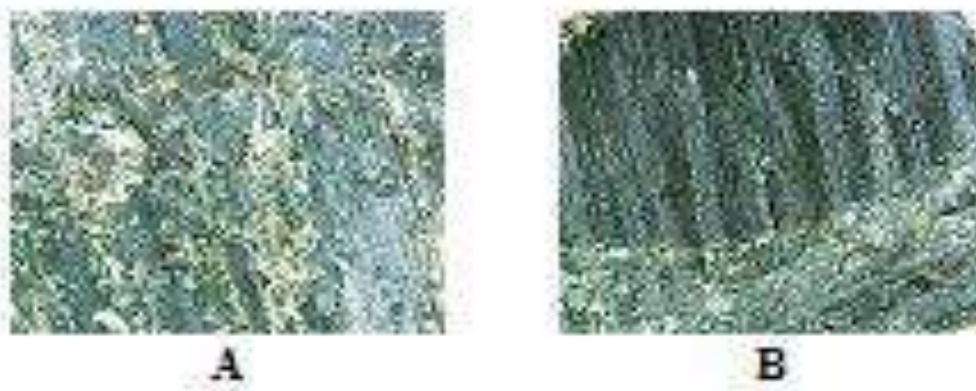


Рисунок 5.49 – Фотографии сколов образцов ПКМ с пудрой оксида кремния при увеличении 60х: а – опыт №2; б – опыт № 3

Исходя из полученных данных, представляется нецелесообразной полная замена древесной муки на ПОК. Оптимальными физико-механическими свойствами будут обладать образцы композитов, содержащие в качестве наполнителя смесь наполнителей растительного и минерального происхождения. Точный состав древесно-минерального наполнителя предлагается определять, исходя из конкретного назначения материала. Целесообразным представляется применение ПОК в качестве модификатора твердости и жесткости для композитов с полимерной фазой вторичного ПВХ.

## 5.5 Композиты с полимерной фазой поливинилхлорида, крафт-лигнином и микроцеллюлозой

Для оценки влияния содержания в составе лигноцеллюлозного наполнителя лигнина и целлюлозы на свойства ПКМ на основе поливинилхлорида, был предпринят эксперимент, в котором в качестве наполнителей использовался крафт-лигнин и микрокристаллическая целлюлоза. Рецептуры композитов с крафт-лигнином и микроцеллюлозой показаны в таблице 5.8.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток, температуры размягчения по Вика и потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток.

Таблица 5.8 - Рецептуры композитов с крафт-лигнином и микроцеллюлозой

№	Содержание компонента, мас. ч				
	Поливинил-хлорид	Полиэтиленовый воск	Дибутилфталат (ДБФ)	Крафт-лигнин (КЛ)	Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)
1	100,0	3,7	19,8	0,0	123,5
2	100,0	3,7	19,8	24,7	98,8
3	100,0	3,7	19,8	49,4	74,1
4	100,0	3,7	19,8	74,1	49,4
5	100,0	3,7	19,8	98,8	24,7
6	100,0	3,7	19,8	123,5	0,0
7	100,0	1,7	8,8	0,0	0,0

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания микрокристаллической целлюлозы ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 0,084 \cdot Z_1^2 + 0,095 \cdot Z_2^2 + 0,164 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 0,005 \cdot Z_1^2 + 0,006 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,94$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,002 \cdot Z_1^2 + 0,007 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,92$ );

- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,07 \cdot Z_1^2 + 0,07 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,94$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,002 \cdot Z_2^2 + 0,0035 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,91$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,0001 \cdot Z_1^2 + 0,0002 \cdot Z_2^2 + 0,0003 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,00014 \cdot Z_1^2 + 0,00008 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,92$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,0005 \cdot Z_1^2 + 0,0005 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- температура размягчения по Вика, °С ( $Y_9$ ):  $Y_9 = 0,005 \cdot Z_1^2 + 0,006 \cdot Z_2^2 + 0,014 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- Потеря массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 сут., мас. % ( $Y_{10}$ ):  $Y_{10} = 4,13 + 0,001 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,81$ ).

С увеличением содержания наполнителей в образцах наблюдается увеличение показателей всех физико-механических свойств композитов. Рост плотности (рис. 5.50) объясняется большими собственными плотностями лигнина и целлюлозы по сравнению с пластифицированным ПВХ (1343 кг/м<sup>3</sup>).

Интенсивность влияния содержания крафт-лигнина и содержания микроцеллюлозы на показатели плотности, твердости (рис. 5.51), пластичности (рис. 5.52), модуля упругости при сжатии (рис. 5.53) и температуру размягчения по Вика (рис. 5.54) находится на сопоставимом уровне. В то же время влияние содержания крафт-лигнина в композите более выражено для показателей пластичности, водопоглощения за сутки (рис. 5.55) и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.56).

Влияние крафт-лигнина на прочность при изгибе (рис. 5.57) и ударную вязкости (рис. 5.58) выражено слабо, тогда как увеличение доли МКЦ в составе композита позволяет значительно повысить эти показатели. Улучшение некоторых физико-механических свойств композитов с наполнителями, содержащими микро-

кристаллическую целлюлозу, возможно, связано с ее морфологическими особенностями, обусловленными одноосной ориентацией элементарных звеньев макромолекул целлюлозы. Свой вклад в это улучшение вероятно вкладывают и размеры частиц МЦ, обуславливая равномерное распределение наполнителя в полимерной фазе поливинилхлорида.

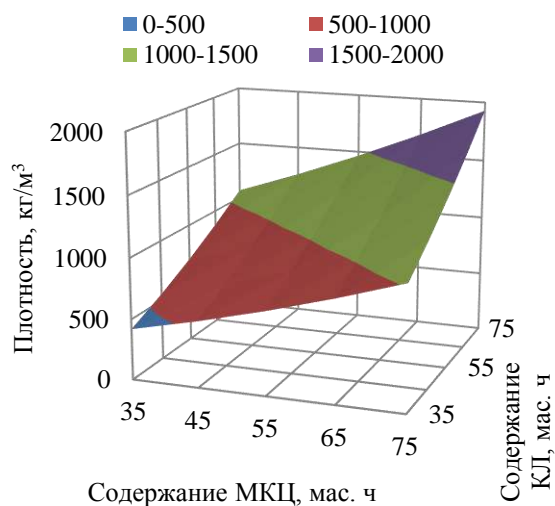


Рисунок 5.50 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

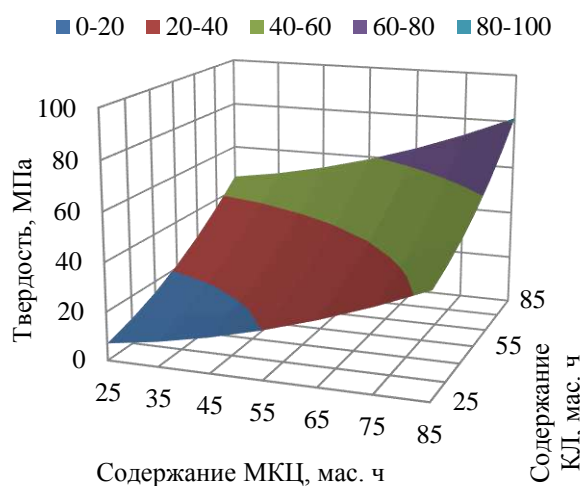


Рисунок 5.51 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

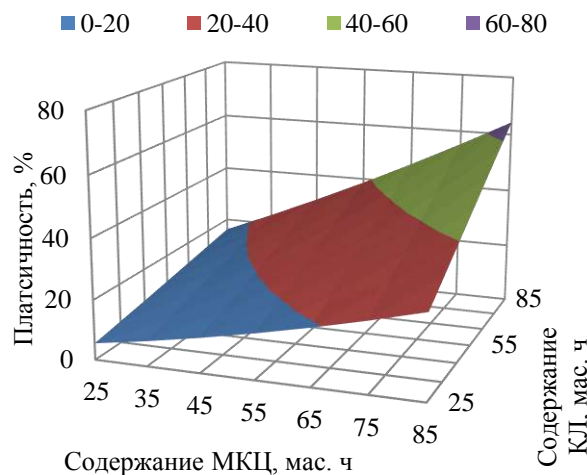


Рисунок 5.52 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

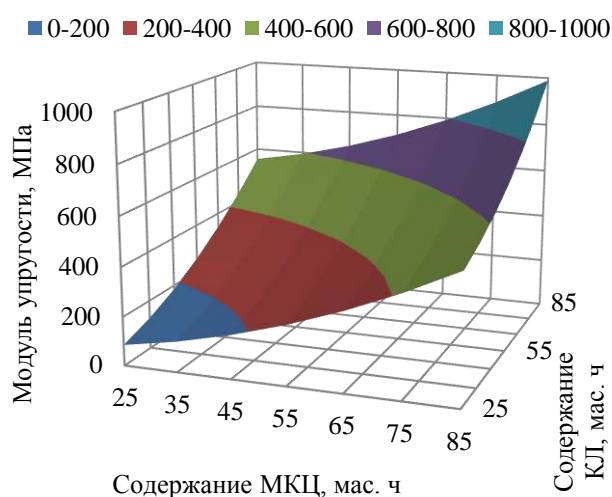


Рисунок 5.53 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

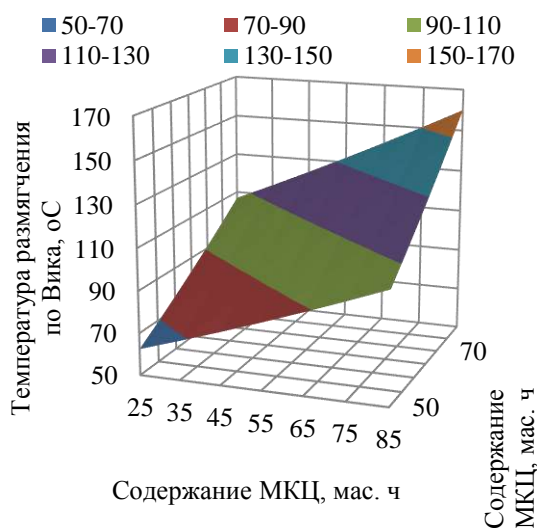


Рисунок 5.54 – Зависимость температуры размягчения по Вика образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

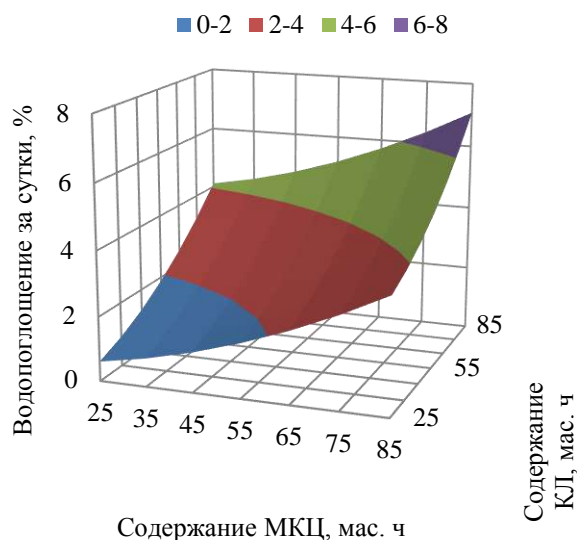


Рисунок 5.55 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

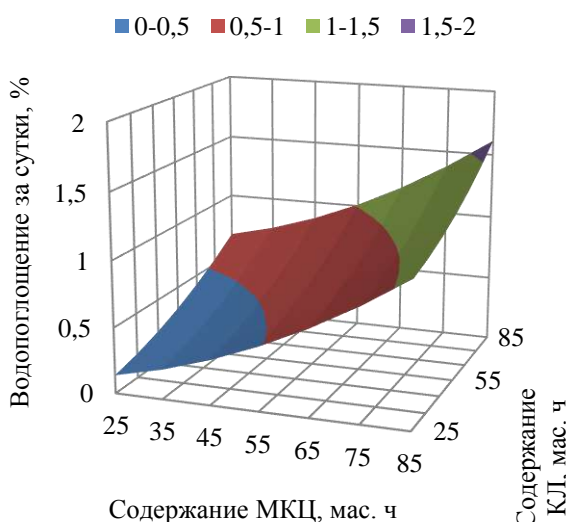


Рисунок 5.56 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

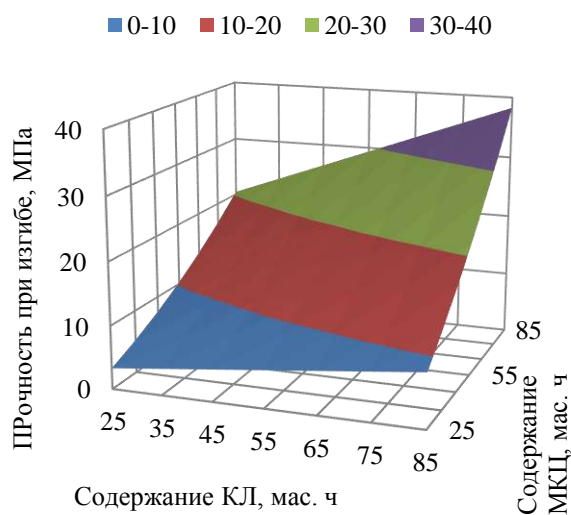


Рисунок 5.57 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

Содержание крафт-лигнина в составе ПКМ не оказывает значимого влияния на показатель потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток (рис. 5.59). В то время как увеличение содержания микроцеллюлозы позволяет значительно ускорить процесс биоразложения композиционного материала. Биодegradация композита подтверждается микрофотографиями поверхности образцов (рис. 5.60).

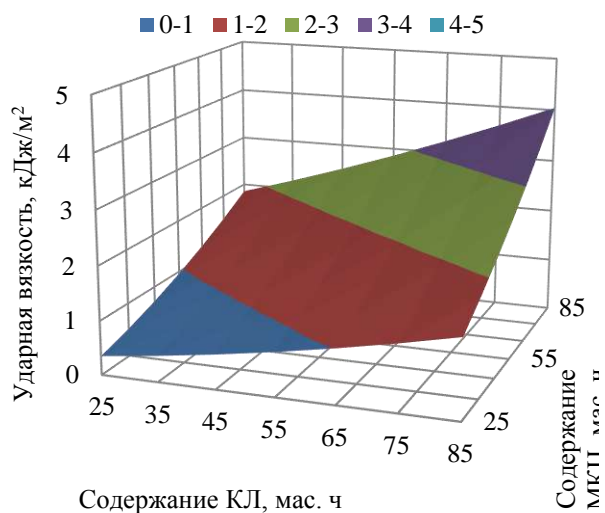


Рисунок 5.58 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

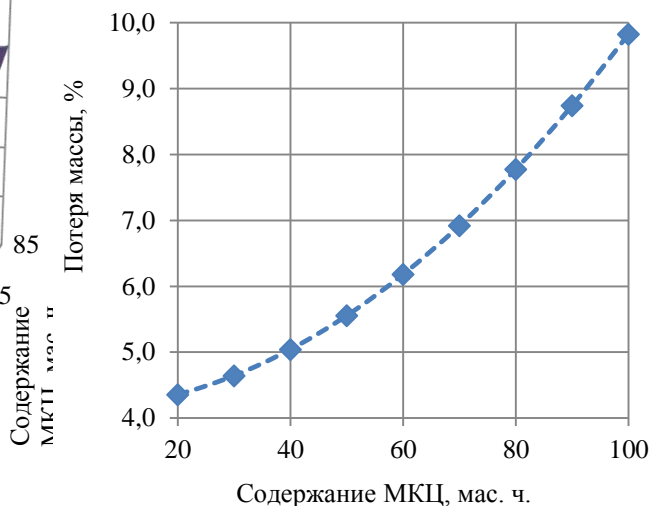


Рисунок 5.59 – Зависимость потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток образцов ПКМ от содержания крафт-лигнина ( $Z_1$ ) и содержания микроцеллюлозы ( $Z_2$ )

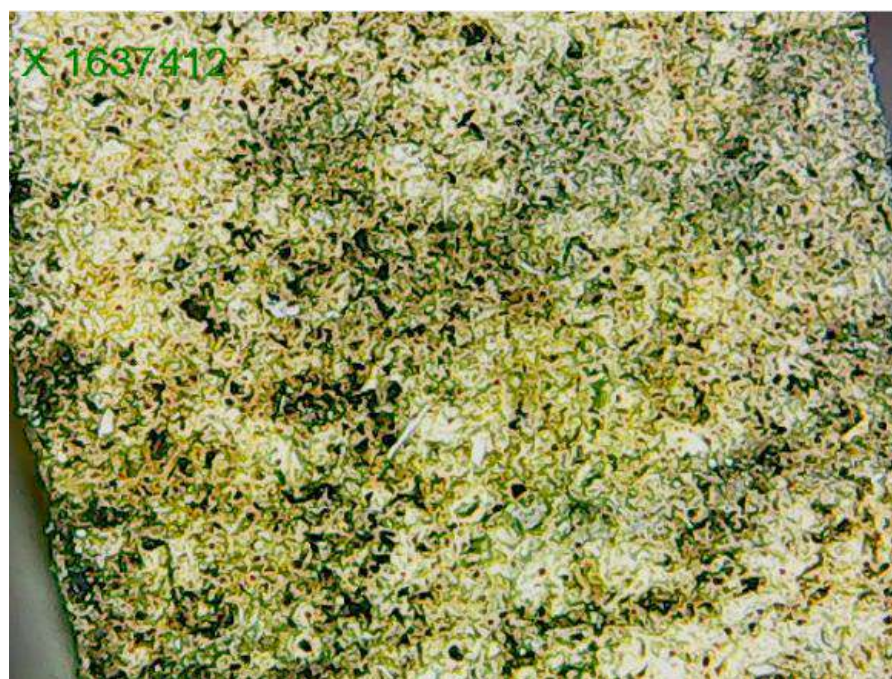


Рисунок 5.60 – Микрофотография при увеличении 60х поверхности среза образца композита с содержанием МЦ в наполнителе 123,5 мас. ч.

Очевидно, что изменение содержания лигнина в наполнителе, несмотря на его бактерицидные свойства, практически не оказывает влияние 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 микрокристаллической целлюлозы. Введение в состав наполнителей микрокристаллической целлюлозы приводит к существенному улучшению и некоторых физико-механических свойств композитов с полимерной фазой ПВХ.

## 5.6 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида

### и лигноцеллюлозными отходами лесного комплекса и сельского хозяйства

Для оценки влияния содержания химического состава лигноцеллюлозных наполнителей на основные физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе поливинилхлорида была получена серия образцов композитов с различными наполнителями растительного происхождения. Рецептуры этих композитов представлены в таблице 5.9, содержание в них лигнина и целлюлозы – в таблице 5.10.

Таблица 5.9 – Рецептуры исследованных композитов

№	Наполнитель	Содержание компонента, %			
		ПВХ	Наполнитель	ПЭ-воск	Пластификатор
1	Древесная мука ДМ-300	44,8	44,8	1,3	9
2	Мука шелухи овса марки 180	44,8	44,8	1,3	9
3	Шлифовальная пыль фанеры (береза)	44,8	44,8	1,3	9
4	Шлифовальная пыль ДСтП (хвойная)	44,8	44,8	1,3	9
5	Опил бука	44,8	44,8	1,3	9
6	Костра конопли	44,8	44,8	1,3	9

Таблица 5.10 – Содержание лигнина и целлюлозы в наполнителях

№	Наполнитель	Содержание компонента, мас. %	
		Целлюлоза	Лигнин
1	Древесная мука ДМ-300	44,8	25,5
2	Мука шелухи овса марки 180	28,2	20,2
3	Шлифовальная пыль (береза)	41,6	18,3
4	Шлифовальная пыль (хвойная)	38,6	23,2
5	Опил бука	44,2	23,3
6	Костра конопли	37,2	16,9

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, числа упругости, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, водопоглощения за сутки и за 30 суток и потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания целлюлозы в наполнителе ( $Z_1$ , мас. %) и содержания лигнина в наполнителе ( $Z_2$ , мас. %) с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 46,83 \cdot Z_1 - 0,63 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 2,35 \cdot Z_1 - 0,7 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- число упругости, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = -165,83 + 11,7 \cdot Z_1 - 0,15 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,92$ );
- пластичность, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 265,86 - 11,67 \cdot Z_1 + 0,14 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,92$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 28,46 \cdot Z_1 - 13,42 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 223,35 + 15,22 \cdot Z_1 - 42,58 \cdot Z_2 - 0,53 \cdot Z_1^2 + 1,12 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,003 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,93$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,04 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,90$ );
- потеря массы после выдержке в активированном грунте в течение 120 суток, мас. % ( $Y_9$ ):  $Y_9 = 32,5 - 0,01 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,87$ ).

Установлено что плотность ПКМ увеличивается пропорционально содержанию целлюлозы в наполнителе (рис. 5.61). При увеличении содержания лигнина в наполнителе плотность незначительно падает.

В соответствии с полученными экспериментально-статистическими моделями увеличение доли целлюлозы в наполнителе также приводит к росту показателей твердости по Бринеллю (рис. 5.62) и модуля упругости при сжатии (рис. 5.63).

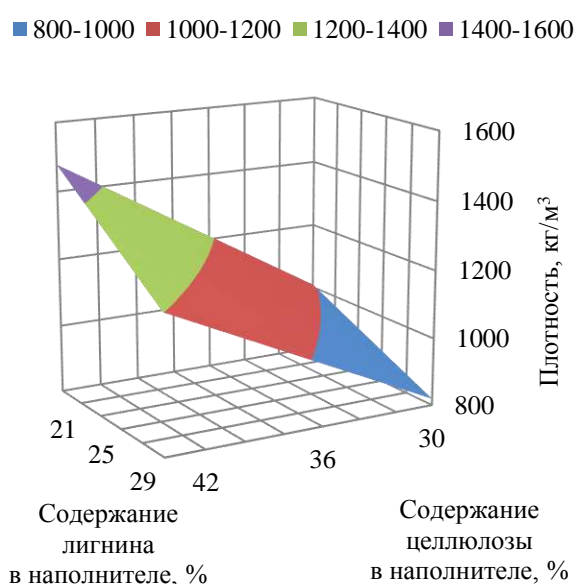


Рисунок 5.61 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания целлюлозы ( $Z_1$ ) и лигнина ( $Z_2$ ) в наполнителе

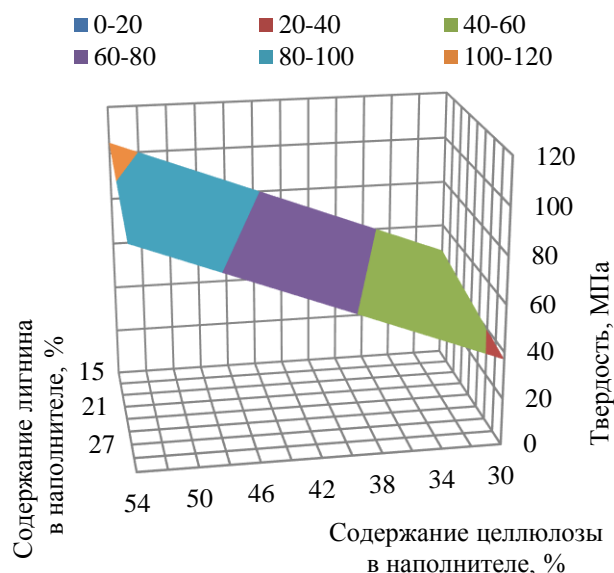


Рисунок 5.62 – Зависимость твердости по Бринеллю от содержания целлюлозы ( $Z_1$ ) и лигнина ( $Z_2$ ) в наполнителе

Установлено, что содержание лигнина в составе наполнителя не оказывает значимого влияния на показатели пластичности и числа упругости. Пластичность (рис. 5.64) изученных композитов снижается с увеличением содержания целлюлозы в наполнителе, но после достижения 40 мас. % начинает снижаться. Для показателя числа упругости характерна обратная тенденция (рис. 5.65).

Показатель прочности при изгибе (рис. 5.66) образцов ПКМ с лигноцеллюлозными отходами увеличивался пропорционально содержанию целлюлозы в наполнителе при низком содержании лигнина, и уменьшался при одновременном увеличении содержания лигнина и целлюлозы в наполнителе. Подобные тенденции характеризует низкую адгезию лигнина к целлюлозе, наблюдаемую при разрушении изначальной структуры лигноцеллюлозного наполнителя вследствие механических процессов создания композита.

Улучшение механических свойств композитов с наполнителями, содержащими большое количество целлюлозы обуславливается как собственными механическими свойствами целлюлозы, так и ее способностью к однородному распределению в полимерной матрице ПВХ.

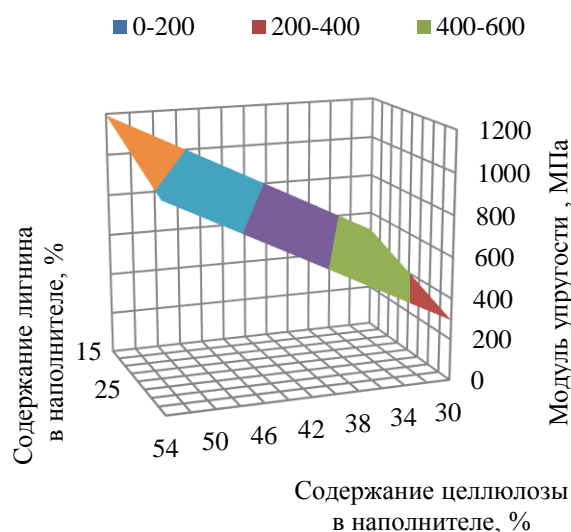


Рисунок 5.63 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов от содержания целлюлозы ( $Z_1$ ) и содержания лигнина ( $Z_2$ ) в наполнителе

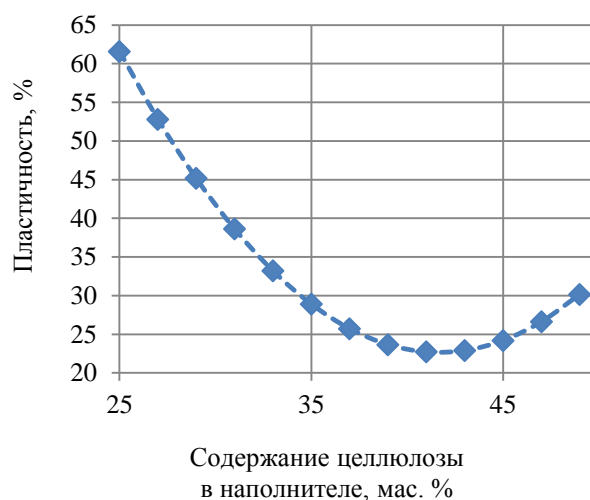


Рисунок 5.64 – Зависимость пластичности от содержания целлюлозы ( $Z_1$ ) в наполнителе

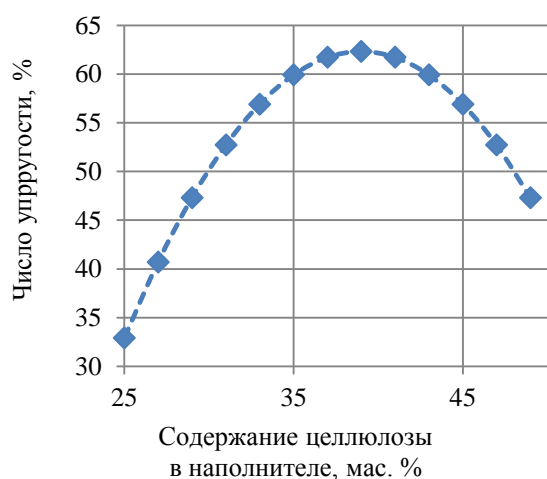


Рисунок 5.65 – Зависимость числа упругости от содержания целлюлозы ( $Z_1$ ) в наполнителе

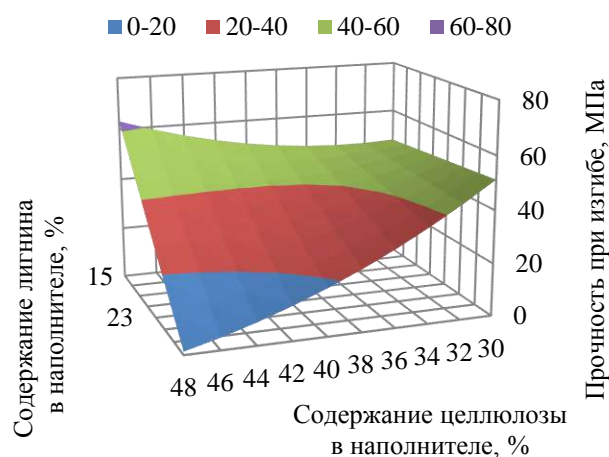


Рисунок 5.66 – Зависимость прочности при изгибе образцов от содержания целлюлозы ( $Z_1$ ) и содержания лигнина ( $Z_2$ ) в наполнителе

Установлено, что содержание лигнина в наполнителе не оказывает значимого влияния на показатель потери массы после выдержке в активированном грунте в течение 120 суток (рис. 5.67). В то же время увеличение содержания целлюлозы в наполнителе негативно сказывается на способности материала к биоразложению. Данная зависимость противоречит зависимости найденной, для композитов с полимерной фазой ПВХ и наполнителями, полученными смешением крафт-лигнина и микроцеллюлозы.

Наилучшими показателями физико-механических свойств среди полученных композитов обладают образцы, полученные с использованием в качестве наполнителей древесной муки марки 300, шлифовальной пыли ДСтП хвойных пород и костры конопли технической. Наименьшие значения физико-механических свойств демонстрируют образцы ПКМ с мукой шелухи овса, для которой характерно относительно низкое содержание целлюлозы (28,2 мас. %).

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 биодеградацию ПКМ с лигноцеллюлозными наполнителями более значителен по сравнению с лигнином и целлюлозой. Поэтому увеличение содержания целлюлозы в наполнителе, одновременно приводящее к снижению содержания гемицеллюлоз, приводит к падению показателя потери массы после выдержки в грунте. Высоким содержанием гемицеллюлоз и экстрактивных веществ объясняется высокая скорость биодеградации ПКМ с наполнителями недревесного происхождения, в частности мукой шелухи овса и измельченным сеном луговых трав.

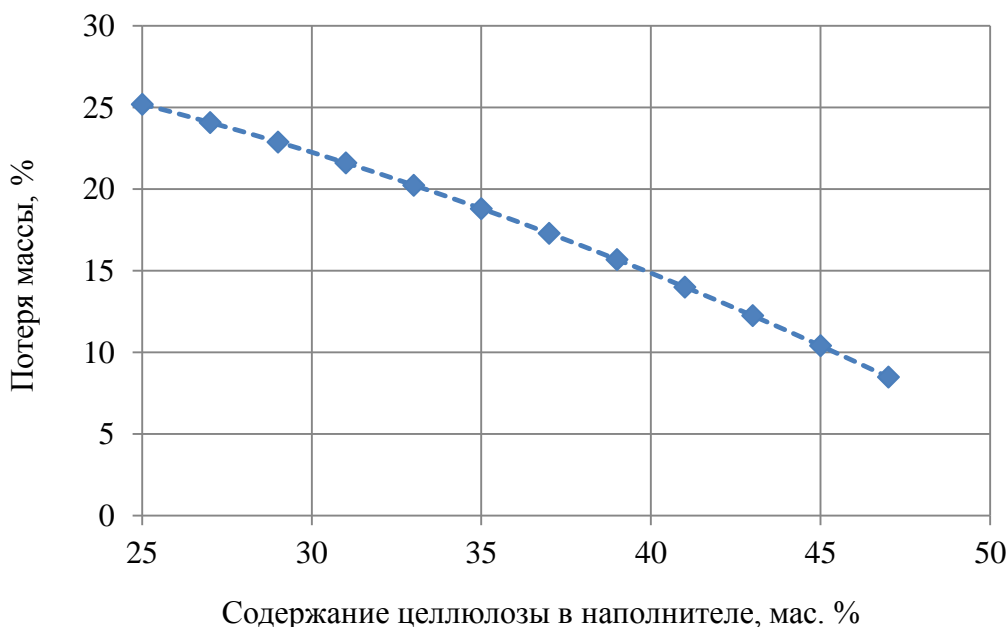


Рисунок 5.67 – Зависимость показателя потери массы после выдержке в активированном грунте в течение 120 суток от содержания целлюлозы ( $Z_i$ ) в наполнителе

Найденные закономерности влияния компонентного состава лигноцеллюлозных наполнителей на ключевые физико-механические свойства ПКМ на их основе могут являться теоретической базой для подбора наполнителя ПКМ для конкретной области применения.

### **5.7 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и фитомассой опавших листьев**

Для оценки влияния содержания фитомассы опавших листьев, полиэтиленового воска марки ПВ-200 и дибутилфталата (пластификатора) на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.11.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости и водопоглощения за сутки.

Таблица 5.11 – Рецептуры полученных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.			
	ПВХ СИ-67	Фитомасса опавших листьев	ПВ-200	Пластификатор
1	100	0,0	1,6	5,3
2	100	27,2	2,0	6,8
3	100	47,2	2,4	7,9
4	100	74,8	2,8	9,3
5	100	114,9	3,4	11,5

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержания дибутилфталата ( $Z_3$ , мас. ч.) на 100 массовых частей ПВХ с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1475,74 + 7,61 \cdot Z_1 - 7,28 \cdot Z_3^2$  ( $R^2 = 0,94$ );

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 0,97 \cdot Z_1 + 16,94 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,98$ );
- пластичность, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 21,93 + 0,28 \cdot Z_3^2$  ( $R^2 = 0,96$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 10,98 \cdot Z_1 + 188,97 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,97$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_6$ ):  $Y_6 = -0,46 \cdot Z_1 + 8,4 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,95$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_7$ ):  $Y_7 = -0,06 \cdot Z_1 + 0,81 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,96$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,024 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,98$ ).

С увеличением содержания фитомассы опавших листьев в составе ПКМ наблюдается увеличение плотности материала (рис. 5.68). Такая зависимость объясняется более высокой по сравнению с поливинилхлоридом собственной плотностью наполнителя, имеющего в составе значительное количество лигнина, плотность которого составляет 1300–1400 кг/м<sup>3</sup>, и целлюлозы, плотностью – 1500 кг/м<sup>3</sup>. Плотность образцов композитов на основе поливинилхлорида и фитомассы опавших листьев в целом не превышает плотность образцов ПКМ на основе ПВХ СИ-67 и древесной муки с теми же степенями наполнения.

Показатели твердости по Бринеллю (рис. 5.69), модуля упругости при сжатии (рис. 5.70), прочности при изгибе (рис. 5.71) и ударной вязкости (рис. 5.72) снижаются пропорционально росту содержания фитомассы опавших листьев в композиционном материале. Снижение показателей ключевых физико-механических свойств образцов ПКМ, наблюдаемое с ростом содержания наполнителя, объясняется высоким содержанием лигнина (35,2 мас. %) в фитомассе опавших листьев.

При увеличении содержания фитомассы опавших листьев в композите способность материала к эластичным (упругим) деформациям уменьшается, а пластичность возрастает (рис. 5.73). Подобные тенденции хорошо коррелируют с результатами определения показателей твердости и жесткости.

Показатель водопоглощения за сутки (рис. 5.74) также увеличивается с ростом содержания наполнителя в составе композита. Снижение водостойкости объясняется высокой гидрофильностью частиц наполнителя и более рыхлой структурой высоконаполненных композитов, связанной с недостаточно однородным

распределением наполнителя в полимерной матрице. Несмотря на это водопоглощение образцов композитов, полученных с использованием фитомассы опавших листьев в качестве наполнителя, находится на сопоставимом уровне с эталонными образцами с древесной мукой, как с поливинилхлоридными, так и с полиэтиленовыми полимерными матрицами.

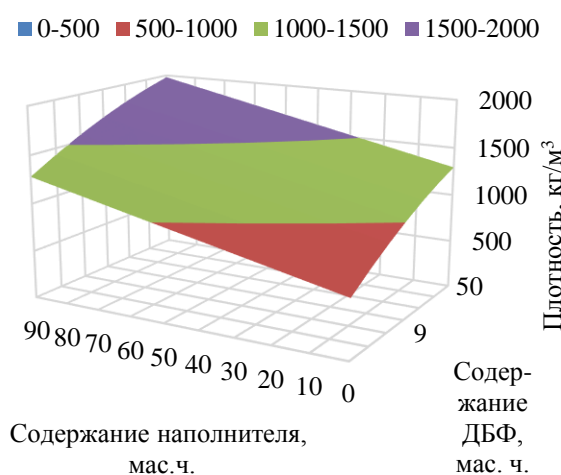


Рисунок 5.68 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_1$ ) и содержания дибутилфталата ( $Z_3$ )

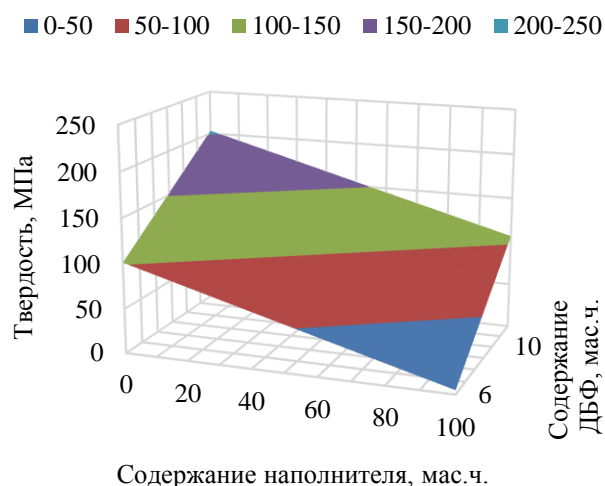


Рисунок 5.69 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_1$ ) и содержания дибутилфталата ( $Z_3$ )

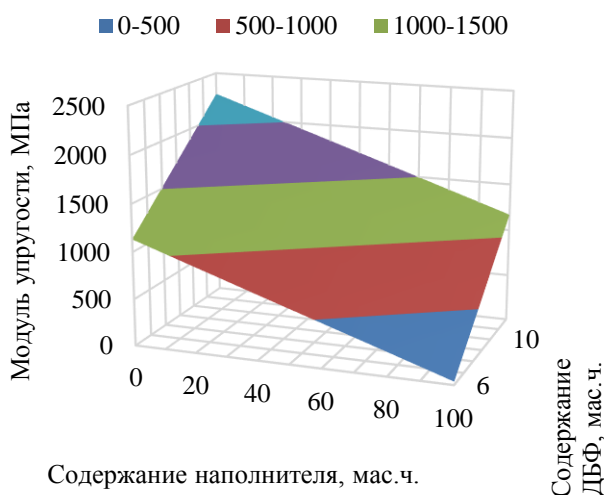


Рисунок 5.70 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания опавших листьев ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_3$ )

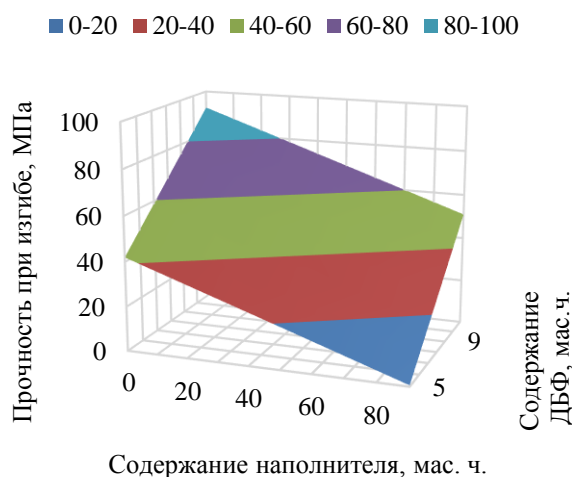


Рисунок 5.71 – Зависимость прочности при изгибе образцов от содержания опавших листьев ( $Z_1$ ) и ДБФ ( $Z_3$ )

Содержание в композите дибутилфталата не оказывает значимого влияния на показатели пластичности и водопоглощения образцов ПКМ.



В то же время наблюдается снижение показателей плотности, твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе и ударной вязкости, пропорциональное росту содержания пластификатора

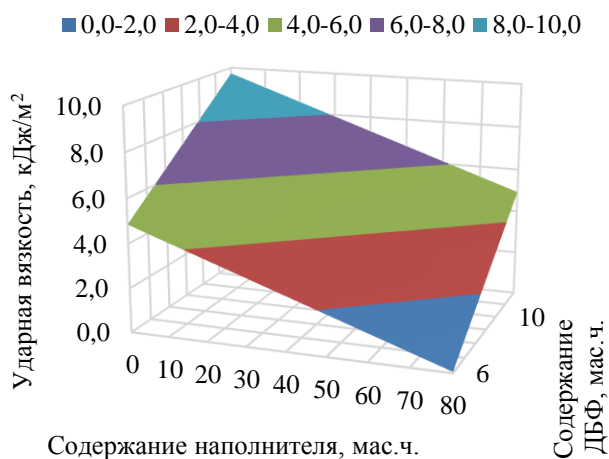


Рисунок 5.72 – Зависимость ударной вязкости образцов от содержания опавших листьев ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_3$ )

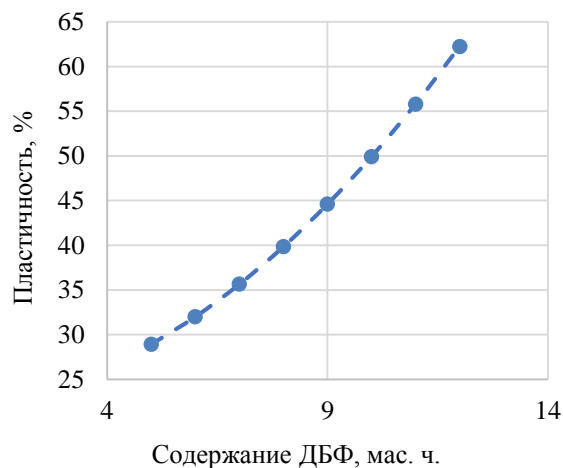


Рисунок 5.73 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания опавших листьев ( $Z_1$ ) и содержания ДБФ ( $Z_3$ )

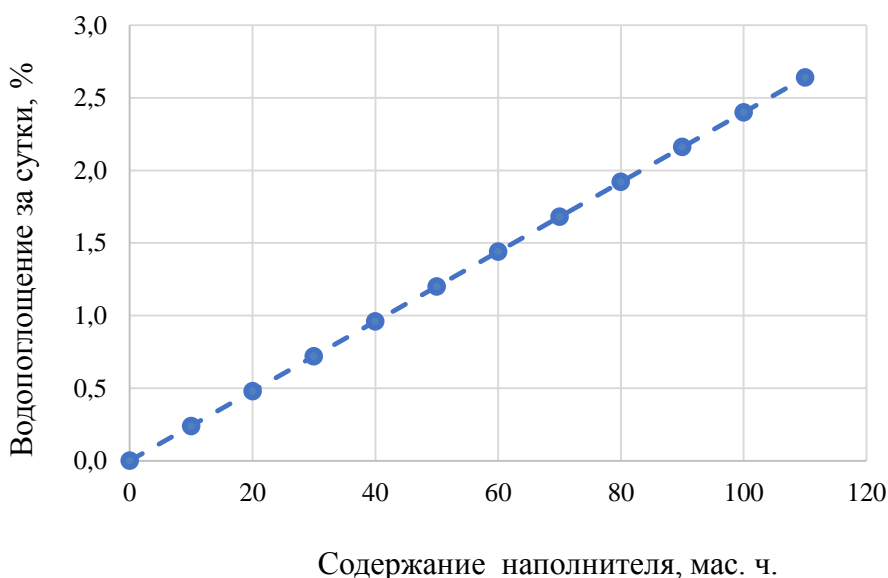


Рисунок 5.74 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания фитомассы опавших листьев ( $Z_1$ )

Введение в ПВХ-матрицу фитомассы опавших листьев приводит к значительному снижению показателя ударной вязкости (прочности) материала. Падение ударной вязкости вызвано меньшей однородностью

микроструктуры композиционных материалов, по сравнению с ненаполненным поливинилхлоридом. По этому показателю композиты на основе ПВХ и опавших листьев значительно уступают аналогам на основе ПВХ и древесной муки, а также композитам с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности (ПЭНД).

Сравнение свойств образцов ПКМ, полученных при использовании фитомассы опавших листьев в качестве наполнителя и образцов с древесной мукой, полученных на основе полиэтилена низкого давления и ПВХ с массовым соотношением полимерной фазы и наполнителя представлено в таблице 5.12.

Исследуемые материалы демонстрируют более высокие показатели твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии (жесткости) и предела прочности при статическом изгибе, по сравнению с эталонами. Прочность при изгибе является одним из важнейших эксплуатационных свойств профильно-погонажных изделий из древесно-полимерных композитов.

Таблица 5.12 - Сравнение свойств образцов ПКМ с массовым соотношением полимерной фазы и наполнителя 1:1

Свойство	Номер опыта в плане		
	1	3	5
Состав композита	Фитомасса опавших листьев : ПВХ	Древесная мука : ПВХ	Древесная мука : ПЭНД
Твердость, МПа	85	77,2	42,8
Модуль упругости при сжатии, МПа	933	847	470
Прочность при изгибе, МПа	43,1	41,4	25,1
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	2,5	3,9	5,5
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1391	1320	1255
Водопоглощение за сутки, %	2,3	3,5	1,5

Композиты с фитомассой опавших листьев демонстрируют меньшее водопоглощение за 24 часа по сравнению с образцами на основе древесной муки, по комплексу физико-механических свойств в целом не уступают существующим аналогам. Единственным исключением являются низкие показатели ударной вязкости. Данная проблема может быть решена использованием фитомассы опавших листьев в смесях с другими наполнителями растительного происхождения, содержащих

большее количество целлюлозы, либо при помощи повышения расхода пластификатора.

### **5.8 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и измельченным сеном луговых трав**

Для оценки влияния содержания измельченного сена луговых трав (ИСЛТ) на физико-механические свойства композитов с полимерной фазой поливинилхлорида была получена серия образцов согласно рецептурам, представленным в таблице 5.13. Массовое соотношение между поливинилхлоридом и дибутилфталатом оставалось постоянным во всех опытах и составляло 9:1.

Таблица 5.13 – Рецептуры композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.		
	ИСЛТ	ПЭ-воск	Пластифицированный ПВХ
1	0,0	1,5	100
2	25,5	1,9	100
3	43,8	2,2	100
4	68,4	2,6	100
5	103,1	3,1	100

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,95 ( $P = 0,95$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1369,32 + 0,52 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,92$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 47,94 + 0,25 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,82$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = -0,42 \cdot Z_1 + 22,58 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );

- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 435,48 + 3,34 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,83$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 20,21 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = -0,001 \cdot Z_1^2 + 1,19 \cdot Z_2^2$  ( $R^2 = 0,92$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,07 + 0,02 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = -0,06 + 0,11 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,99$ ).

Показатели плотности (рис. 5.75), твердости по Бринеллю (рис. 5.76), модуля упругости при сжатии (рис. 5.77), прочности при изгибе (рис. 5.78), водопоглощения за сутки (рис. 5.79) и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.80) возрастают с увеличением содержания сена луговых трав в составе композита. Такие тенденции свидетельствуют об однородности распределения наполнителя в полимерной матрице даже при относительно высоких степенях наполнения (более 100 мас. ч. ИСЛТ). Хорошее распределение наполнителя в полимерной матрице обусловлено интенсивным межмолекулярным взаимодействием матрицы и наполнителя, возможным вследствие достаточно низкого содержания лигнина в ИСЛТ (14,2 мас. %). Содержание полиэтиленового воска марки 200 в композите на названные свойства значимого влияния не оказывает.

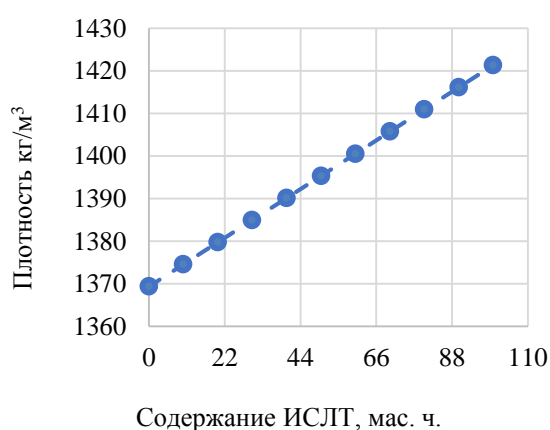


Рисунок 5.75 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

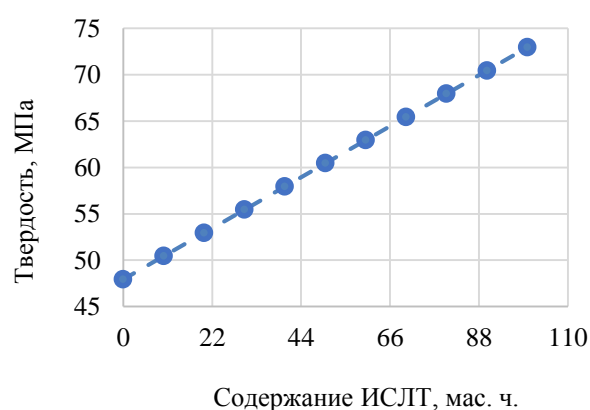


Рисунок 5.76 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

Пластичность (рис. 5.81) и ударная вязкость (рис. 5.82) образцов композитов снижаются пропорционально росту содержания наполнителя и возрастают с увеличением содержания полиэтиленового воска ПВ-200. Снижение пластичности материала объясняется более высокой собственной жесткостью лигноцеллюлозного наполнителя по сравнению с пластифицированным поливинилхлоридом. Несмотря на снижение пластичности, высокие прочностные характеристики высоконаполненных ПКМ свидетельствуют об однородном распределении компонентов в полимерной фазе композита. Увеличение содержания пластификатора в составе ПКМ позволяет частично компенсировать падение ударной вязкости и пластичности материала, связанное с ростом содержания наполнителя. Макромолекулы полимерной фазы пластифицированного ПВХ благодаря повышению пластичности и снижению жесткости внутренней структуры ПКМ лучше распределяют энергию ударных воздействий в объеме композита.

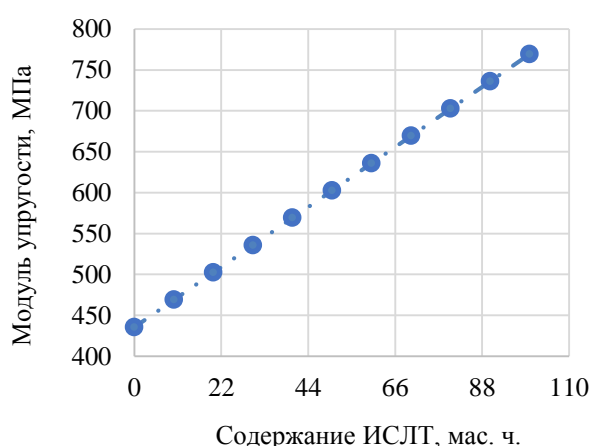


Рисунок 5.77– Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

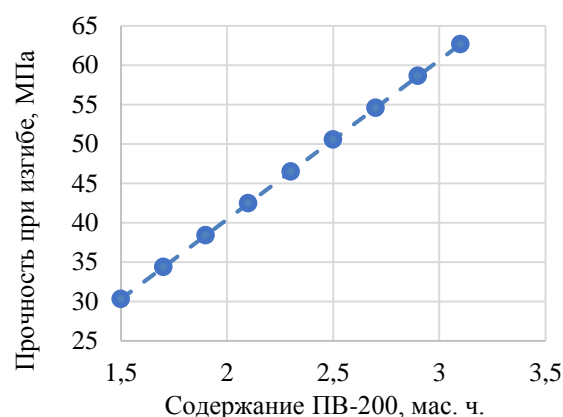


Рисунок 5.78 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

Вследствие высокой гидрофильности изучаемого наполнителя, обусловленной присутствием в его составе полярных молекул лигнина и целлюлозы, при введении сена луговых трав в поливинилхлоридную матрицу наблюдается рост показателя водопоглощения материала. Следует отметить, что, несмотря на рост водопоглощения, композиты с сеном луговых трав

из-за высокой однородности и плотности являются более водостойкими по сравнению с аналогами на основе древесной муки и полиэтилена.

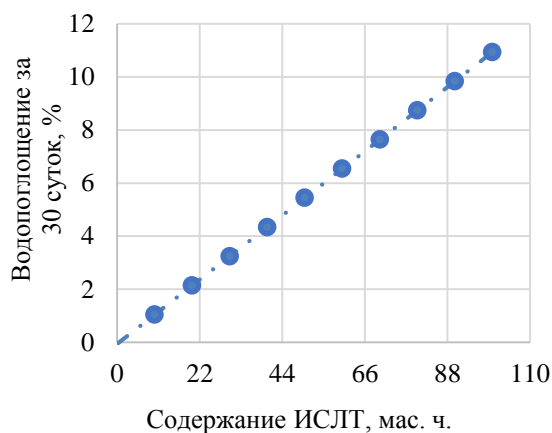


Рисунок 5.79– Зависимость водопоглощения за сутки образцов композитов от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

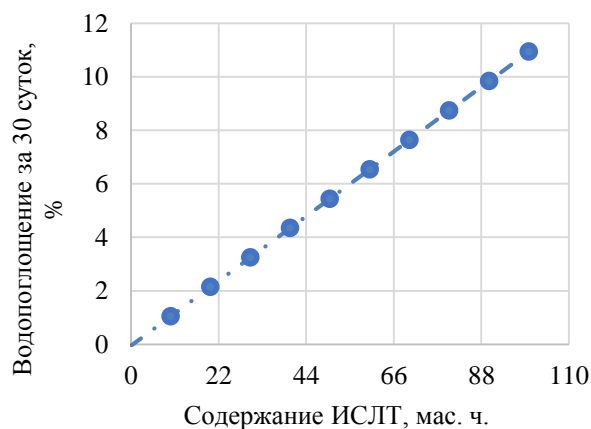


Рисунок 5.80 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов композитов от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

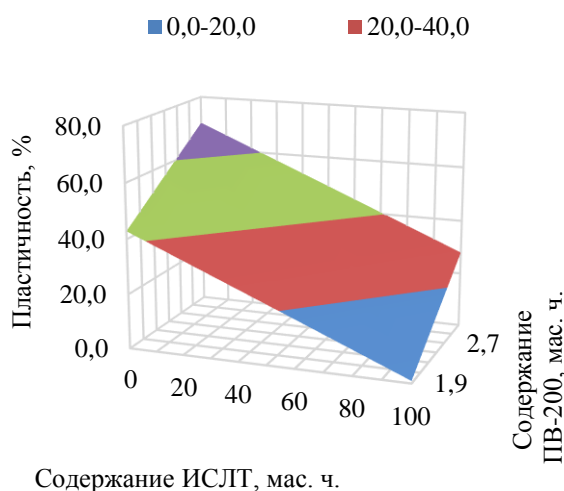


Рисунок 5.81 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

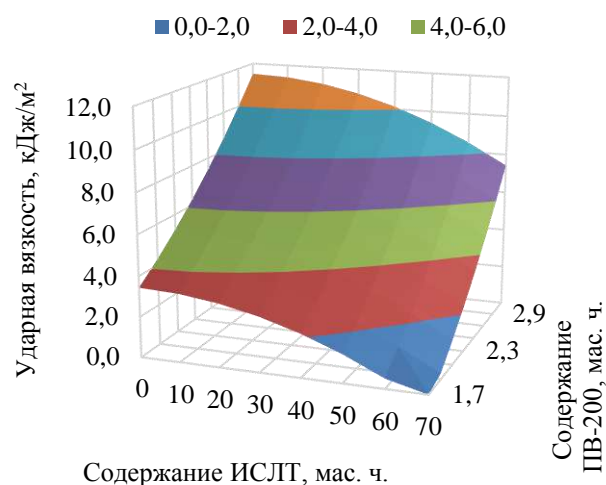


Рисунок 5.82 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания измельченного сена луговых трав ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

Высокое содержание целлюлозы в измельченном сене луговых трав позволяет получать высоконаполненные композиционные материалы с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида без существенного ухудшения физико-механических свойств таких материалов.

## 5.9 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и стеблями подсолнечника

Для оценки влияния содержания измельченных стеблей подсолнечника (ИСП) и полиэтиленового воска марки ПВ-200 на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.14. Массовое соотношение между поливинилхлоридом и дибутилфталатом оставалось постоянным во всех опытах и составляло 9:1.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и водопоглощения за 30 суток.

Таблица 5.14 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.		
	Измельченные стебли подсолнечника	Пластифицированный ПВХ	ПЭ-воск
1	0,0	100	1,5
2	25,4	100	1,9
3	43,7	100	2,2
4	68,3	100	2,6
5	102,9	100	3,1

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания лигнина и полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1217,23 + 3,67 \cdot Z_1 - 0,02 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,92$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = - 0,79 \cdot Z_1 + 56,6 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = - 0,24 \cdot Z_1 + 22,48 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = - 0,69 \cdot Z_1 + 41,64 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );

- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = -0,69 \cdot Z_1 + 41,64 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = -0,07 \cdot Z_1 + 3,61 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,07 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,86$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = -0,06 + 0,11 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,97$ ).

При увеличении содержания измельченных стеблей подсолнечника в композите в рассматриваемом интервале происходит увеличение показателей плотности (рис. 5.83), водопоглощения за сутки (рис. 5.84) и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.85). Увеличение плотности, связанное с ростом содержания наполнителя, говорит о наличии хорошей адгезии между полимерной фазой ПВХ и волокнами стеблей подсолнечника. Так как высокопористым сердцевинам стеблей подсолнечника характерно высокое водопоглощение, достигающее до нескольких тысяч процентов, при использовании данного вида наполнителя ожидался более значительный рост показателя водопоглощения. Так, композит, содержащий 102,9 мас. ч. измельченных стеблей подсолнечника (опыт № 5), поглотил 6,3 мас. % воды, в то время как эталонный композит на основе ПВХ СИ-67 и древесной муки с аналогичным содержанием наполнителя за то же время поглотил 8,5 мас. % влаги. Низкие значения показателей водопоглощения также объясняются высокой адгезией матрицы к наполнителю, обусловленной высоким содержанием целлюлозы в наполнителе и, следовательно, высокой степенью однородности распределения наполнителя в полимерной фазе. Хорошая совместимость матрицы и наполнителя, возможно, объясняется низким содержанием лигнина в стеблях подсолнечника, который препятствует однородному распределению наполнителя в полимерной фазе.

Для показателей твердости по Бринеллю (рис. 5.86), модуля упругости при сжатии (рис. 5.88), прочности при изгибе (рис. 5.89) и ударной вязкости (рис. 5.90) и пластичности (рис. 5.91) характерны тенденции к снижению с ростом содержания измельченных стеблей подсолнечника в композите.



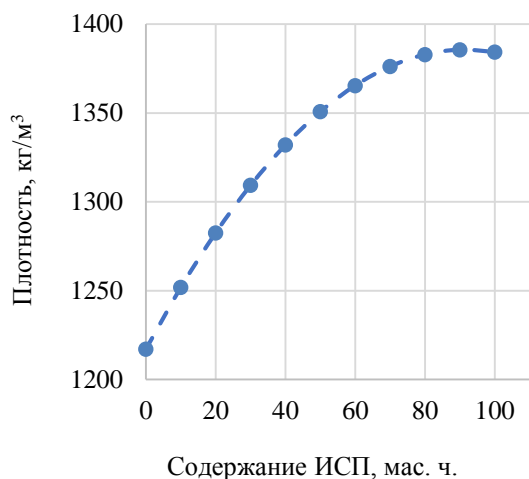


Рисунок 5.83 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

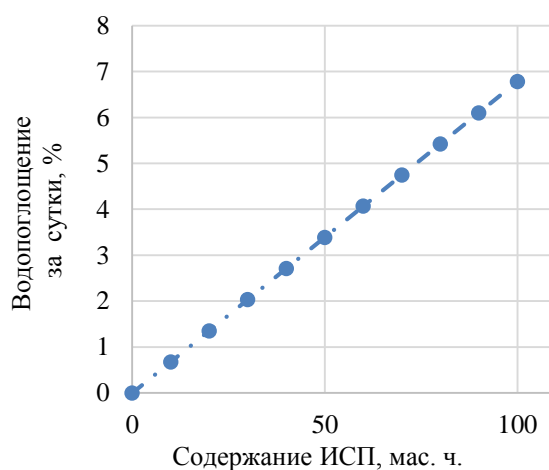


Рисунок 5.84 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ )

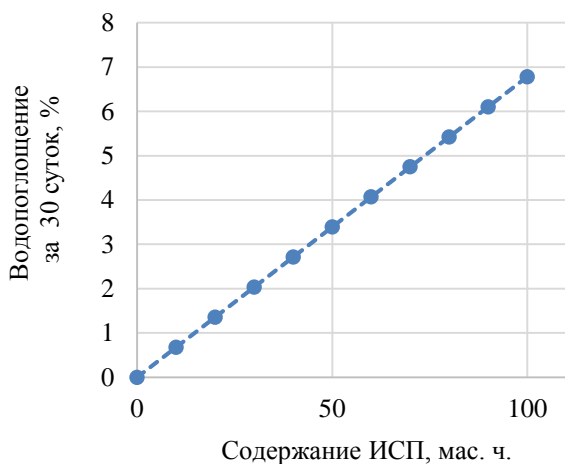


Рисунок 5.85 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ )

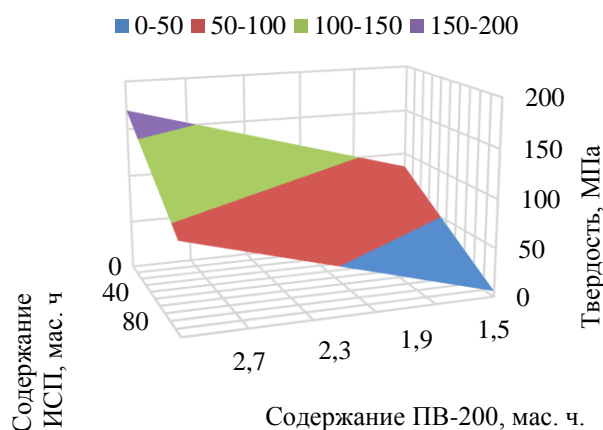
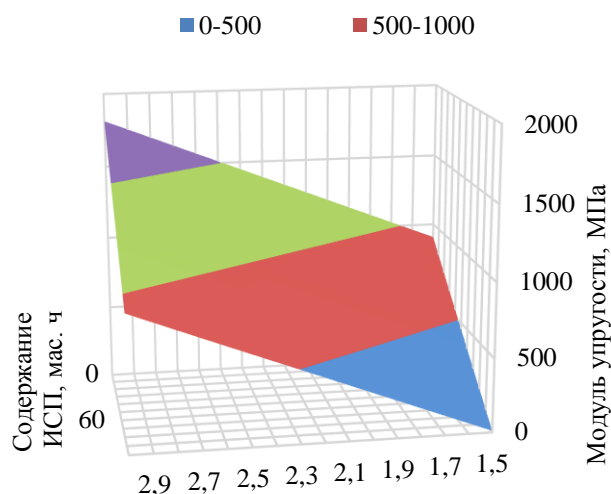


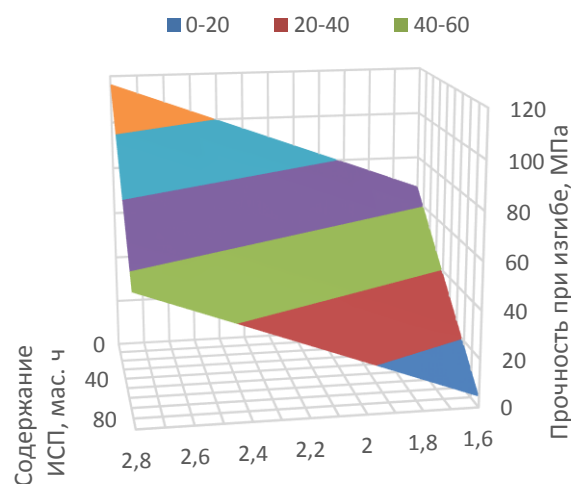
Рисунок 5.86 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

Возможной причиной ухудшения значительной части физико-механических свойств образцов ПКМ является высокое содержание лигнина в измельченных стеблях подсолнечника (27,8 мас. %). Увеличение содержания смазочного материала (ПВ-200) приводит к росту рассматриваемых показателей физико-механических свойств ПКМ, обусловленному улучшением распределения лигноцеллюлозного наполнителя в полимерной фазе поливинилхлорида.



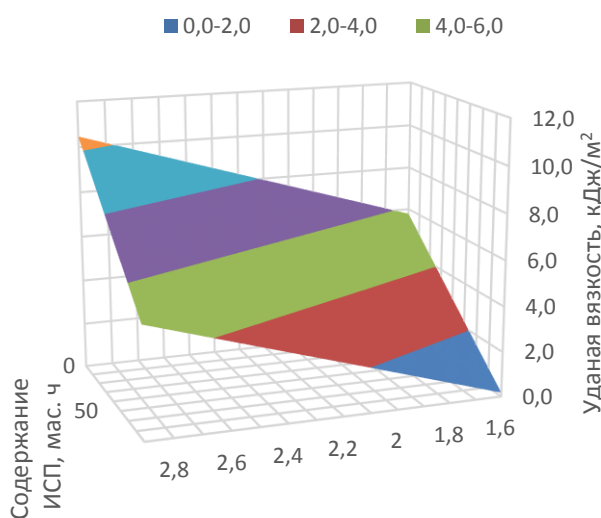
Содержание ПВ-200, мас. ч.

Рисунок 5.87 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ ) и полиэтиленового воска ( $Z_2$ )



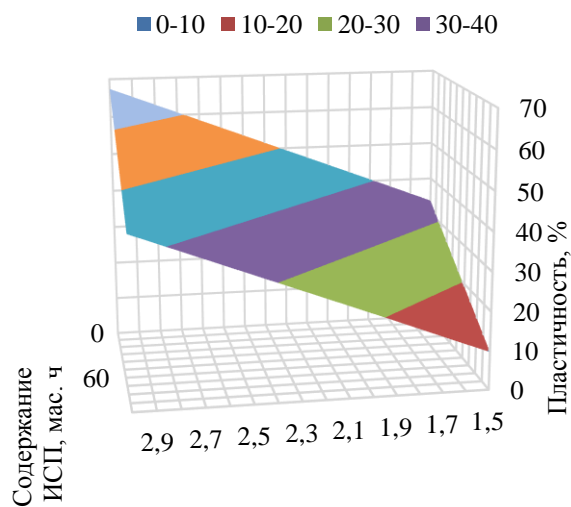
Содержание ПВ-200, мас. ч.

Рисунок 5.88 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ ) и полиэтиленового воска ( $Z_2$ )



Содержание ПВ-200, мас. ч.

Рисунок 5.89 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ ) и полиэтиленового воска марки ( $Z_2$ )



Содержание ПВ-200, мас. ч.

Рисунок 5.90 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания измельченных стеблей подсолнечника ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

Использование измельченных стеблей подсолнечника в качестве наполнителя позволяет получать полимерные композиционные материалы с высоким уровнем физико-механических свойств. Такие материалы уступают аналогам на основе древесной муки по показателям твердости и модуля

упругости при сжатии (жесткости), но превосходят их по ударной прочности и водостойкости, и обладают сопоставимым уровнем прочности при изгибе.

### 5.10 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и отходами производства флизелиновых обоев

Для оценки влияния содержания отходов производства флизелиновых обоев (ОПФО) и содержания стеарата кальция на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.15. Массовое соотношение между ПВХ и ДБФ оставалось постоянным для всех образцов композитов и составляло 10:1.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

Таблица 5.15 – Рецептуры образцов композитов с отходами производства флизелиновых обоев

№	Содержание компонента, мас. ч.		
	Пластифицированный ПВХ	Отходы производства флизелиновых обоев (ОПФО)	Стеарат кальция
1	100,0	0,0	1,5
2	100,0	11,3	1,7
3	100,0	25,5	1,9
4	100,0	43,8	2,2
5	100,0	68,4	2,6
6	100,0	103,1	3,1

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1330,31 + 2,54 \cdot Z_1 - 0,59 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,92$ );

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = -0,91 \cdot Z_1 + 39,32 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,82$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 0,003 \cdot Z_1^2 + 11,08 \cdot Z_2^2 - 0,35 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 1055,77 + 0,01 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,86$ );
- прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,04 \cdot Z_1^2 + 34,29 \cdot Z_2 - 2,25 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );
- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 2,54 \cdot Z_2^2 - 0,066 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,92$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,36 + 0,0002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,97$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = -0,001 \cdot Z_1^2 + 0,045 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ ).

Из полученных зависимостей следует, что показатели плотности (рис. 5.91), твердости по Бринеллю (рис. 5.92), модуля упругости при сжатии (рис. 5.93), водопоглощения за сутки (рис. 5.94) и водопоглощения за 30 суток (рис. 5.95) увеличиваются пропорционально росту ОПФО в составе композиционного материала. Рост плотности материала с увеличением содержания наполнителя говорит о хорошей совместимости волокон флизелина и полимерной фазы ПВХ. Композит, содержащий 103,1 мас. ч. флизелина (образец №6), имеет плотность на 4,3 % большую, чем композит с древесной мукой аналогичного состава.

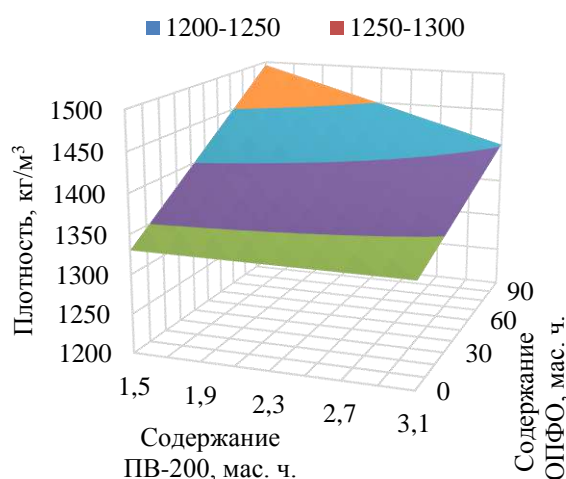


Рисунок 5.91– Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

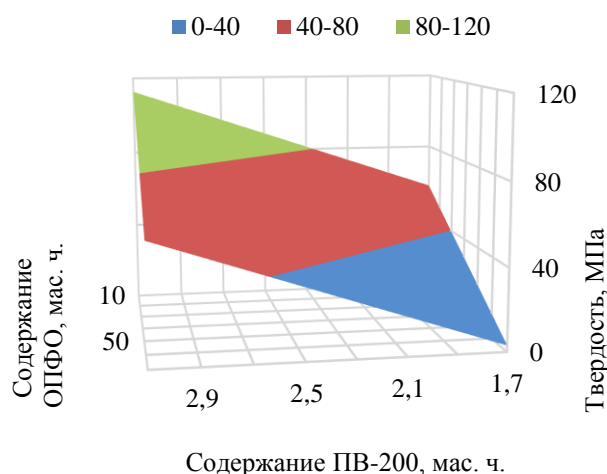


Рисунок 5.92– Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

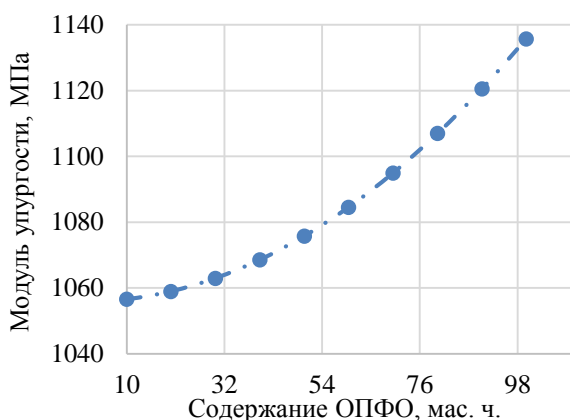


Рисунок 5.93 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

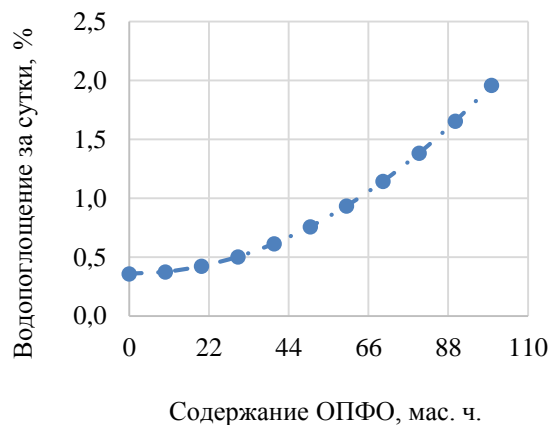


Рисунок 5.94 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

Образцы ПКМ с содержанием 103,1 мас. ч. отходов производства флизелиновых обоев уступают аналогам с древесной мукой по показателям твердости по Бринеллю и модуля упругости при сжатии, что объясняется отсутствием во флизелине лигнина, отвечающего за твердость и жесткость лигноцеллюлозных наполнителей.

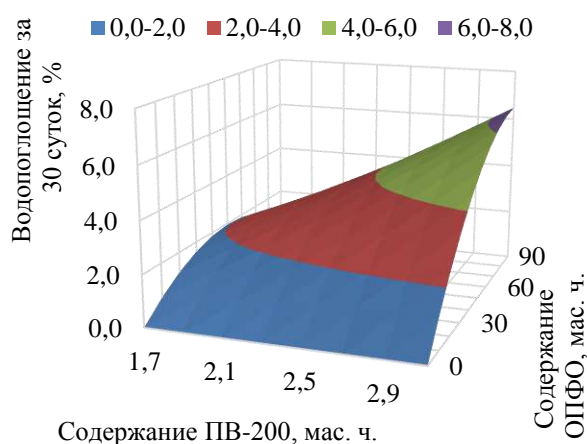


Рисунок 5.95 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

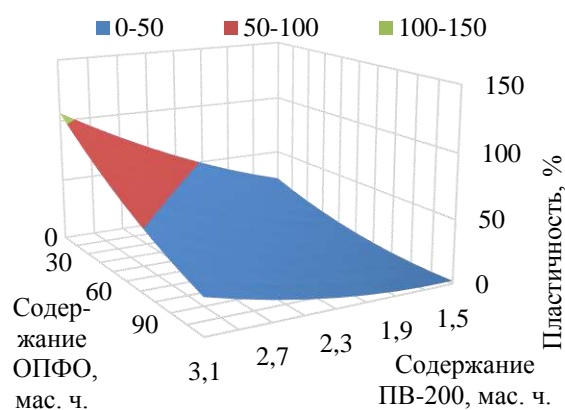


Рисунок 5.96 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

При низких степенях наполнения (до 40 мас. ч. ОПФО) содержание лубриканта не оказывает существенного влияния на плотность материала.

При высоких степенях наполнения композита использование стеарата позволяет существенно уменьшить плотность материала.

Увеличение содержания отходов производства флизелиновых обоев в составе материала приводит к снижению показателей пластичности (рис. 5.96), прочности при изгибе (рис. 5.97) и ударной вязкости (рис. 5.98) образцов ПКМ. В то же время ПКМ с поливинилхлоридной полимерной фазой и флизелиновыми волокнами обладают большими упругими свойствами, большей прочностью при изгибе и большей ударной вязкостью по сравнению с эталонами с древесной мукой, что связано с химическим сродством полимерной фазы и наполнителя, присутствием в наполнителе целлюлозных волокон и отсутствием в наполнителе лигнина. Использование лубриканта может частично компенсировать падение рассмотренных показателей.

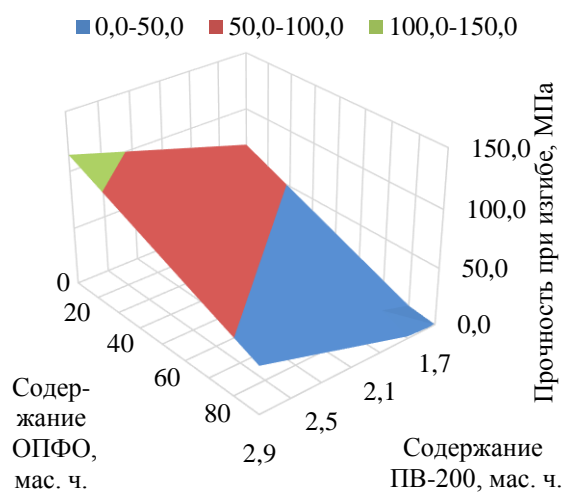


Рисунок 5.97 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска ( $Z_2$ )

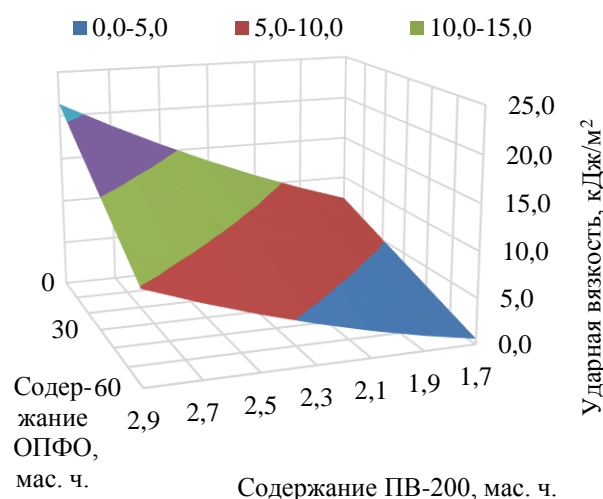


Рисунок 5.98 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ )

Кроме того, образцы ПКМ с отходами производства флизелиновых обоев являются более водостойкими, по сравнению с эталонами с древесной мукой. Повышение водостойкости материала коррелирует с увеличением его плотности, наблюдаемым при замене древесной муки на флизелиновые волокна в качестве наполнителя, и объясняется уменьшением количества пор и микротрещин

на поверхности материала, связанным с лучшей адгезией флизелиновых волокон к поливинилхлоридной полимерной матрице, а также отсутствием в них лигнина. Подтверждением хорошей адгезии между фазами ПВХ и флизелина являются и микроснимки (рис. 5.99) срезов образцов композита с содержанием наполнителя 103,1 мас. ч. (образец № 6), демонстрирующие высокую однородность структуры материала. Более высокая гидрофобность ПКМ с отходами производства флизелиновых обоев может быть связана с присутствием на поверхности флизелина краски и специальных добавок.

Исследуемые полимерные композиционные материалы с отходами производства флизелиновых обоев демонстрируют высокие показатели физико-механические свойств. Они уступают эталонам с древесной мукой по показателям твердости и жесткости, являясь при этом более плотными материалами. В то же время они превосходят эталоны с древесной мукой по показателям упругости, прочности при изгибе, ударной вязкости и имеют меньшее водопоглощение при длительном экспонировании в водной среде.

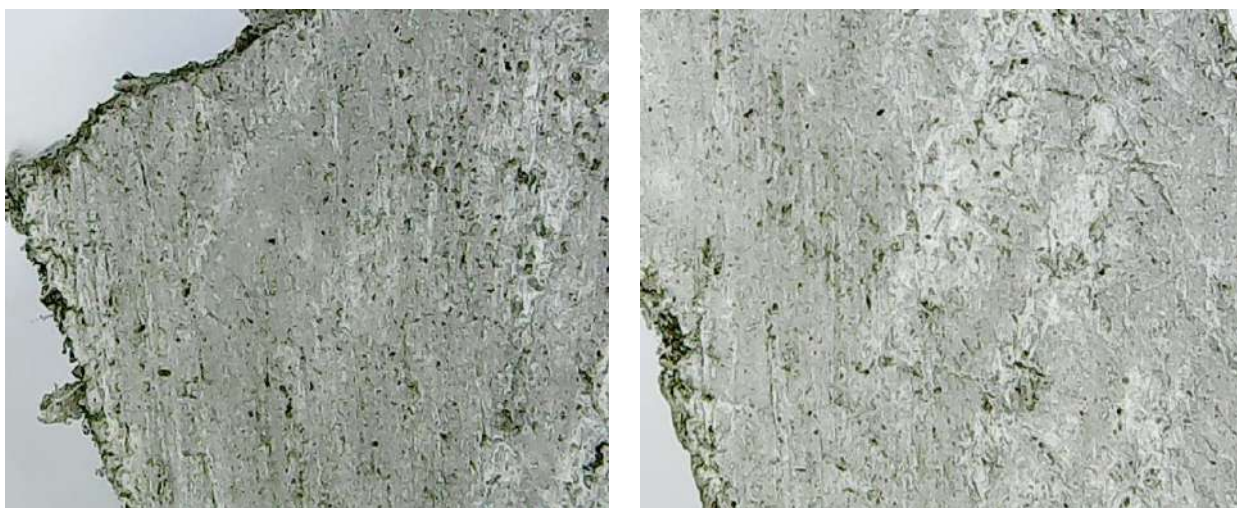


Рисунок 5.99 – Срезы образцов ПКМ с содержанием отходов производства флизелиновых обоев 103,1 мас. ч. при увеличении 60х

Высокие значения показателей большинства физико-механических свойств полученных ПКМ показывают возможность применения отходов флизелиновых обоев в качестве эффективной замены древесной муки при получении полимерных композиционных материалов.

### 5.11 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида, отходами производства флизелиновых обоев и древесной мукой

Для оценки влияния содержания отходов производства флизелиновых обоев (ОПФО) и древесной муки марки 180 на физико-механические свойства композиционного материала был проведен двухфакторный эксперимент. Рецептуры полимерных композиционных материалов с отходами производства флизелиновых обоев и древесной мукой представлены в таблице 5.16. Массовое соотношение между ПВХ и ДБФ оставалось постоянным для всех образцов композитов и составляло 10:1.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

Таблица 5.16 – Рецептуры ПКМ с отходами производства флизелиновых обоев и древесной мукой

№	Содержание компонента в образце композита, мас. ч.			
	Пластифицированный ПВХ	Отходы производства флизелиновых обоев	Древесная мука марки 180	Стеарат кальция
1	100,0	24,0	24,0	2,4
2	100,0	66,7	66,7	4,0
3	100,0	8,7	43,5	2,6
4	100,0	5,3	0,0	1,6
5	100,0	36,3	70,5	3,6
6	100,0	60,1	31,0	3,1
7	100,0	24,0	24,0	2,4
8	100,0	37,0	7,4	2,2
9	100,0	1,2	19,6	2,0
10	100,0	17,9	1,1	1,8

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,99 ( $P = 0,99$ ) были установлены следующие адекватные



экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ , мас. ч.), содержания древесной муки марки 180 ( $Z_2$ , мас. ч.) и содержания стеарата кальция ( $Z_3$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

– плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1721 \cdot Z_3 + 0,2 \cdot Z_1^2 + 0,3 \cdot Z_2^2 - 569,1 \cdot Z_3^2 + 0,4 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 1,00$ );

– твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 1,46 \cdot Z_2 + 165,39 \cdot Z_3 - 66,85 \cdot Z_3^2 + 0,09 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,99$ );

– пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 1,02 \cdot Z_1 + 8,83 \cdot Z_3 - 0,01 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,92$ );

– модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = -22,74 \cdot Z_1 + 685,52 \cdot Z_3 - 201,14 \cdot Z_3 + 8,86 \cdot Z_1 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,98$ );

– прочность при изгибе, МПа ( $Y_5$ ):  $Y_5 = -1,38 \cdot Z_2 + 28,97 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,79$ );

– ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup> ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 7,85 \cdot Z_3 - 2,67 \cdot Z_3^2 + 0,003 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,95$ );

– водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_7$ ):  $Y_7 = 0,35 \cdot Z_2 + 0,01 \cdot Z_2^2 + 0,04 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,21 \cdot Z_2 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,94$ );

– водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_8$ ):  $Y_8 = 0,44 \cdot Z_2 + 0,01 \cdot Z_2^2 + 0,05 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,23 \cdot Z_2 \cdot Z_3$  ( $R^2 = 0,95$ ).

Присутствие стеарата кальция в составе образцов ПКМ приводит к росту показателей большинства физико-механических свойств материала.

Плотность образцов ПКМ (рис. 5.100) возрастает с увеличением содержания каждого из наполнителей. При одновременном увеличении содержания древесной муки и отходов производства флизелиновых обоев эффект усиливается, что свидетельствует о хорошей совместимости этих наполнителей.

Твердость по Бринеллю (рис. 5.101) снижается пропорционально росту содержания наполнителей, и увеличивается пропорционально содержанию лубриканта в образце.

Содержание отходов производства флизелиновых обоев не оказывает значимого влияния на показатель модуля упругости при сжатии (рис. 5.102).

При этом наблюдается рост жесткости материала с увеличением содержания в нем стеарата кальция. При высоком содержании лубриканта падение показателя модуля упругости при сжатии, связанное с ростом содержания древесной муки, прекращается. Найденные негативные тенденции влияния наполнителей на свойства ПКМ говорят о трудности их одновременного однородного распределения в полимерной фазе поливинилхлорида. В тоже время такому распределению способствует присутствие в композите лубриканта – стеарата кальция, позволяющего за счет эффекта внутренней смазки более равномерно распределять наполнители в полимерной матрице.

Показатель пластичности (рис. 5.103) снижается с увеличением содержания отходов производства флизелиновых обоев в образцах ПКМ. Для упругости материала характерна обратная тенденция. Упругие свойства композита возрастают за счет присутствия в ОПФО полимерной фазы ПЭТФ (до 60 мас. %).

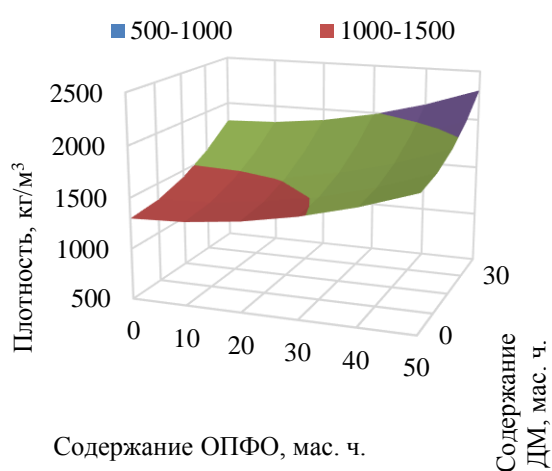


Рисунок 5.100– Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания древесной муки ( $Z_2$ ) при содержании стеарата кальция ( $Z_3$ ) 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. пластифицированного ПВХ

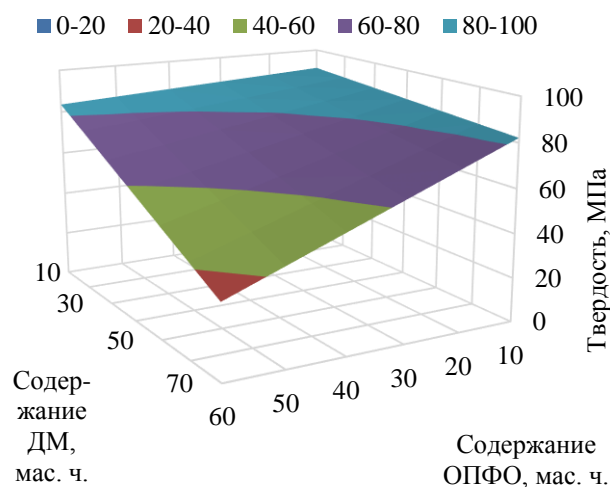


Рисунок 5.101 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания древесной муки ( $Z_2$ ) при содержании стеарата кальция ( $Z_3$ ) 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. пластифицированного ПВХ

Показатель ударной вязкости (рис. 5.104) увеличивается при совместном использовании древесной муки и отходов производства флизелиновых обоев. Влияние содержания стеарата кальция на ударную

вязкость ПКМ носит экстремальный характер: максимальных значений показатель достигает при содержании смазки порядка 1,6 мас. ч.

Увеличение содержания древесной муки в составе ПКМ приводит к существенному снижению прочности при изгибе (рис. 5.105). Содержание ОПФО не оказывает влияние на этот показатель. Увеличение содержания смазки позволяет увеличить прочность при изгибе образцов ПКМ.

Из всех компонентов рассмотренных ПКМ наибольший вклад в водопоглощение материала (рис. 5.106, 5.107) вносит древесная мука, так как является наиболее гидрофильным веществом в составе композита. За счет высокого содержания относительно гидрофобных полиэфирных волокон в ОПФО удается снизить водопоглощение материала с гибридным наполнителем. При совместном использовании древесной муки и отходов производства флизелиновых обоев в качестве наполнителя для ПКМ наблюдается снижение показателей водопоглощения.

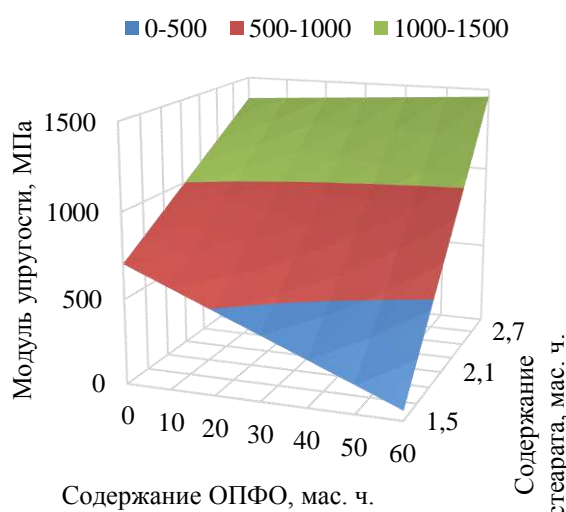


Рисунок 5.102 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ), содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ ) и содержания стеарата кальция ( $Z_3$ )

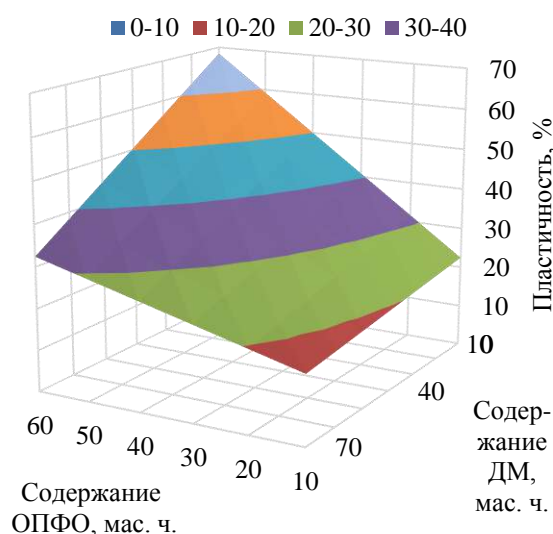


Рисунок 5.103 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания древесной муки ( $Z_2$ ) при содержании стеарата кальция ( $Z_3$ ) 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ

Использование древесной муки и отходов производства флизелиновых обоев приводит к снижению большей части рассмотренных в работе физико-механических свойств ПКМ по сравнению с ненаполненным поливинилхлоридом. В то же время установлено, что совместное использование рассмотренных в исследовании наполнителей в сочетании с поливинилхлоридной полимерной матрицей позволяет минимизировать падение физико-механических свойств ПКМ.

Так, 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 из типов наполнителя. Совместное использование древесной муки и отходов производства флизелиновых обоев в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов с поливинилхлоридной полимерной матрицей представляется эффективным способом утилизации ОПФО и может быть рекомендовано к опытно-промышленной апробации на базе производств профильно-погонажных изделий из древесно-полимерного композита.

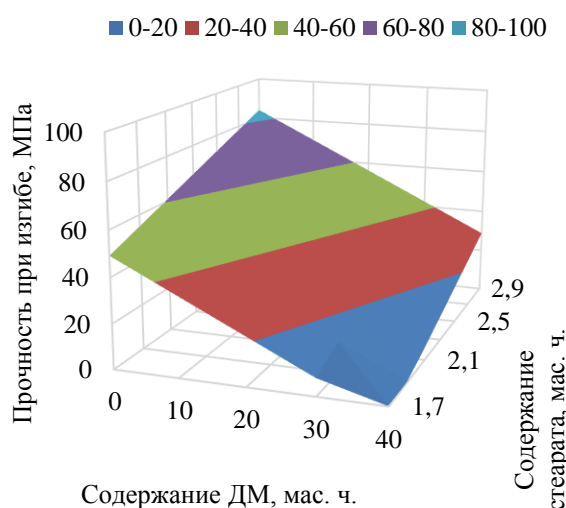


Рисунок 5.104 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ), содержания полиэтиленового воска марки ПВ-200 ( $Z_2$ ) и содержания стеарата кальция ( $Z_3$ )

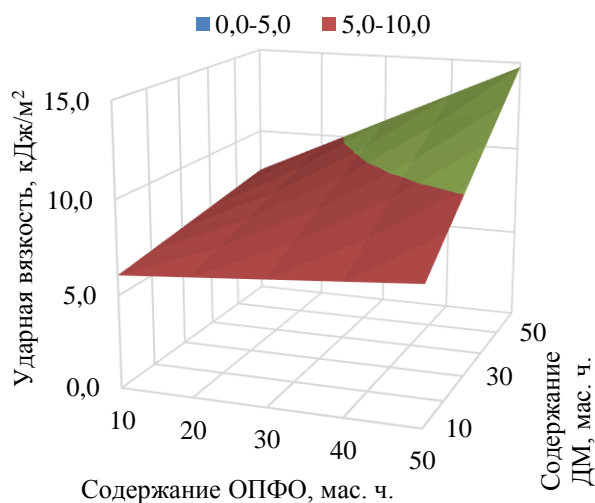


Рисунок 5.105 – Зависимость ударной вязкости от содержания флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания древесной муки ( $Z_2$ ) при содержании стеарата кальция ( $Z_3$ ) 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. пластифицированного ПВХ

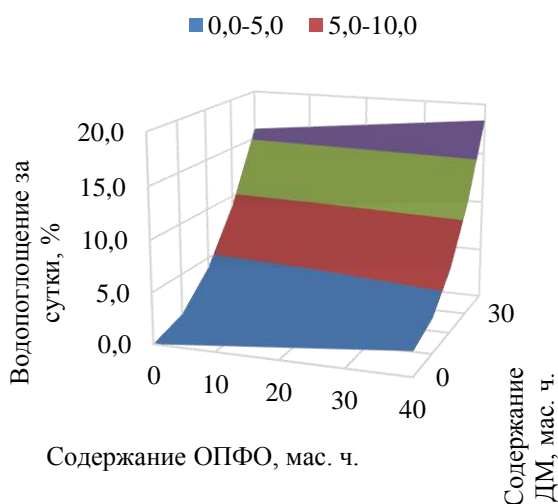


Рисунок 5.106 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания древесной муки ( $Z_2$ ) при содержании стеарата кальция ( $Z_3$ ) 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. пластифицированного ПВХ

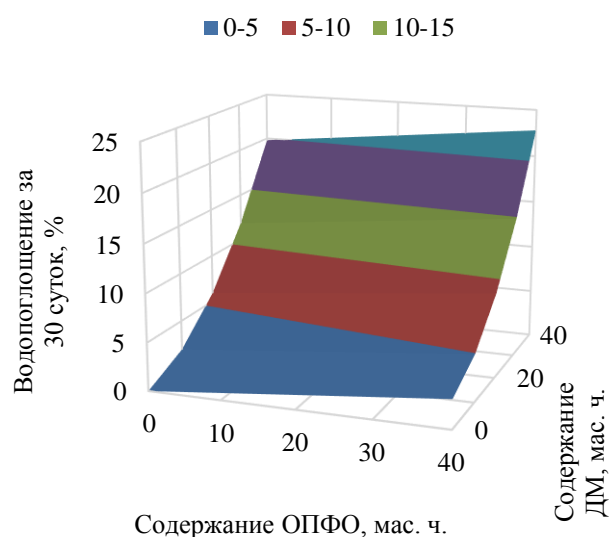


Рисунок 5.107 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания отходов производства флизелиновых обоев ( $Z_1$ ) и содержания древесной муки ( $Z_2$ ) при содержании стеарата кальция ( $Z_3$ ) 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. пластифицированного ПВХ

## 5.12 Экокомпозиты с полимерной фазой поливинилхлорида и отходами производства линолеума

Для оценки влияния содержания отходов производства линолеума и стеарата кальция на физико-механические свойства композитов с полимерной фазой поливинилхлорида была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.17. Массовое соотношение между ПВХ и ДБФ оставалось постоянным для всех образцов композитов и составляло 10:1.

Таблица 5.17 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.		
	Пластифицированный ПВХ	Отходы производства линолеума	Стеарат кальция
1	0,0	0,0	0,0
2	11,3	1,7	1,2
3	25,5	1,9	1,3
4	43,8	2,2	1,4
5	68,4	2,6	1,5

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии, водопоглощения за сутки и за 30 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_i$ ) содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ , мас. ч.) и содержания стеарата кальция ( $Z_2$ , мас. ч.) на 100 массовых частей пластифицированного поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- плотность, кг/м<sup>3</sup> ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 1327,62 + 1,78 \cdot Z_1 - 0,02 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,93$ );
- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 101,45 - 0,31 \cdot Z_1 \cdot Z_2$  ( $R^2 = 0,94$ );
- пластичность, % ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 28,43 - 0,28 \cdot Z_1 + 0,007 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 1100,88 - 0,15 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,98$ );
- водопоглощение за сутки, мас. % ( $Y_5$ ):  $Y_5 = 0,40 - 0,19 \cdot Z_2 + 0,0002 \cdot Z_1^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- водопоглощение за 30 суток, мас. % ( $Y_6$ ):  $Y_6 = 0,02 \cdot Z_1$  ( $R^2 = 0,84$ ).

Зависимость плотности (рис. 5.108) ПКМ от содержания отходов производства линолеума носит экстремальный характер: показатель достигает максимальных значений при содержании наполнителя порядка 40 мас. ч. Содержание в композите лубриканта на плотность практически не влияет

При отсутствии лубриканта в составе ПКМ изменение содержания отходов производства линолеума практически не оказывает влияние на твердость образцов (рис. 5.109). Так как основным компонентом линолеума является пластифицированный поливинилхлорид, однородное смешение наполнителя с полимерной фазой достигается без дополнительной смазки, необходимой, например, для равномерного распределения частиц лигноцеллюлозных наполнителей. Поэтому с ростом содержания стеарата кальция в композите наблюдается падение твердости материала при увеличении содержания наполнителя.

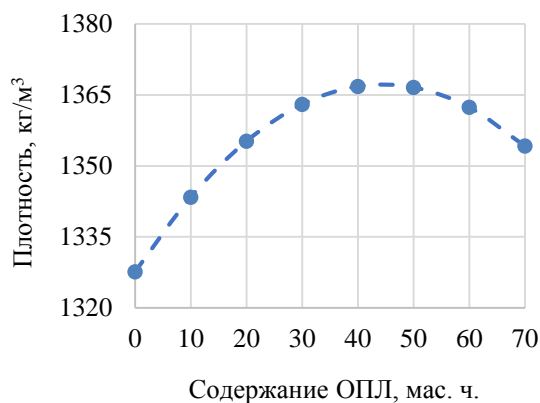


Рисунок 5.108 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ ) и содержания стеарата кальция ( $Z_2$ )

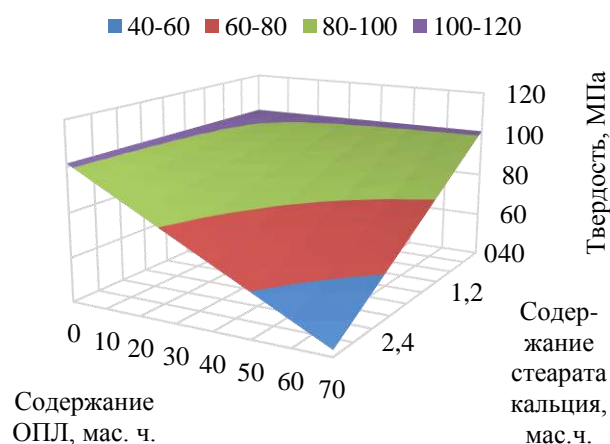


Рисунок 5.109 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ ) и содержания стеарата кальция ( $Z_2$ )

Показатели пластичности (рис. 5.110) и модуля упругости при сжатии (рис. 5.111) образцов полученных ПКМ не зависят от содержания стеарата кальция в рассмотренном интервале. С ростом содержания отходов производства линолеума в композите пластичность материала возрастает, а жесткость уменьшается, что обусловлено присутствием значительного количества пластификаторов в линолеуме.

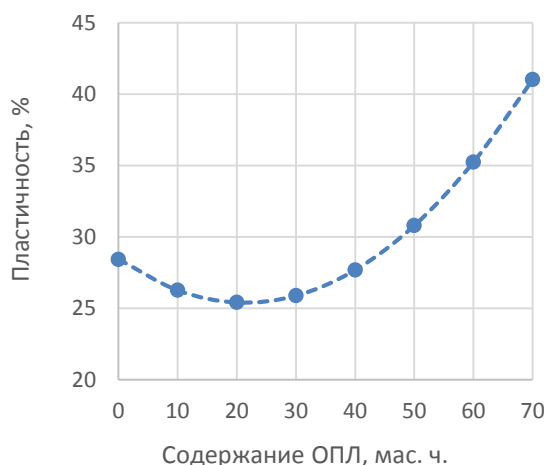


Рисунок 5.110 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ )

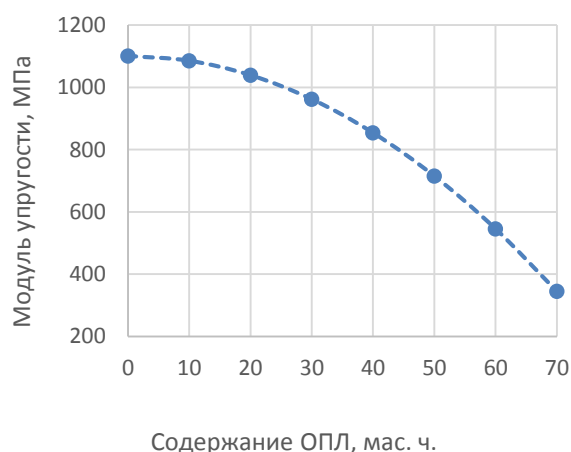


Рисунок 5.111 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ )

Увеличение содержания отходов производства линолеума приводит к росту показателей водопоглощения композиционного материала. Однако

вследствие отсутствия в отходах производства линолеума лигнина и целлюлозы композиты с таким наполнителем проявляют себя значительно более водостойкими материалами по сравнению с эталонными образцами ПКМ с полимерной фазой как ПВХ, так и полиолефинов. При этом большую часть влаги образцы ПКМ с отходами производства линолеума поглощают в течение первых суток выдержки. Увеличение содержания стеарата кальция в образце позволяет существенно снизить показатель водопоглощения за сутки (рис. 5.112) за счет выдавливания в процессе экструзии/вальцевания менее плотного стеарата на поверхность образца, что приводит к ее гидрофобизации. Однако при длительном экспонировании в воде это эффекта недостаточно, и содержание стеарата кальция не оказывает значимого влияния на показатель водопоглощения за 30 суток (рис. 5.113).

Введение небольших количеств отходов производства линолеума (до 20 мас. ч.) сохраняет механические свойства материала на уровне эталонов. Дальнейшее увеличение содержания отходов производства линолеума в композите приводит к снижению показателей физико-механических свойств ПКМ.

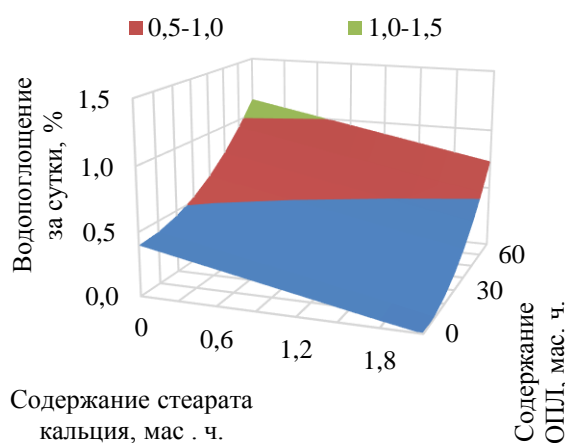


Рисунок 5.112 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ ) и содержания стеарата кальция ( $Z_2$ )

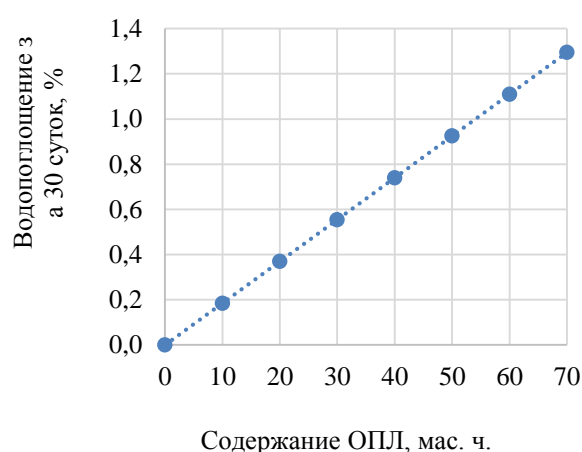


Рисунок 5.113 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания отходов производства линолеума ( $Z_1$ ) и содержания стеарата кальция ( $Z_2$ )

Высоконаполненные образцы ПКМ с 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. На основании изложенных результатов исследования.

Использование отходов производства линолеума в качестве замены древесной муки в качестве наполнителя для композитов с полимерной фазой поливинилхлорида представляется эффективным способом утилизации данного вида отходов. Перспективным представляется исследование использования отходов производства линолеума как добавки к ПКМ на основе поливинилхлорида и древесной муки.

### **5.13 Оценка влияния пластификатора на свойства композитов с полимерной фазой поливинилхлорида**

Для оценки влияния типа и содержания пластификатора на свойства ПКМ были использованы: диметилфталат (ДМФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилтерефталат (ДОТФ), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ). Рецептуры исследованных композитов приведены в таблице 5.18.

Таблица 5.18 – Рецептуры композитов

№	Пластификатор	Содержание компонента в образце, мас. ч.			
		ПВХ	ДМ-180	Пластификатор	ПЭ-воск
1	Без пластификатора	100,0	100,0	0,0	3,0
2	ДМФ	100,0	100,0	20,1	3,0
3		100,0	100,0	30,1	3,0
4		100,0	100,0	40,0	3,0
5		100,0	100,0	20,1	3,0
6	ДБФ	100,0	100,0	30,1	3,0
7		100,0	100,0	40,0	3,0
8		100,0	100,0	20,1	3,0
9	ДОТФ	100,0	100,0	30,1	3,0
10		100,0	100,0	40,0	3,0
11		100,0	100,0	20,1	3,0
12	ТХЭФ	100,0	100,0	30,1	3,0
13		100,0	100,0	40,0	3,0

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели плотности, твердости по Бринеллю, пластичности, модуля

упругости при сжатии, прочности при изгибе, ударной вязкости, водопоглощения за сутки и за 30 суток, а также потери массы, падения прочности при изгибе и ударной вязкости после выдержки образцов ПКМ в активированном грунте. Результаты испытаний представлены на рисунках 5.114–5.125.

С увеличением доли пластификатора в композите до 20 мас. ч. возрастают показатели пластичности (рис. 5.114), ударной вязкости (рис. 5.115), водопоглощения за сутки (рис. 5.116) и за 30 суток (рис. 5.117), уменьшается плотность (рис. 5.118), твердость по Бринеллю (рис. 5.119), модуль упругости при сжатии (рис. 5.120) и прочность при изгибе (рис. 5.121). На величины этих показателей оказывают влияние вид пластификатора и его содержание.

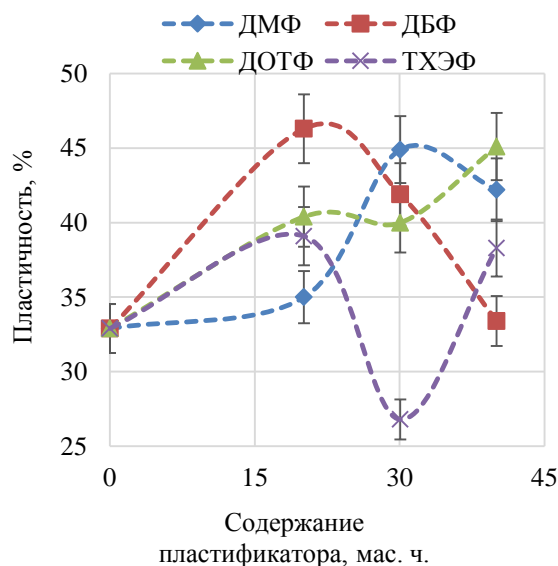


Рисунок 5.114 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания пластификатора

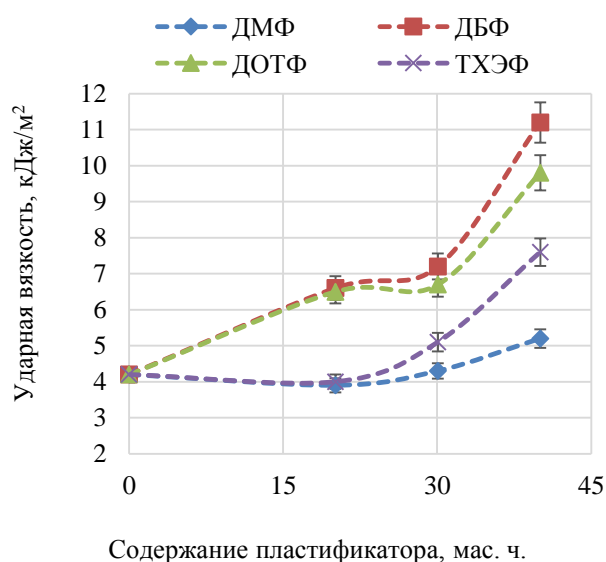


Рисунок 5.115 – Зависимость ударной вязкости образцов ПКМ от содержания пластификатора

Крайними членами ряда влияния пластификаторов на физико-механические свойства композитов с полимерной фазой ПВХ являются дибутилфталат (ДБФ) и диметилфталат (ДМФ). Наибольшие величины ударной вязкости и водопоглощения демонстрируют композиты с дибутилфталатом (ДБФ), а наименьшие – с пластификатором диметилфталатом (ДМФ). Эти вещества находятся в противоположных концах ряда влияния пластификаторов на потерю массы образцов композитов при их выдержке в активированном грунте в течение 120 суток (рис. 5.67а).

Возможно, что одна из причин эффекта влияния ДБФ и ДМФ на водопоглощение и потерю массы ПКМ при выдержке в активированном грунте связана с их способностью к растворению в воде и миграцией из композита в воду и грунт.

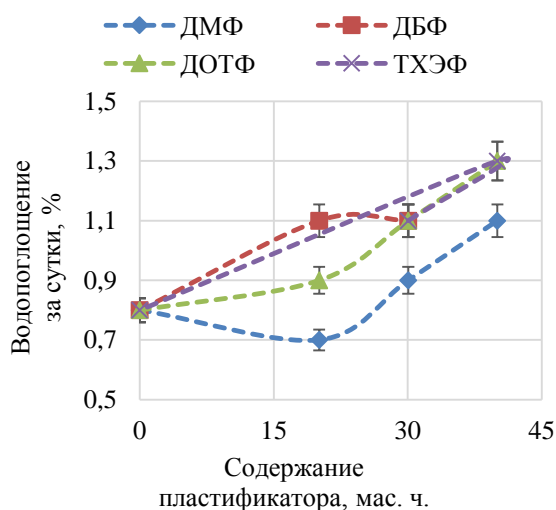


Рисунок 5.116 – Зависимость водопоглощения за сутки образцов ПКМ от содержания пластификатора

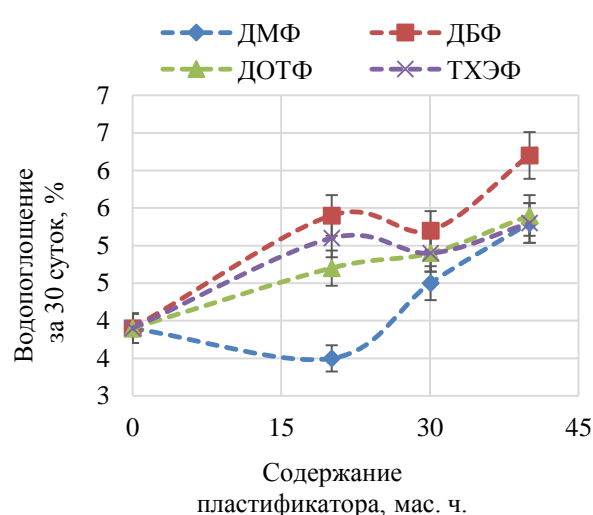


Рисунок 5.117 – Зависимость водопоглощения за 30 суток образцов ПКМ от содержания пластификатора

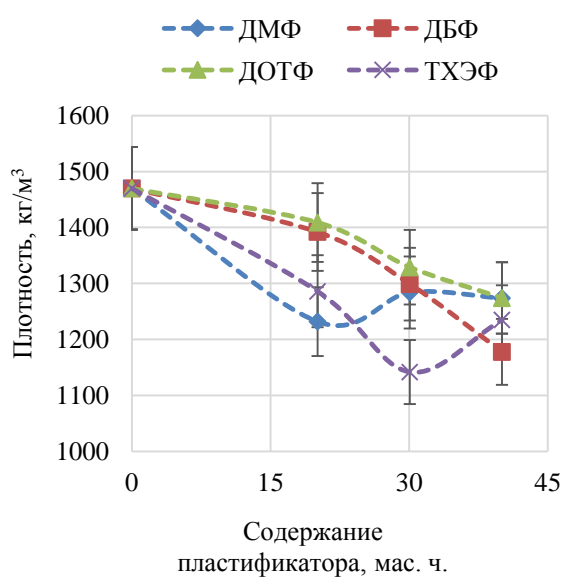


Рисунок 5.118 – Зависимость плотности образцов ПКМ от содержания пластификатора

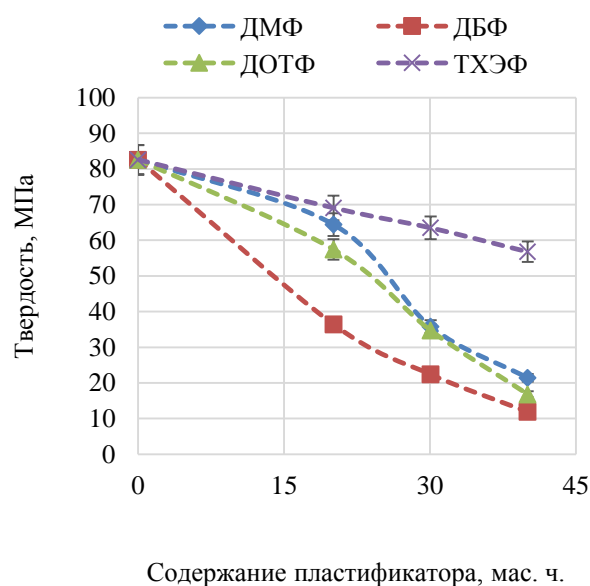


Рисунок 5.119 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания пластификатора

При выдержке композитов в активированном грунте в течение 120 суток вид пластификатора и его содержание оказывают заметное влияние на изменение их физико-механических свойств. Если у композита без пластификаторов ударная

вязкость (рис. 5.68а) снижается на 82,2 %, а прочность при изгибе – на 52,8 % (рис. 5.68б), то у композитов с пластификаторами проявляются другие тенденции с различными лидерами среди пластификаторов для каждого свойства.

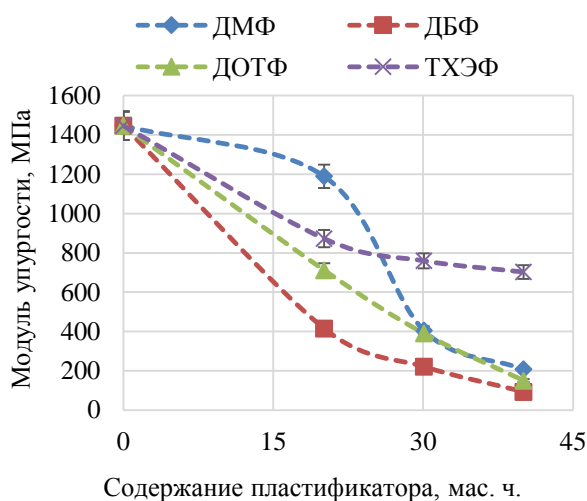


Рисунок 5.120 – Зависимость модуля упругости при сжатии образцов ПКМ от содержания пластификатора

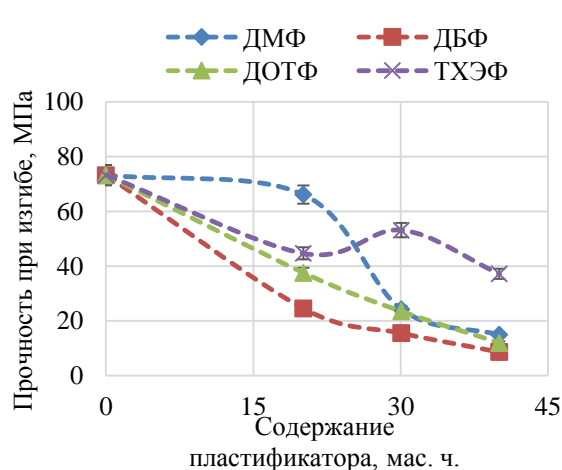


Рисунок 5.121 – Зависимость прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания пластификатора

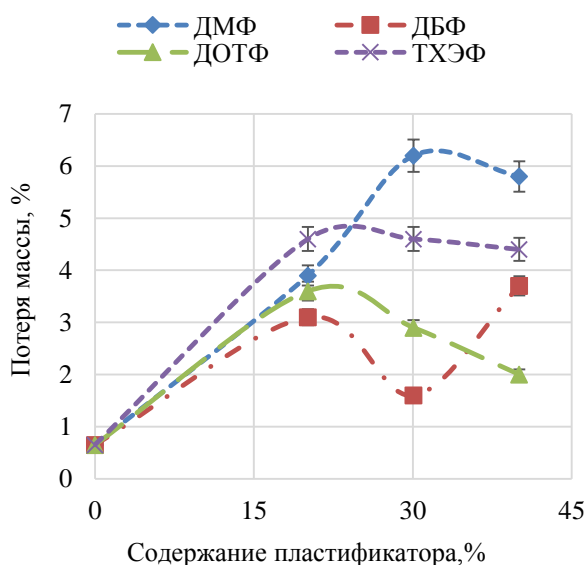


Рисунок 5.122 – Зависимость потери массы образцами ПКМ после выдержки в грунте от содержания пластификатора

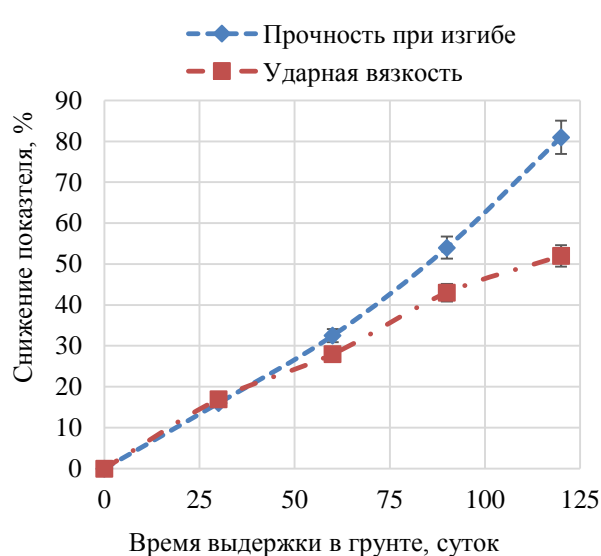


Рисунок 5.123 – Зависимость падения показателей физико-механических свойств образцов ПКМ от продолжительности экспонирования в грунте

Исходя из полученных результатов, можно считать, что вид и доля пластификатора в композите могут быть инструментами регулирования скорости его биоразложения в грунте и изменения показателей его физико-механических свойств при экспонировании в активированном грунте

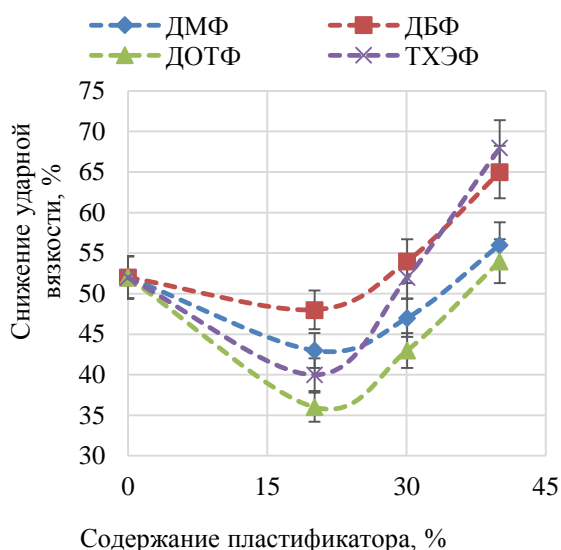


Рисунок 5.124 – Падения показателя ударной вязкости после выдержки образцов ПКМ в грунте от содержания пластификатора

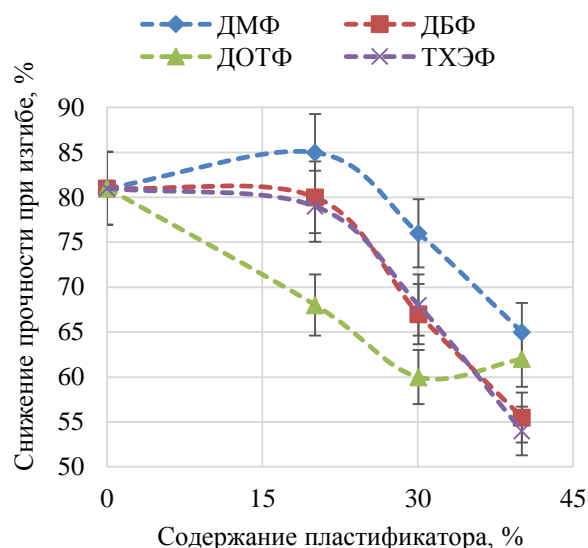


Рисунок 5.125 – Падения показателя прочности при изгибе после выдержки образцов ПКМ в грунте от содержания пластификатора

#### 5.14 Композиты с полимерной фазой поливинилхлорида повышенной биостойкости

Для оценки влияния содержания препарата биозащиты «Ултан» на физико-механические свойства ПКМ была получена серия образцов по рецептурам, представленным в таблице 5.19.

Для полученных образцов полимерных композиционных материалов были определены показатели твердости по Бринеллю, пластичности, модуля упругости при сжатии и потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 100 суток.

По данным регрессионного анализа для доверительной вероятности не менее 0,90 ( $P = 0,90$ ) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния на эти свойства ( $Y_1$ ) содержания препарата «Ултан» ( $Z_1$ , мас. ч.) на 100 массовых частей поливинилхлорида с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

- твердость по Бринеллю, МПа ( $Y_1$ ):  $Y_1 = 69,65 - 0,78 \cdot Z$  ( $R^2 = 0,91$ );
- пластичность, % ( $Y_2$ ):  $Y_2 = 38,47 + 5,67 \cdot Z - 0,44 \cdot Z^2$  ( $R^2 = 0,99$ );
- модуль упругости при сжатии, МПа ( $Y_3$ ):  $Y_3 = 743,08 - 9,14 \cdot Z$  ( $R^2 = 0,91$ );

– потеря массы после выдержки в активированном грунте в течение 60 суток, % ( $Y_4$ ):  $Y_4 = 0,27 - 0,01 \cdot Z$  ( $R^2 = 0,82$ ).

Таблица 5.19 – Рецептуры исследованных композитов

№	Содержание компонента, мас. ч.				
	ПВХ	ПЭ-Воск	ДБФ	Наполнитель	Препарат «Ултан»
1	100,0	3,7	19,8	123,5	0,0
2	100,0	3,7	19,8	123,5	1,2
3	100,0	3,7	19,8	123,5	3,1
4	100,0	3,7	19,8	123,5	12,3

Показатели твердости по Бринеллю (рис. 5.126) и модуля упругости при сжатии (рис. 5.127) образцов ПКМ снижаются с увеличением расхода препарата «Ултан», несмотря на высокие значения показателя жесткости и твердости, характерные для солей, входящих в состав препарата. Такое влияние препарата «Ултан» может быть объяснено снижением интенсивности межфазного взаимодействия между полимерной матрицей и модифицированным древесным наполнителем вследствие различий в полярности молекул компонентов препарата и поливинилхлорида. Соли хрома, меди и мышьяка являются высокополярными соединениями с ионными связями между входящими в их состав атомами. Концентрируясь на поверхности частиц древесной муки, эти соли препятствуют взаимодействию неполярных макромолекул поливинилхлорида с лигнином и целлюлозой.

Образцы ПКМ с наполнителем, модифицированным препаратом «Ултан», более склонны к пластическим деформациям по сравнению с эталоном (образец 1). При содержании препарата «Ултан» выше 6 мас. ч. показатель пластичности начинает снижаться (рис. 5.128).

С ростом содержания препарата «Ултан» наблюдалась прямо пропорциональное снижение показателя потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 60 суток (рис. 5.129).

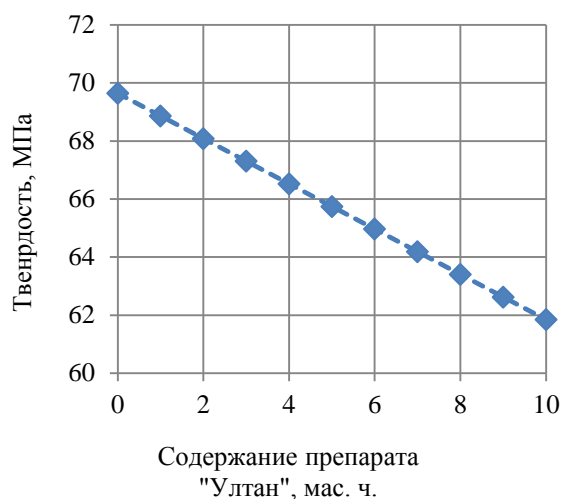


Рисунок 5.126 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов ПКМ от содержания препарата «Ултан» (Z)



Рисунок 5.127 – Зависимость пластичности образцов ПКМ от содержания препарата «Ултан» (Z)

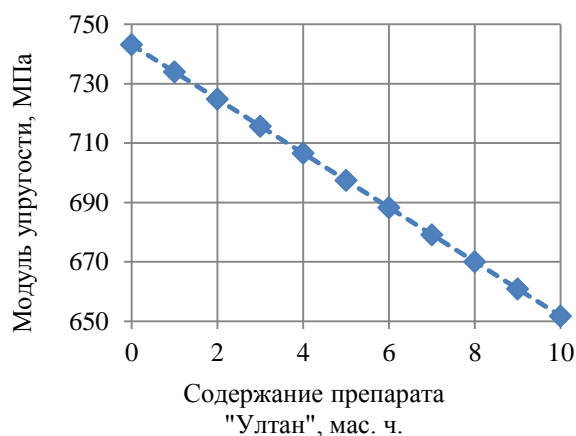


Рисунок 5.128 – Зависимость модуля упругости образцов ПКМ от расхода содержания «Ултан» (Z)

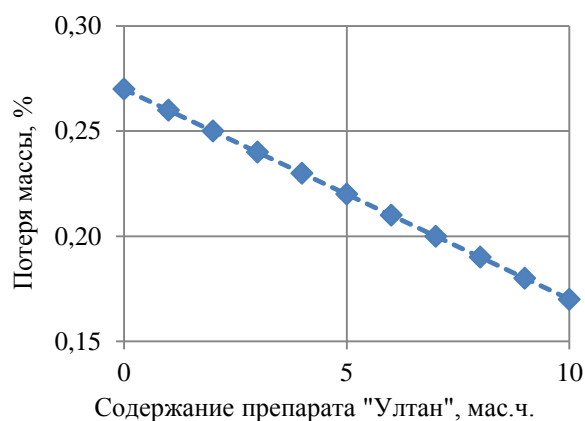


Рисунок 5.129 – Зависимость потери массы после выдержки в активированном грунте в течение 60 суток образцов ПКМ от расхода содержания «Ултан» (Z)

Кривые потери массы образцами ПКМ с полимерной фазой ПВХ и наполнителем, модифицированным препаратом «Ултан», от времени при выдержке в активном грунте приведены на рисунке 5.130.

Показатель потери массы за 120 суток выдержки в активированном грунте для образца ПКМ с не модифицированным наполнителем составил 1,8 мас. %. Для образцов 2, 3 и 4 за аналогичный период потеря массы составила соответственно 0,2, 0,3 и 0,2 %, но с учетом погрешностей являются математически неразличимыми. Таким образом, использование препарата

«Ултан» для модификации древесного наполнителя является эффективным способом повышения биостойкости ПКМ с термопластичной полимерной матрицей.

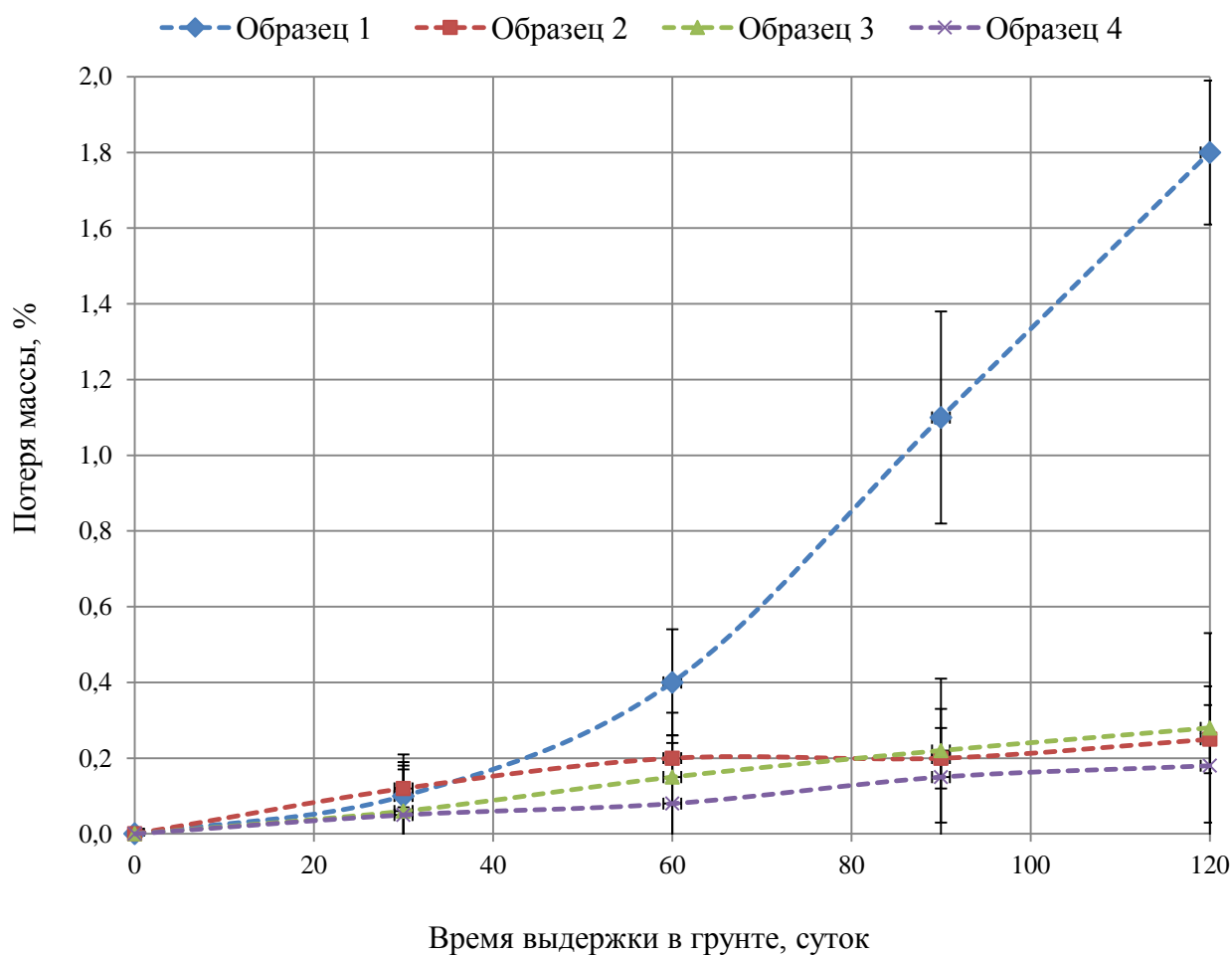


Рисунок 5.130 – Динамика биоразложения образцов композитов в грунте

Полученные данные свидетельствуют о нецелесообразности увеличения содержания препарата «Ултан» более, чем на 2 мас. ч., так как при этом наблюдается снижение большинства физико-механических свойств образцов ПКМ, а показатель потери массы после выдержки в активированном грунте практически не изменяется. Кроме того, высокие расходы препарата «Ултан» так же могут привести к росту себестоимости материала.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5



1. Установлена возможность получения горячим прессованием изделий из экокомпозитов с полимерными фазами первичного и вторичного поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями в виде древесной муки, измельченных промышленных древесных отходов (древесный опил, шлифовальная древесная пыль), промышленных отходов с высоким содержанием поливинилхлорида (флизелиновые обои, линолеум) и некоторых компонентов фитомассы различных растений.

2. По данным регрессионного анализа с доверительной вероятностью не менее 0,9 получены и проанализированы адекватные экспериментально-статистические модели влияния состава экокомпозитов на их физико-механические свойства и биоразложение в активированном грунте.

3. Установлены следующие закономерности:

– значительное влияние на степень биоразложения в грунте экокомпозитов оказывает массовая доля содержания в них лигноцеллюлозных наполнителей;

– высокая степень биоразложения в грунте характерна для экокомпозитов с лигноцеллюлозными наполнителями недревесного происхождения (мука шелухи овса, измельченное сено луговых трав), содержащими большое количество целлюлозы и гемицеллюлоз и небольшое количество лигнина;

– наибольшей степенью биоразложения в грунте обладает композит с полимерной фазой вторичного поливинилхлорида (отходами эксплуатации потолочных панелей) и измельченным сеном луговых трав;

– увеличение степени биоразложения в грунте экокомпозитов увеличивается не только с увеличением содержания целлюлоз в исследованных лигноцеллюлозных наполнителях, но и с ростом содержания в них гемицеллюлоз;

– значительное влияние на некоторые физико-механические свойства экокомпозитов оказывает влияние не только содержание в них и вид лигноцеллюлозных наполнителей, но также вид исследованных синтетических термопластичных полимеров, вид и содержание различных технологических добавок (компатибилизаторов, пластификаторов, лубрикантов) и добавок специального назначения (антисептиков, измельченного кварца),

– увеличение содержания лубриканта в составе композитов с полимерной фазой поливинилхлорида приводит к улучшению распределения наполнителя в полимерной фазе и как следствие к увеличению большинства рассмотренных физико-механических свойств.

4. Разработаны для практического применения рецептуры экокомпозитов с полимерной фазой первичных и вторичных полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями древесного и недревесного происхождения с требуемыми наборами значений физико-механических свойств и степени биоразложения в грунте. Изделия из экокомпозитов с такими рецептурами не уступают по физико-механическим свойствам широко используемым древесно-полимерным композитам с полиэтиленовым связующим наполненным древесной мукой.

5. Результаты проведенных исследований показали, что на свойства полученных экокомпозитов исследованные факторы оказывают влияние различного характера. Это требует решения оптимизационных задач для разработки рецептуры компонентов и необходимых технологических параметров для получения изделий с необходимым комплексом свойств из экокомпозитов с полимерной фазой первичных и вторичных синтетических полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) и лигноцеллюлозными наполнителями древесного и недревесного происхождения.

## ГЛАВА 6

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения изделий из эко- и биокomпозитов с полимерными фазами природных и синтетических термопластов и лигноцеллюлозными наполнителями применяют традиционные методы переработки термопластичных полимеров. Наиболее распространенным способом переработки таких композитов на сегодняшний день является экструзия. Эту технологию применяют для производства из композитов с лигноцеллюлозными наполнителями преимущественно профильно-погонажных изделий: досок и панелей для пола, ограждений, облицовочных досок и панелей для наружного применения на открытом воздухе, тонких и толстых листов и трубчатых элементов.

Экструзия является высокопроизводительным методом переработки полимерных материалов однако имеет ряд недостатков. Одной из основных трудностей экструзии высоконаполненных композитов является необходимость компаундирования высоковязких, малотекучих, разнородных по физическим и химическим свойствам компонентов. Кроме того, изделия из композитов обычно имеют довольно большие геометрические размеры и массу, превышающие аналогичные параметры изделий из ненаполненных полимеров, что усложняет их охлаждение после выхода из экструдера.

Также экструзия не является подходящим методом для производства более сложных в конструкционном плане изделий (тары, фурнитуры и т.д.), либо рулонных материалов (напольных и настенных покрытий, изоляционных мембран, сеток и т.д.). Полученные в работе результаты показывают, что такие изделия, могут изготавливаться из экокомпозитов и биокomпозитов методами горячего прессования и каландрования.

## **6.1 Разработка технологии получения изделий методом горячего прессования из экокомпозитов и биокомпозитов**

Используя полученные в работе экспериментально-статистические зависимости свойств экокомпозитов и биокомпозитов можно находить оптимальные технологические параметры (рецептуру компонентов и др.) с учетом требований потребителей продукции, возможностей оборудования и варьирования значений технологических факторов для конкретного предприятия.

### **6.1.1 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и шлифовальной пылью березовой фанеры методом горячего прессования**

По результатам работы перспективными для практического применения по ряду физико-механических свойств и биостойкости могут быть экокомпозиты с полимерной фазой первичного полиэтилена и шлифовальной пыли березовой фанеры, которые не уступают по этим свойствам ДПК с древесной мукой (ДПК<sub>пэнд</sub>).

Для поиска оптимальных технологических параметров получения методом горячего прессования плит толщиной 4 мм из экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности (ПЭНД) и шлифовальной пыли березы был составлен и реализован план эксперимента Плэккетта-Бермана [202] с двукратным повторением опытов (таблица 6.1 и 6.2) со следующими входными факторами ( $Z_i$ ):

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

$Z_2$  – содержание металена F-1 108 (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.

Таблица 6.1 – План эксперимента с кодированными значениями факторов

Номер образца	Кодированные значения факторов ( $x_i$ )						
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1

Полимерным связующим был первичный полиэтилен высокой плотности марки 273-83. Содержание в образцах плит лубриканта (стеарата кальция) составляло 1,5 мас. %. Смешение компонентов проводилось методом экструзии.

Таблица 6.2 – План эксперимента с натуральными значениями факторов

Номер образца	Натуральные значения факторов ( $Z_i$ )						
	$Z_1$ , мас. ч.	$Z_2$ , мас. ч.	$Z_3$ , °C	$Z_4$ , МПа	$Z_5$ , МПа	$Z_6$ , мин	$Z_7$ , мин
1	25,0	0,0	175	30	12,6	20	5
2	67,0	0,0	175	15	9,4	20	10
3	25,0	1,5	175	15	12,6	10	10
4	67,0	1,5	175	30	9,4	10	5
5	25,0	0,0	185	30	9,4	10	10
6	67,0	0,0	185	15	12,6	10	5
7	25,0	1,5	185	15	9,4	20	5
8	67,0	1,5	185	30	12,6	20	10

Для полученных образцов плит были определены следующие показатели их свойств ( $Y_j$ ):

$Y_1$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$Y_2$  – твердость по Бринеллю, МПа;

$Y_3$  – пластичность, %;

$Y_4$  – модуль упругости при сжатии, МПа;

$Y_5$  – прочность при изгибе, МПа;

$Y_6$  – ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>;

$Y_7$  – водопоглощение за сутки, %;

$Y_8$  – водопоглощение за 30 суток, %;

Средние арифметические значения показателей свойств полученных образцов плит приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Показатели свойств полученных образцов плит

Номер образца	Средние арифметические значения показателей свойств образцов плит							
	$Y_1$ , кг/м <sup>3</sup>	$Y_2$ , МПа	$Y_3$ , %	$Y_4$ , МПа	$Y_5$ , МПа	$Y_6$ , кДж/м <sup>2</sup>	$Y_7$ , %	$Y_8$ , %
1	956	47,2	36,9	569	36,0	14,6	0,0	1,9
2	1015	56,0	36,2	692	15,0	9,1	1,3	7,9
3	934	44,0	37,9	523	18,9	14,0	0,2	1,8
4	1031	54,4	39,0	670	34,5	23,7	1,0	7,6
5	935	45,4	40,2	543	40,7	17,0	0,0	2,5
6	1040	57,9	38,4	720	37,3	12,2	0,7	6,7
7	1033	41,9	41,6	492	20,3	17,9	0,1	1,8
8	1066	46,8	43,0	562	19,5	13,4	0,7	7,7

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

$$Y_1, \text{ кг/м}^3 = 1,79 \cdot Z_1 + 5,11 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$Y_2, \text{ МПа} = 0,22 \cdot Z_1 + 0,21 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_3, \% = 1,68 \cdot Z_2 + 0,21 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_4, \text{ МПа} = 3,13 \cdot Z_1 + 2,51 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_5, \text{ МПа} = 0,18 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_6, \text{ кДж/м}^2 = 0,08 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,93);$$

$$Y_7, \% = 0,02 \cdot Z_1 - 0,06 \cdot Z_5 \quad (R^2 = 0,96);$$

$$Y_8, \% = 0,12 \cdot Z_1 \quad (R^2 = 0,91).$$

Для предполагаемого производства методом горячего прессования по полученным уравнениям регрессии симплексным методом 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 50 МПа;
- ударная вязкость ( $Y_6$ ) – не менее 10 кДж/м<sup>2</sup>;
- 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 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.

Результаты измерений свойств образцов плит полученных при рассчитанных оптимальных значениях технологических параметрах по данной математической модели оптимизационной задачи приведены в таблице 6.4.

Для большинства физико-механических свойств расчетные значения показателей не отклоняются от фактического результата более, чем на 10 %, что свидетельствует о высокой точности разработанной математической модели. Исключениями являются показатели ударной вязкости и водопоглощения за сутки для них расхождение расчетного и фактического значений составляет соответственно 31,4 и 28,6 %.

Таблица 6.4 – Показатели свойств образцов плит полученных при рассчитанных оптимальных значениях технологических параметрах

Свойство	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение, %
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1064	1058	-0,5
Твердость, МПа	54,8	52,6	-4,2
Пластичность, %	39,0	41,6	6,2
Модуль упругости при сжатии, МПа	673	645	-4,4
Прочность при изгибе, МПа	33,3	31,3	-6,4
Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	15,5	11,8	-31,4
Водопоглощение за сутки, %	1,0	1,4	28,6
Водопоглощение за 30 суток, %	8,0	8,4	4,6

Низкое качество математических моделей некоторых свойств можно объяснить наличием нелинейных зависимостей между ними и входными факторами эксперимента. Нелинейные зависимости невозможно установить при проведении эксперимента по плану Плэккетта-Бермана. Поэтому для улучшения качества модели будет необходимо проведение дополнительных экспериментов для установления регрессионных зависимостей с более высокими значениями коэффициента детерминации.



### 6.1.2 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой ПВХ СИ-67 и шлифовальной пылью березовой фанеры методом горячего прессования

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 (табл. 5.5 и 5.6) 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, минуты;

$Z_6$  – продолжительность холодного прессования, минуты.

Таблица 6.5 – План эксперимента с кодированными значениями факторов

Номер образца	Кодированные значения факторов ( $x_i$ )					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
1	-1	-1	-1	1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1
4	1	1	-1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1

Полимерным связующим был первичный суспензионный поливинилхлорид марки СИ-67, пластифицированный дибутилфталатом (ДБФ). Массовое соотношение между ПВХ и ДБФ оставалось постоянным для все опытов и составляло 9:1.

Содержание в образцах плит лубриканта (стеарата кальция) составляло 1,5 мас. %. Смешение компонентов плит проводилось методом экструзии.

Для полученных образцов плит были определены следующие показатели свойств ( $Y_j$ ):

$Y_1$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$Y_2$  – твердость по Бринеллю, МПа;

$Y_3$  – пластичность, %;

$Y_4$  – модуль упругости при сжатии, МПа;

$Y_5$  – прочность при изгибе, МПа;

$Y_6$  – ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>;

$Y_7$  – водопоглощение за сутки, %;

$Y_8$  – водопоглощение за 30 суток, %.

Таблица 5.6 – План эксперимента с натуральными значениями факторов

Номер образца	Натуральные значения факторов ( $Z_i$ )					
	$Z_1$ , мас. ч.	$Z_2$ , °C	$Z_3$ , МПа	$Z_4$ , МПа	$Z_5$ , мин	$Z_6$ , мин
1	25	170	30	12,6	20	5
2	70	170	15	9,4	20	10
3	25	170	15	12,6	10	10
4	70	170	30	9,4	10	5
5	25	180	30	9,4	10	10
6	70	180	15	12,6	10	5
7	25	180	15	9,4	20	5
8	70	180	30	12,6	20	10

Средние арифметические значения показателей свойств полученных образцов плит приведены в таблице 5.7. По результатам регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии, описывающие влияние входных факторов на свойства полученных образцов плит с доверительной вероятностью  $P \geq 0,90$  с коэффициентом детерминации  $R^2$ :

$$Y_1, \text{ кг/м}^3 = 7,85 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_2, \text{ МПа} = 0,27 \cdot Z_1 + 0,55 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_3, \% = 0,14 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_4, \text{ МПа} = 3,82 \cdot Z_1 + 6,26 \cdot Z_2 (R^2 = 0,99);$$

$$Y_5, \text{ МПа} = 0,31 \cdot Z_3 (R^2 = 0,88);$$

$$Y_6, \text{ кДж/м}^2 = -0,08 \cdot Z_1 + 0,07 \cdot Z_2 (R^2 = 0,99);$$

$$Y_7, \% = 0,03 \cdot Z_1 (R^2 = 0,92);$$

$$Y_8, \% = 0,09 \cdot Z_1 (R^2 = 0,89).$$

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

Таблица 5.7 – Показатели свойств полученных образцов плит

Номер образца	Средние арифметические значения показателей свойств образцов плит							
	$Y_1$ , кг/м <sup>3</sup>	$Y_2$ , МПа	$Y_3$ , %	$Y_4$ , МПа	$Y_5$ , МПа	$Y_6$ , кДж/м <sup>2</sup>	$Y_7$ , %	$Y_8$ , %
1	1397	105,0	24,6	1214	77,7	11,0	0,9	1,6
2	1373	116,6	23,3	1380	26,8	6,4	1,6	5,9
3	1356	102,6	24,5	1180	29,3	10,8	1,0	2,4
4	1373	114,1	24,2	1344	62,8	6,5	2,0	7,3
5	1368	103,2	25,2	1188	76,5	10,6	0,6	2,2
6	1380	118,1	24,4	1401	59,3	7,0	1,6	5,6
7	1371	103,5	25,5	1193	31,3	8,5	0,3	2,5
8	1380	112,6	22,6	1322	23,8	5,8	3,1	6,3

**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.

Результаты экспериментальной проверки оптимальных технологических параметров получения плит приведены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Физико-механические показатели образцов плит полученных при оптимальных технологических параметрах

Свойство	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение, %
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1413	1356	-4,2
Твердость, МПа	113,1	110,0	-2,8
Пластичность, %	25,0	23,0	-8,4
Модуль упругости при сжатии, МПа	1321	1328	0,5
Прочность при изгибе, МПа	40,6	36,9	-10,2
Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	8,4	8,0	-4,2
Водопоглощение за 24 ч, %	1,5	1,4	-7,1
Водопоглощение за 30 суток, %	4,6	4,2	-9,5

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

Недостаточно высокое качество моделирования этого свойства можно объяснить наличием нелинейной связи между свойством и входными факторами эксперимента. Для улучшения качества модели будет необходимо проведение дополнительных экспериментов для установления регрессионных зависимостей с более высокими значениями коэффициента детерминации.

### **6.1.3 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной мукой методом горячего прессования изделий**

Для поиска оптимальных технологических параметров получения методом горячего прессования плит из ПКМ с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной мукой был составлен и реализован план эксперимента Плэккетта-Бермана [5] с двукратным повторением опытов (таблицы 6.9 и 6.10) 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 первичный триацетат целлюлозы со степенью этерификации 2,41, пластифицированный триацетином и трибутилфосфатом. Массовое соотношение между ацетатом целлюлозы, триацетином и трифенилфосфатом оставалось постоянным для все опытов и составляло 10:4:1. Содержание в образцах плит лубриканта (стеарата кальция) составляло 1,5 мас. %. Смешение компонентов плит проводилось методом экструзии.

Таблица 6.9 – План эксперимента с кодированными значениями факторов

Номер образца	Кодированные значения факторов ( $x_i$ )					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
1	-1	-1	-1	1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1
4	1	1	-1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1

Таблица 6.10 – План эксперимента с натуральными значениями факторов

Номер образца	Натуральные значения факторов ( $Z_i$ )					
	$Z_1$ , мас. ч.	$Z_2$ , °C	$Z_3$ , МПа	$Z_4$ , МПа	$Z_5$ , мин	$Z_6$ , мин
1	25	180	30	12,6	20	5
2	70	180	15	9,4	20	10
3	25	180	15	12,6	10	10
4	70	180	30	9,4	10	5
5	25	190	30	9,4	10	10
6	70	190	15	12,6	10	5
7	25	190	15	9,4	20	5
8	70	190	30	12,6	20	10

Для полученных образцов были определены следующие показатели свойств ( $Y_j$ ) с доверительной вероятностью  $P \geq 0,90$  и коэффициентом детерминации  $R^2$ :

$Y_1$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$Y_2$  – твердость по Бринеллю, МПа;

$Y_3$  – пластичность, %;

$Y_4$  – модуль упругости при сжатии, МПа;

$Y_5$  – прочность при изгибе, МПа;

$Y_6$  – ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>;

$Y_7$  – водопоглощение за сутки, %;

$Y_8$  – водопоглощение за 30 суток, %;

$Y_9$  – потеря массы после выдержки в грунте в течение 50 суток, %.

Средние арифметические значения показателей свойств полученных образцов плит приведены в таблице 6.11.

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

$$Y_1, \text{ кг/м}^3 = 115,26 \cdot Z_4 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$Y_2, \text{ МПа} = 0,37 \cdot Z_1 + 0,29 \cdot Z_2 + 1,27 \cdot Z_5 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_3, \% = 0,11 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$Y_4, \text{ МПа} = 5,23 \cdot Z_1 + 2,74 \cdot Z_2 + 17,77 \cdot Z_5 \quad (R^2 = 0,99);$$

$$Y_5, \text{ МПа} = 43,87 + 1,20 \cdot Z_3 - 4,31 \cdot Z_6 \quad (R^2 = 0,79);$$

$$Y_6, \text{ кДж/м}^2 = 0,03 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,98);$$

$$Y_7, \% = 0,05 \cdot Z_1 + 0,02 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,95);$$

$$Y_8, \% = 0,16 \cdot Z_1 + 0,04 \cdot Z_2 \quad (R^2 = 0,87);$$

$$Y_9, \% = 0,015 \cdot Z_1 + 0,014 \cdot Z_2 - 0,007 \cdot Z_3 \quad (R^2 = 0,92).$$

Таблица 6.11 – Показатели свойств полученных образцов плит

Номер образца	Средние арифметические значения показателей свойств образцов								
	$Y_1, \text{ кг/м}^3$	$Y_2, \text{ МПа}$	$Y_3, \%$	$Y_4, \text{ МПа}$	$Y_5, \text{ МПа}$	$Y_6, \text{ кДж/м}^2$	$Y_7, \%$	$Y_8, \%$	$Y_9, \%$
1	1282	83,7	77,4	22,6	914	66,4	5,5	3,6	1,2
2	1269	101,2	79,5	20,5	1160	18,9	4,6	7,2	2,9
3	1301	80,5	79,2	20,8	869	22,4	6,6	4,2	1,8
4	1299	94,6	80,0	20,0	1067	54,4	6,3	5,1	2,3
5	1209	75,9	73,6	26,4	806	48,0	5,1	4,3	1,7
6	1269	88,8	77,8	22,2	984	45,3	5,1	8,8	2,7
7	1257	91,5	82,1	17,9	1022	32,7	6,0	4,2	2,7
8	1306	114,1	81,8	18,2	1344	23,4	5,5	4,5	2,2

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

**Целевая функция** (прочность при изгибе,  $Y_5$ )  $\rightarrow$  максимальное значение.

**Ограничения:**

- твердость по Бринеллю ( $Y_2$ ) – не менее 60 МПа;
- ударная вязкость ( $Y_6$ ) – не менее 5 кДж/м<sup>2</sup>;
- водопоглощение за сутки ( $Y_7$ ) – не более 5 мас. %.

**Граничные условия:**

- содержание наполнителя ( $Z_1$ ) – 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 минут;
- продолжительность холодного прессования ( $Z_6$ ) – 5 минут.

Результаты экспериментальной проверки оптимальных технологических параметров получения плит приведены в таблице 6.12.

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



Таблица 6.12 – Физико-механические показатели образцов плит полученных при оптимальных технологических параметрах

Свойство	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение, %
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1072	1316	18,5
Твердость, МПа	87,3	96,2	9,3
Пластичность, %	21,6	17,9	-20,8
Модуль упругости при сжатии, МПа	959	1240	22,7
Прочность при изгибе, МПа	40,6	42,8	5,2
Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	5,7	12,5	54,2
Водопоглощение за сутки, %	5,4	5,0	-9,9
Водопоглощение за 30 суток, %	15,6	14,4	-8,1
Потеря массы после выдержки в активированном грунте в течение 50 суток, %	2,7	2,1	-26,5

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 более, чем на 10 %, что свидетельствует о высокой точности разработанных математических моделей. Низкое качество математических моделей данных свойств можно объяснить наличием нелинейных зависимостей между ними и входными факторами эксперимента. Нелинейные зависимости невозможно установить при проведении эксперимента по плану Плэккетта-Бермана. Поэтому для улучшения качества модели будет необходимо проведение дополнительных экспериментов для установления регрессионных зависимостей с более высокими значениями коэффициента детерминации.

## **6.2 Совершенствование технологии получения изделий из экокомпозитов и биокомпозитов**

### **6.2.1 Термомеханическая модификация наполнителя**

Экокомпозиты с лигноцеллюлозными наполнителями недревесного происхождения могут уступать эталонам с полимерными фазами первичных полимеров

и древесной мукой. Способом увеличения показателей физико-механических свойств экокомпозитов и биокомпозитов является использование специальных добавок: компатибилизаторов, пластификаторов, минеральных веществ. Этот способ регулирования свойств ПКМ подробно рассмотрен в главах 3–5. Другим вариантом улучшения свойств экокомпозитов и биокомпозитов является изменение параметров технологического процесса получения изделий методом горячего прессования (глава 6, параграф 1). Повышение характеристик ПКМ также представляется возможным с помощью метода термомеханической модификации наполнителя.

Для активации древесно-минеральных 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 наполнитель таблетировался. Затем таблетки наполнителей 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 6.13.

В соответствии с представленными рецептурами композиционных материалов, их компоненты были смешаны с помощью одношнекового лабораторного экструдера с тремя зонами нагрева при температуре 170 °С. После охлаждения из полученных стренгов методом горячего прессования изготавливались пластины, из которых вырезались стандартные образы для испытаний физико-механических свойств.

Для полученных композитов были определены показатели следующих свойств: твердость по Бринеллю, контактный модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, ударная вязкость (прочность), а также водопоглощение после 24 часов экспонирования в водной среде.

Таблица 6.13 – Состав композитов и условия активации наполнителей

№ Опыта	Содержание компонента, мас. ч.					Условия активации наполнителей			
	ПВХ	ДМ-180	ПОК	ДФФ	Стеариновая кислота	Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, мин.	Время кипячения, мин.
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	

Результаты испытаний физико-механических свойств образцов исследуемых композитов представлены на рисунках 6.1–6.3.

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 ПОК и ДМ обеспечивает высокую диффузию, а выделяющиеся из древесины экстрактивные вещества обеспечивают дополнительное склеивание частиц наполнителей.

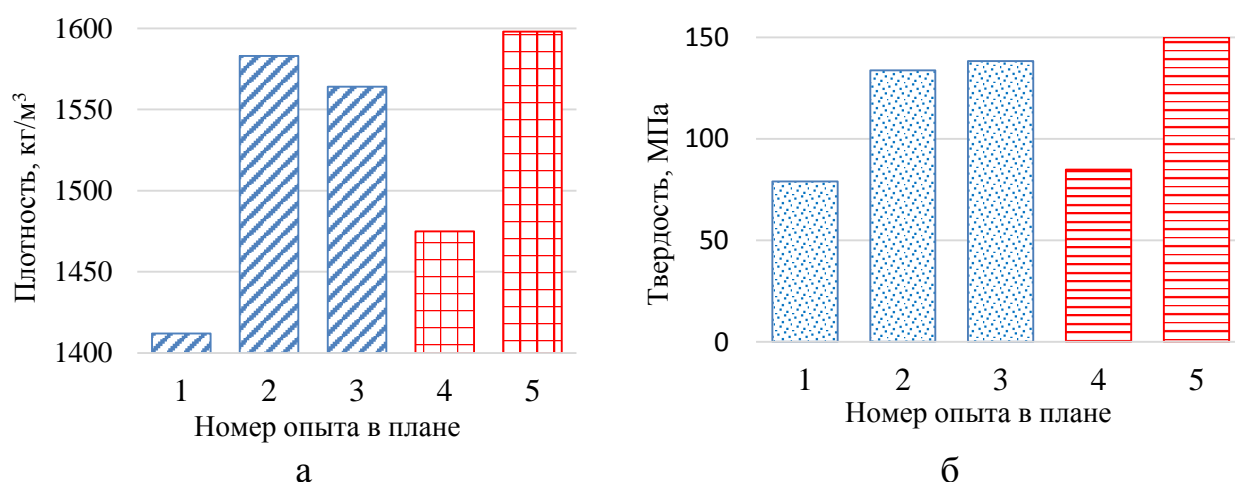


Рисунок 6.1 – Результаты определения показателей образцов ПКМ: а – плотности; б – твердости по Бринеллю

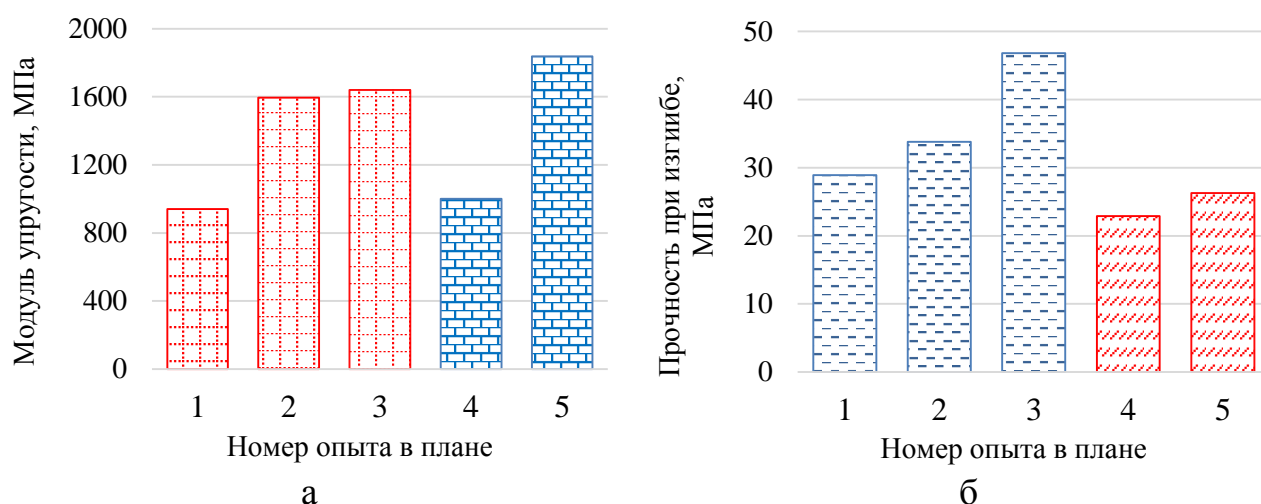


Рисунок 6.2 – Результаты определения показателей образцов ПКМ: а – модуля упругости при сжатии; б – прочности при изгибе

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 показатель прочности при изгибе.

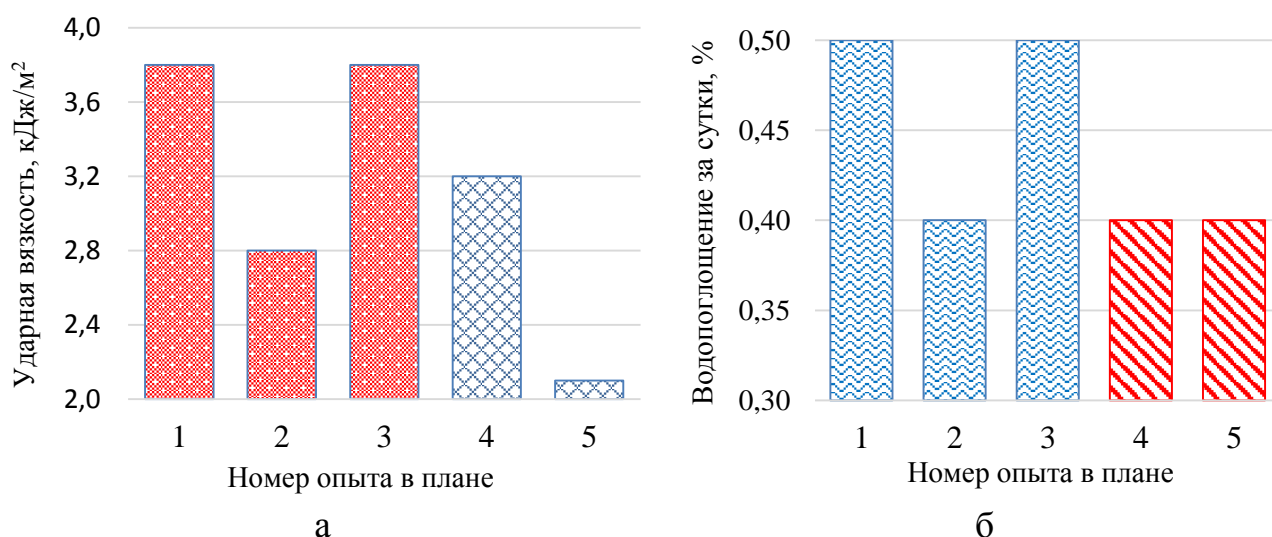


Рисунок 6.3 – Результаты определения показателей образцов ПКМ: а – ударной вязкости; б – водопоглощения за сутки

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. Вываривание 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.

Установлено, что несмотря на значительное увеличение плотностей материалов термомеханическая активация наполнителя практически не оказывает влияния на показатель водопоглощения за 24 часа образцов древесно-минеральных композитов. Предварительная подпрессовка наполнителя приводит к значительному увеличению производительности процесса экструзии композиционного материала и может стать эффективной альтернативой стадии предварительной грануляции при получении профильно-погонажных изделий из ПКМ методом экструзии.

### **6.2.2 Совершенствование технологии получения изделий из экокомпозитов и биокомпозитов методом экструзии**

Отсутствие 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 показателей физико-механических свойств материала.

Для осуществления предварительной подпрессовки наполнителя при получении профильно-погонажных изделий из композитов методом экструзии предлагается использовать высокопроизводительные пресс-грануляторы, широко применяемые для производства древесных пеллет. Предполагаемым результатом будет повышение производительности и эксплуатационных характеристик готовой продукции на одностадийных экструзионных линиях для производства профильно-погонажных изделий из композитов с полимерными фазами термопластичных полимеров и лигноцеллюлозными наполнителями.

Введение дополнительной стадии пресс-гранулирования в технологический процесс экструзии профильно-погонажных изделий предполагается непосредственно перед стадией экструзии профильно-погонажного изделия (рис. 6.4).

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



Рисунок 6.4 – Схема технологического процесса производства профильно-погонажных изделий из композитов с полимерной фазой синтетических и природных термопластов и лигноцеллюлозными наполнителями

В качестве лигноцеллюлозного наполнителя использовали древесную муку марки 180, в качестве полимерной фазы – полиэтилен высокой плотности давления (ПЭНД-273.83), в качестве компатибилизатора – метален f-1108, в качестве лубриканта – полиэтиленовый воск марки ПВ-200. Для проведения опытно-промышленной апробации предварительного пресс-гранулирования древесно-полимерной смеси использовался 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.

Усовершенствованный технологический процесс получения профильно-погонажных изделий состоит из последовательности следующих технологических операций: смешение и сушка компонентов древесно-полимерной смеси

(ДПС), осуществляемые с помощью высокоскоростного смесителя марки SRL-Z 200/500 до остаточной влажности 2,5 мас. %; подпрессовка смеси в прессе-грануляторе марки ZLSP 200 R-type при температуре 70–80 °С; экструзия полученных древесно-полимерных пеллет с помощью двухшнекового экструдера марки BSJSZ-65/132 при температурах 170–210 °С; калибрование; резка; штабелирование.

В результате проведения испытаний было получено три типа изделий из полимерного композита. 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 была 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 таблицы 6.14.

Таблица 6.14 – Результаты испытаний физико-механических свойств образцов композитов

Показатель	Композит		
	Тип 1	Тип 1	Тип 3
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	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 <sup>2</sup>	5,2	4,8	5,1
Водопоглощение за сутки, %	0,6	0,5	0,4

Как видно из данных таблицы 6.14, у образцов композитов, полученных по усовершенствованной технологии (тип 3) по сравнению с образцами, полученными по одностадийной схеме (тип 1) возрастают показатели твердости и жесткости (модуля упругости при сжатии), а также показатель прочности при изгибе, являющийся важнейшим для профильно-погонажных изделий. Показатели ударной вязкости и водопоглощения за сутки сопоставимы

с уровнем аналогичных показателей прототипов. Увеличение плотности материалов, полученных по предлагаемому способу, по сравнению с композитами, полученными по традиционным одно- и двух стадийной схемам, косвенно характеризует возросшую однородность структуры композитов, вследствие улучшения распределение частиц наполнителя в полимерной матрице и снижения количества дефектов, вызванных локальными перегревами материала в процессе экструзии.

По сравнению с образцами композитов, полученных по классической двухстадийной схеме (тип 2), образцы, полученные по усовершенствованной технологии (тип 3) незначительно уступают им по плотности, твердости, модуля упругости при сжатии, прочности при изгибе и превосходит по ударной вязкости и водостойкости. В целом, композиты полученные с применением пресс-гранулятора обладают комплексом- физико-механических свойств соответствующих уровню ПКМ, полученных по двух стадийной схеме. Кроме того, введение в технологический процесс стадии предварительного пеллетирования древесно-полимерной смеси на 18 % увеличивает производительность его лимитирующей стадии – экструзии.

### **6.3 Разработка технологии получения изделий из экокомпозитов и биокомпозитов**

#### **6.3.1 Описание универсальной технологической схемы получения профильно-погонажных изделий из экокомпозитов методом экструзии**

Структурная схема получения изделий из биокомпозитов и экокомпозитов методом горячего прессования представлена на рисунке 6.5 Процесс производства изделия проходит по следующим технологическими стадиями:

1. Прием, хранение и подготовка сырья;
2. Дозирование и механическое смешение компонентов;
3. Предварительное пресс-гранулирование смеси компонентов;



4. Экструзия и получение гранул смеси компонентов (ГСК);
5. Калибрование и охлаждение профиля;
6. Резка и штабелирования профиля;
7. Шлифование профиля.

Требуемые свойства материала для изготовления декинга, представлены в таблице 6.15.

Таблица 6.15 – Требуемые свойства композита для изготовления декинга

Свойство	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1150-1250
Прочность при изгибе, МПа, не менее	20,0
Водопоглощение за 24 ч, мас. %, не более:	2,5
Модуль упругости при сжатии, МПа, не менее	500
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> , не менее:	5,0

Перечисленным в таблице 6.15 требованиям соответствует экокомпозит следующего состава:

- шлифовальная пыль березовой фанеры – 105,0 мас. ч.;
- компатибилизатор – 3,5 мас. ч.;
- полиэтилен высокой плотности – 100,0 мас. ч.;
- технологические добавки – 15,0 мас. ч.

Шлифовальная пыль березовой фанеры, расфасованная по 15–25 кг в бумажные с полиэтиленовым вкладышем или полипропиленовые мешки, поступает на поддонах в виде паллетов, стянутых стрейч-пленкой, и хранится в закрытых помещениях.

Полиэтилен высокой плотности, компатибилизатор и специальные технологические добавки (краситель, лубрикант, светостабилизатор, термостабилизатор), расфасованные в полипропиленовые мешки (25–50 кг), хранятся в закрытых помещениях.

Отмеренные в бункерах-дозаторах в соответствии с рецептурой компоненты ПКМ засыпаются в высокоскоростной двухстадийный смеситель (рис. 6.5, поз. 1).

Смешение компонентов происходит в два этапа. На первом этапе в первой камере смесителя древесно-полимерная смесь нагревается до 100–120 °С для снижения влажности ее компонентов и перемешивается в течение 6–10 минут (при необходимости доведения влажности смеси компонентов до 1–2 % продолжительность первой стадии смешения может быть увеличена). Нагрев древесно-полимерной смеси на первой стадии смешения осуществляется за счет электронагревателя, а также энергии, выделяющейся при трении частиц древесно-полимерной смеси.

Компоненты композита транспортируются со склада к месту растаривания. Растаривание пакетов с исходными компонентами происходит вручную. Растаренные компоненты вручную загружаются в бункеры-дозаторы (рис. 6.5, поз. 1).

На втором этапе смешения во второй камере смесителя происходит охлаждение смеси до комнатной температуры. С целью охлаждения смеси в рубашку второй камеры смесителя поступает водопроводная вода.

Полученная смесь направляется к пресс-гранулятору (рис. 6.5, поз. 3) на стадию предварительной подпрессовки. Далее смесь компонентов в форме pellets высыпается в полипропиленовый биг-бэг (250–500 кг) и транспортируется к двухшнековому экструдеру (рис. 6.5, поз. 4) и вручную засыпается в него через загрузочную воронку. Экструдер имеет зону дегазации и снабжен принудительным питателем, который под давлением направляет смесь компонентов в материальный цилиндр экструдера. В рубашку второй камеры смесителя поступает водопроводная вода.

Экструзия проходит при температурах 160–190 °С в первой, второй и третьей зонах нагрева и 200–210 °С в четвертой. Давление в экструзионной головке составляет 10–15 МПа. Остаточное давление в устройствах дегазации составляет 0,09–0,1 МПа.

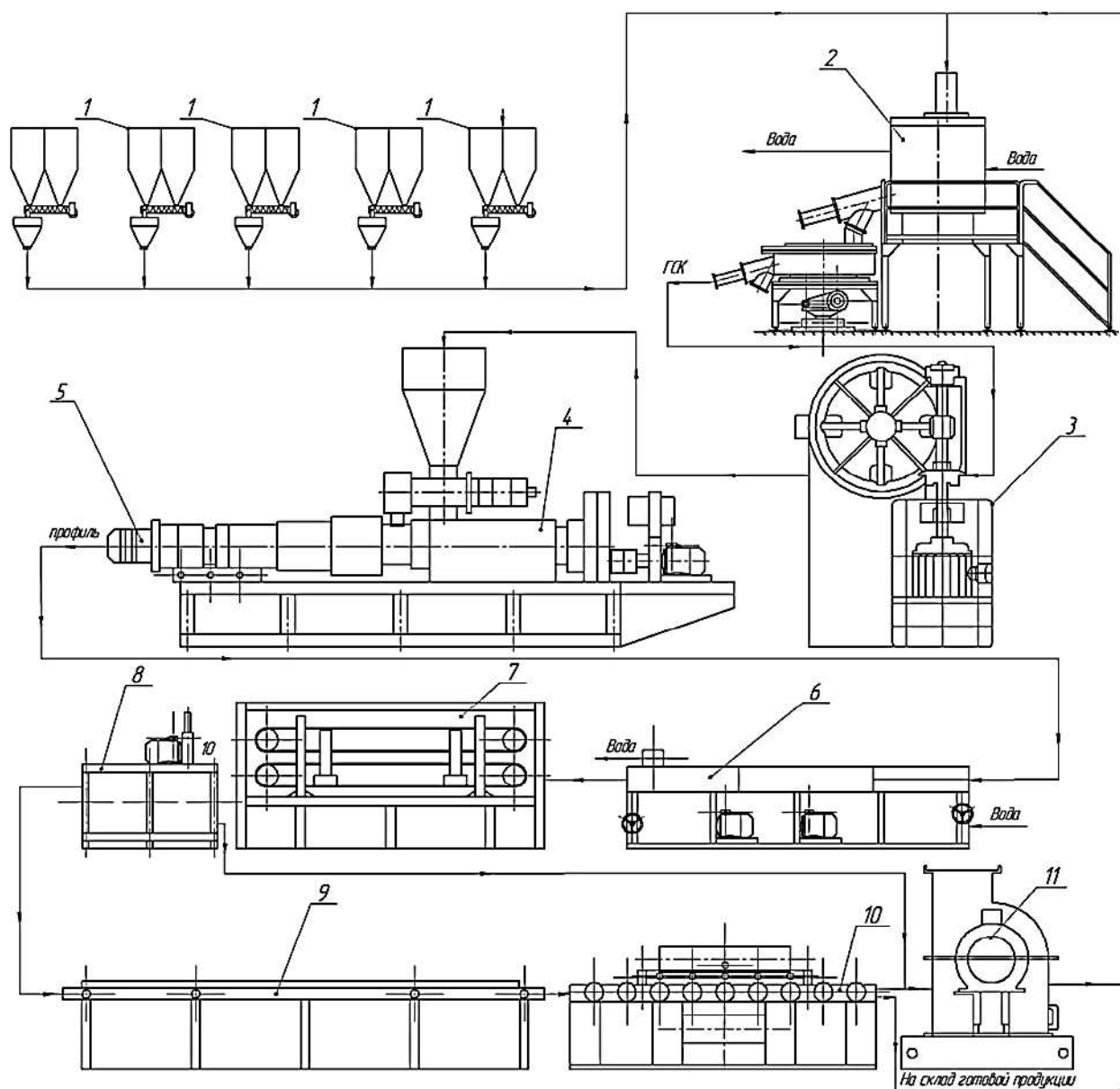


Рисунок 6.5 – Структурная схема получения профильно-погонажных изделий из био- и экоматериалов методом экструзии: 1 – бункер-дозатор; 2 – двухстадийный смеситель; 3 – пресс-гранулятор; 4 – двухшнековый экструдер; 5 – экструзионная головка; 6 – калибровочный стол; 7 – тянущее устройство; 8 – отрезное устройство; 9 – штабелирующее устройство; 10 – шлифовальная установка; 11 – мельница-дробилка

На выходе из экструдера полученный профиль (декинг) захватывается тянущим устройством (рис. 6.5, поз. 7). Через вакуум-калибровочный (рис. 6.5, поз. 6) стол, снабженный ванной для охлаждения, профиль поступает на отрезное устройство (рис. 6.5, поз. 8) и обрезается по заданной длине. Готовое изделие подается на стол-укладчик (рис. 6.5, поз. 9). Затем профиль обрабатывается в шлифовальной установке (рис. 6.5, поз. 10).

Брак производства декинга поступает в мельницу-дробилку (измельчитель) (рис. 6.5 поз. 11). Полученные отходы направляются на склад и могут быть использованы повторно, Полученный профиль отправляется на склад готовой продукции.

### **6.3.2 Описание универсальной технологической схемы получения цветочных горшков из экокомпозитов и биокомпозитов методом горячего прессования**

Структурная схема получения изделий из биокомпозитов и экокомпозитов методом горячего прессования представлена на рисунке 6.6. Процесс производства проходит по следующим технологическими стадиями:

1. Прием, хранение и подготовка сырья;
2. Дозирование и механическое смешение компонентов;
3. Предварительное пресс-гранулирование смеси компонентов;
4. Экструзия и получение гранул смеси компонентов (ГСК);
5. Дозирование гранул смеси компонентов;
6. Формование изделия методом горячего компрессионного прессования ГСК в пресс-формах;
7. Охлаждение изделия под давлением;
8. Сортировка и хранение полученных изделий.

Свойства, требуемые от материала для изготовления цветочных горшков, представлены в таблице 6.16.

Таблица 6.16 – Свойства композита для изготовления цветочных горшков

Свойство	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1050-1150
Твердость по Бринеллю, МПа не менее	40,0
Водопоглощение за сутки, мас. %, не более:	2,0
Водопоглощение за 30 суток, мас. %, не более:	10,0
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> , не менее:	5,0

Перечисленным в таблице 6.16 требованиям соответствует экокомпозит следующего состава:

- шлифовальная пыль березовой фанеры – 67,0 мас. ч.;
- полиэтилен высокой плотности – 100,0 мас. ч.;
- технологические добавки – 10,0 мас. ч.

Стадии 1–4 технологического процесса получения изделий из биокомпозитов и экокомпозитов методом горячего прессования повторяют соответствующие стадии процесса получения профильно-погонажных изделий из биокомпозитов и экокомпозитов методом экструзии, описаны в разделе 6.3.1.

На выходе из экструдера композит подвергается измельчению режущим устройством (рис. 6.5 поз. 6). Размер полученных гранул составляет 2–4 мм.

Охлажденные до комнатной температуры гранулы древесно- полимерной смеси высыпаются в полипропиленовый биг-бэг (250–500 кг), который транспортируется к горячему прессу (рис. 6.5, поз. 7).

Прессование происходит при температуре 185 °С в закрытой многогнездной пресс-форме. Процесс формования изделия методом горячего прессования включает следующие этапы: выдержка без давления в течение 3 минут, выдержка под давлением 6 минут при 15 МПа, сброс давления 1 минута.

После сброса давления пресс-формы переносят в соседний гидравлический пресс. Принудительный отвод тепла от плит пресса обеспечивается циркуляцией технической воды. Продолжительность охлаждения под давлением составляет 5 минут под давлением 9,9 МПа. Время одного полного цикла прессования составляет 10–15 минут.

Полученные изделия проверяются по показателям качества в соответствии с требованиями технических условий. Кондиционные изделия отправляются на склад готовой продукции. Брак и остатки изделия после испытаний направляются на дробление (рис. 6.5, поз. 8) и повторное использование.

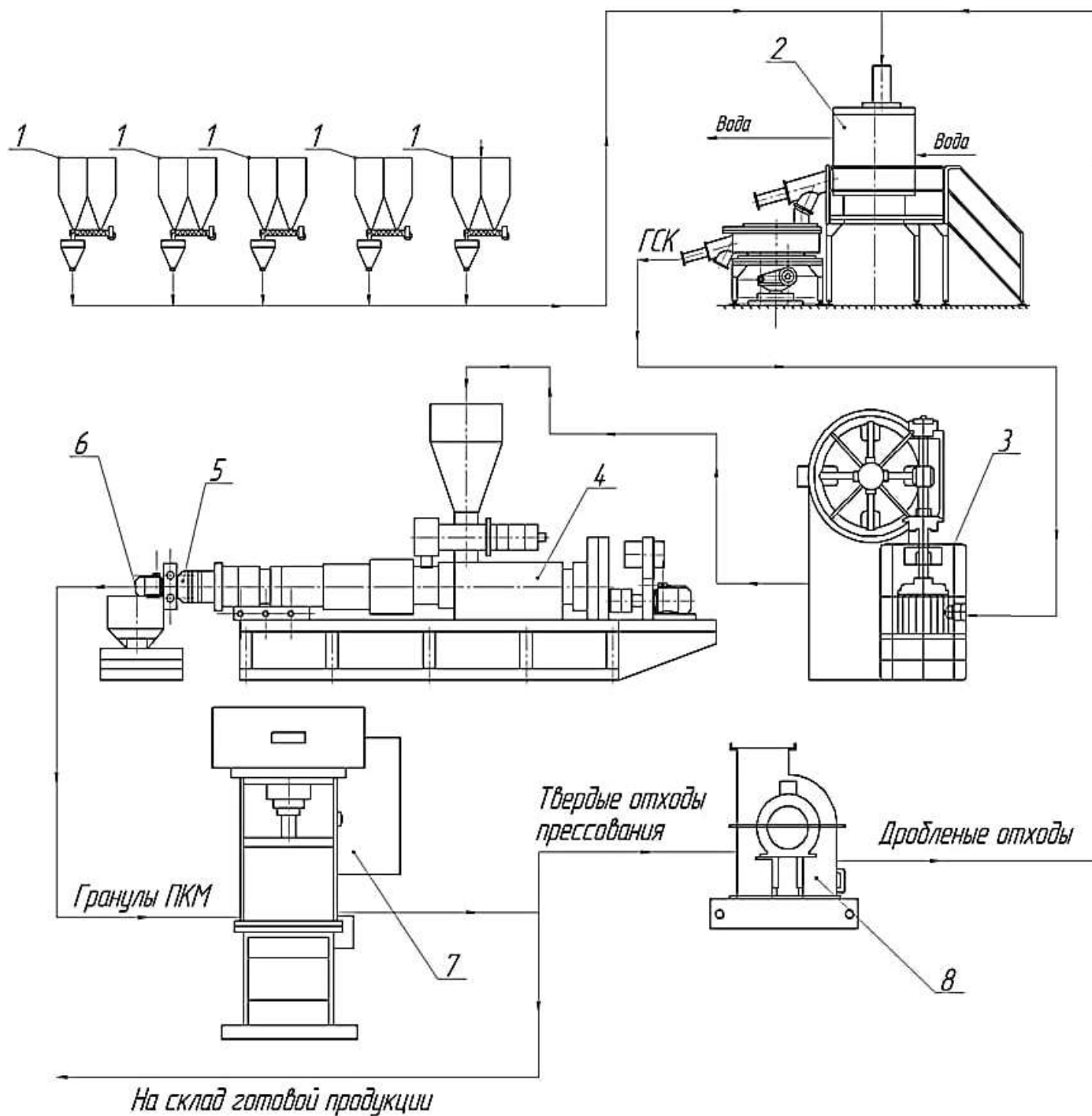


Рисунок 6.6 – Структурная схема получения изделий из био- и экокомполитов методом горячего прессования: 1 – бункер-дозатор; 2 – высокоскоростной двухстадийный смеситель; 3 – пресс-гранулятор; 4 – двухшнековый экструдер; 5 – экструзионная головка; 6 – отрезное устройство, 7 – гидравлический пресс; 8 – мельница-дробилка

### 6.3.3 Описание универсальной технологической схемы получения изделий из экокомпозитов и биокомпозитов методом каландрования

Структурная схема получения рулонных изделий из биокомпозитов и экокомпозитов методом каландрования представлена на рисунке 6.7. Процесс производства изделия проходит по следующим технологическими стадиями:

1. Прием, хранение и подготовка сырья.
2. Дозирование и механическое смешение компонентов.
3. Предварительное пресс-гранулирование смеси компонентов.
4. Экструзия и получение гранул смеси компонентов (ГСК).
5. Дозирование гранул смеси компонентов.
6. Каландрование.
7. Охлаждение, обрезка кромок, намотка готового материала в материнский рулон.
8. Приемка, разбраковка, упаковка и маркировка готовой продукции.

Свойства, требуемые от материала для изготовления изоляционной мембраны, представлены в таблице 6.17.

Таблица 6.17 – Требуемые свойства композита для изготовления изоляционной мембраны

Свойство	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1350-1450
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	15,0
Водопоглощение за 24 ч, мас. %, не более:	1,5
Модуль упругости при сжатии, МПа, не менее	400
Число упругости, %, не менее	75,0

Перечисленным в таблице 6.17 требованиям соответствует экокомпозит следующего состава:

- поливинилхлорид марки СИ-67 – 67,5 мас. %;
- дибутилфталат – 8,5 мас. %;

- костра конопля технической – 24 мас. %;
- фталоцианиновый пигмент синий – 0,75 мас. %;
- диоксид титана – 2,25 мас. %;
- стеарат кадмия – 0,5 мас. %.

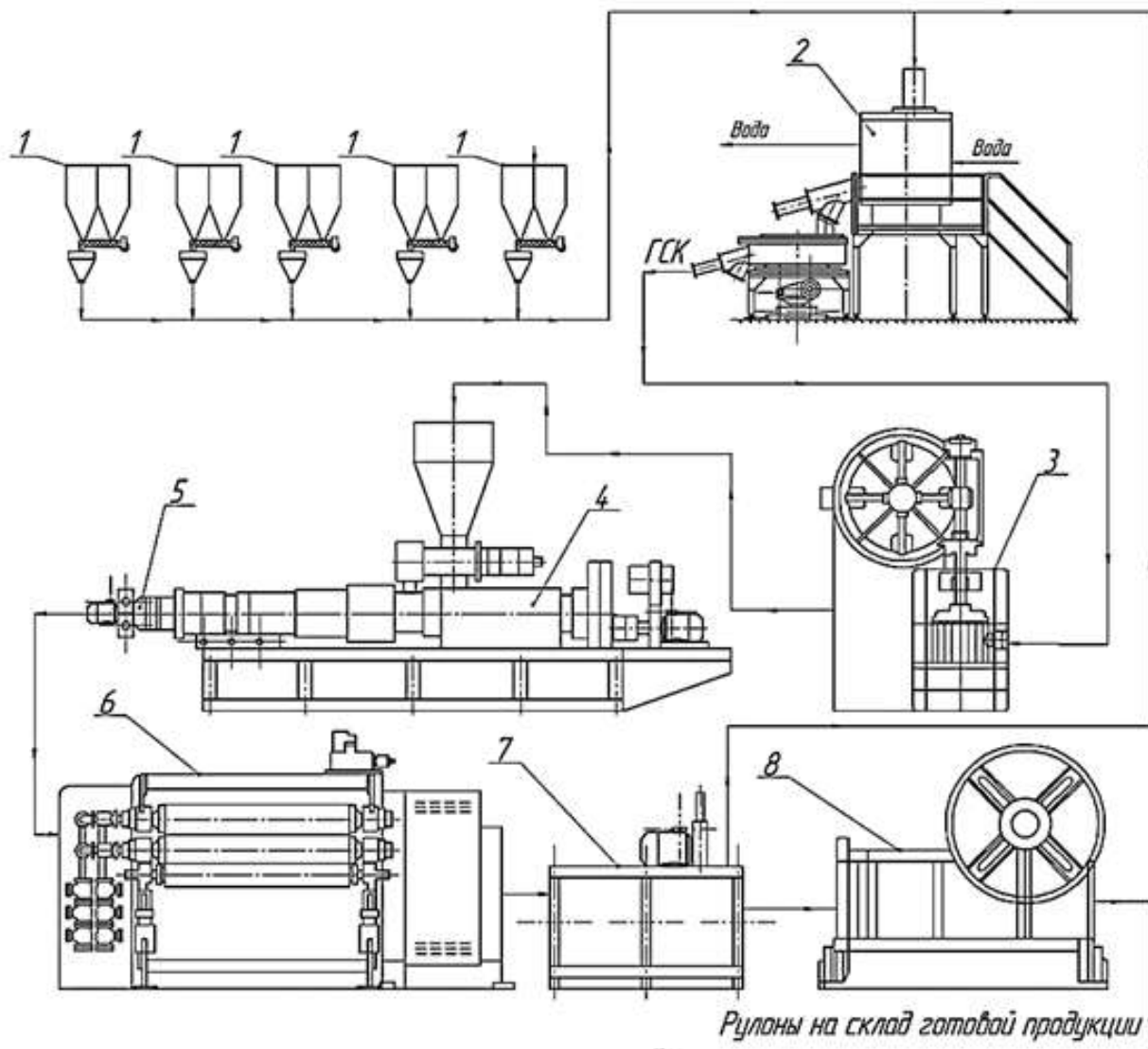


Рисунок 6.7 – Структурная схема получения рулонных изделий из биокompозитов и экоком-  
позитов методом каландрования 1 – бункер-дозатор; 2 – высокоскоростной двухстадийный  
смеситель; 3 – пресс-гранулятор; 4 – двухшнековый экструдер; 5 – экструзионная головка;  
6 – каландр; 7 – отрезное устройство; 8 – наматывающее устройство

Стадии 1–4 технологического процесса получения изделий из биокompозитов и экоком-  
позитов методом каландрования повторяют соответствующие стадии  
процесса получения профильно-погонажных изделий из биокompозитов  
и экокомпозитов методом экструзии, описанными в разделе 6.3.1.



После смешения в экструдере композит направляется в каландровальный станок (рис. 6.7, поз. 6). Принципиальная схема процесса рулонных материалов представлена на рисунке 6.8. Расплав композита попадает в зазор между верхним и средним валками каландра, туда же с размоточного устройства, расположенного над каландром, подают полиэфирную сетку. Совмещенный с сеткой нижний слой пластифицированного композита, огибая средний вал каландра, попадает в зазор между средним и нижним валами, в который подают горячее полотно верхнего слоя.

Каландр, имеет один неподвижный валок (средний), совершающий только вращательное движение, и два других, корпуса подшипников которых перемещаются по отношению к среднему валку. Валки нагреваются маслом. Окружная скорость валков зависит от линейной скорости экструзии и обычно несколько превышает ее.

Регулировка зазора осуществляется двумя ходовыми винтами, перемещающими валок каландра вместе с подшипниковыми узлами на заданную величину. В момент пуска, остановки и для чистки каландра валки размыкаются с помощью пневмопривода.

Толщиномер измеряет толщину материала в продольном (машинном) направлении с помощью сканирующего устройства, которое измеряет толщину готового полотна. Зная толщину, оператор регулирует подачу массы с экструдера.

Если поверхность готового материала должна иметь рельефный рисунок, то нижний валок каландра с гладкой поверхностью меняют на тиснильный валок с требуемым рисунком.

Рекомендуемая температура валков каландра при изготовлении рулонных материалов из экокомпозитов с полимерной фазой поливинилхлорида и шлифовальной пылью березовой фанеры:

- верхний – 125 – 150 °С;
- средний – 125 – 150 °С;
- нижний – 140 – 155 °С.

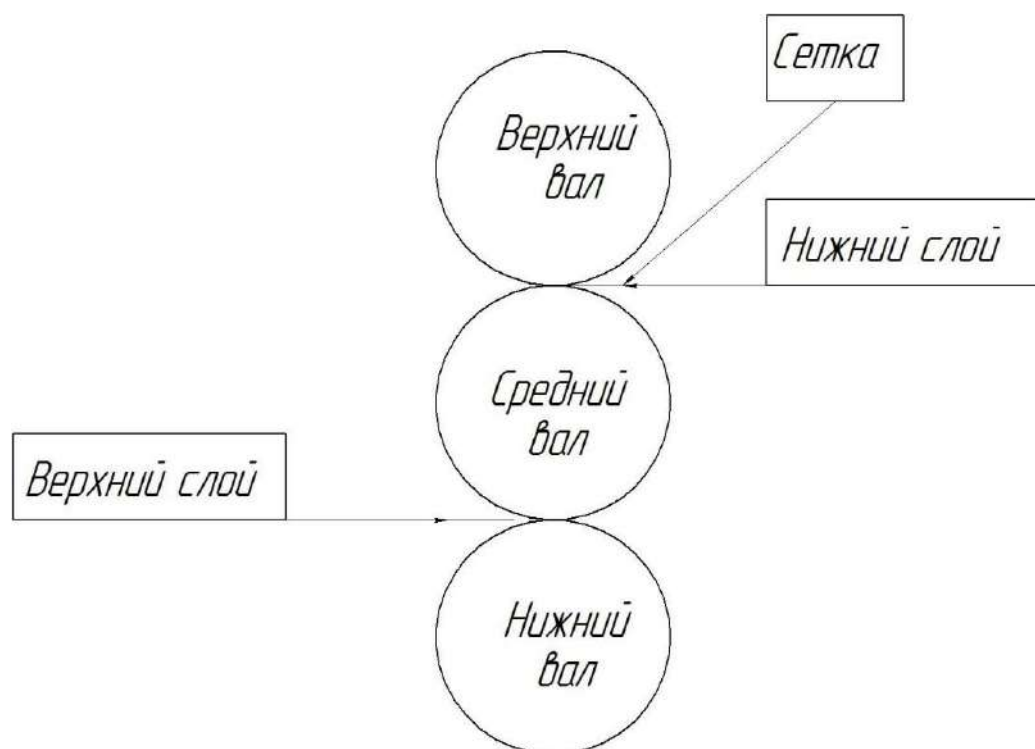


Рисунок 6.8 – Принципиальная схема процесса каландрования рулонных ПВХ-материалов

После армирования и калибровки полотно мембраны поступает с помощью тянущего устройства на устройство для резки кромок (рис. 6.7, поз. 7), а затем на фрикционное намоточное устройство (рис. 6.7, поз. 8). На намоточном устройстве материал на металлическую шпулю сматывается в «материнский» рулон и обрезается устройством поперечной резки. В шпулю вставляется металлическая штанга, и кран-балкой «материнский» рулон транспортируется к месту разбраковки или на накопительную стойку.

Материнский рулон с помощью кран-балки подается на установку для разбраковки готовой продукции, где производится его приемка по количеству и качеству внешнего вида, линейным размерам. Резка на размеры требуемой длины производится дисковым ножом. Рулоны готового материала закатывают в рулоны лицевой стороной внутрь на картонную шпулю диаметром не менее 10 мм и обматывают в стрейч-пленку. Рулоны упаковывают (допускается по согласованию с потребителем без упаковки), маркируют этикеткой, в которой указывают:

- наименование, адрес, номер телефона и сайт предприятия-изготовителя;

- условное обозначение продукции;
- технические условия;
- дата изготовления;
- номер партии;
- размеры полотна в рулоне (длина, ширина, толщина), мм;
- количество полотна в рулоне, м<sup>2</sup>;
- номер бригады;
- контролер ОТК;
- манипуляционный знак «БЕРЕЧЬ ОТ ВЛАГИ»;
- манипуляционный знак «ПРЕДЕЛ ТЕМПЕРАТУРЫ»;
- знак соответствия техническому регламенту.

Готовые рулоны складываются в контейнеры в горизонтальном положении не более чем в 6 рядов по высоте и транспортируются на склад готовой продукции.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6**

1. Найдены оптимальные технологические параметры получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности и шлифовальной пылью березовой фанеры методом горячего прессования.

2. Найдены оптимальные технологические параметры получения изделий из экокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида и шлифовальной пылью березовой фанеры методом горячего прессования.

3. Найдены оптимальные технологические параметры получения изделий из биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы и древесной мукой методом горячего прессования.

4. Предложена технологическая схема получения изделий из экокомпозитов и биокомпозитов с полимерными фазами природных и синтетических термопластичных полимеров и лигноцеллюлозными наполнителями методом экструзии и последующего горячего прессования.

5. Предложена технологическая схема получения изоляционной мембраны методом каландрования из экокомпозита с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида и кострой конопли технической.

6. Показана возможность предварительной термомеханической модификации лигноцеллюлозного наполнителя, позволяющей увеличить некоторые физико-механические свойства материала.

7. Предложен защищенный патентом способ совершенствовании 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.

8. Разработаны и приняты к внедрению на ООО «Стройпластполимер» технологический процесс производства и рецептура изоляционной мембраны на основе поливинилхлорида, армированного кострой конопли технической.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 биокомпозитов приводит к росту водопоглощения и степени биоразложения, что объясняется стерическим эффектом ацетильных групп, затрудняющим эстеразам и гликозидазам доступ к сложноэфирным и гликозидным связям. Так, показатель 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 композита того же состава со степенью ацетилирования 2,41 – 6,3 мас. %

– введение лигноцеллюлозного наполнителя в состав экокомпозитов с полимерными фазами синтетических термопластов приводит к резкому росту их степени биоразложения. Так, введение в состав пластифицированного поливинилхлорида 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 наполнителей недревесного происхождения может приводить к падению показателей твердости и жесткости композитов по сравнению с эталонами с древесной мукой: 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 биодegradацию в грунте био- и экокомпозитов 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 выдержки 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 биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного поливинилхлорида;

– химическое строение и доля пластификатора оказывают влияние не только 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 пластификации ПВХ дибутилфталатом в массовом соотношении 9:1 показатель потери массы после 120 суток выдержки в грунте увеличился в 3,1 раза;

– при совместном действии ДМИФ и ТБФ на ацетат целлюлозы наблюдается синергетический эффект, приводящий к резкому росту ударной вязкости и степени биоразложения материала. Так, ударная вязкость биокомпозита, содержащего 35,5 мас. ч ДМИФ. и 25,8 мас. ч. ТБФ составляет 12,8 кДж/м<sup>2</sup>, а показатель потери массы после 70 суток выдержки в грунте – 22,5 мас. %;

– использование лубриканта ПВ-200 (1–5 мас. ч.) значительно повышает физико-механические свойства экокомпозитов с полимерными фазами синтетических 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.

3. 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;

– температуры и 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;

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

4. 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 симплекс-методом оптимальных рецептур и технологических параметров получения изделий с помощью полученных экспериментально-статистических моделей.

5. 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.

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

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

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

7. Разработан и защищен патентом Российской Федерации способ совершенствовании технологии получения экокомпозитов и биоккомпозитов 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.

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



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vihod, A. Review. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites / A. Vihod, M. R. Sanjay, S. Suchart, P. Jyotishkumar // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 258. – P. 1–27. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120978.
2. Rodriguez, L. J. A literature review on life cycle tools fostering holistic sustainability assessment: An application in biocomposite materials / L. J. Rodriguez, P. Peças, H. Carvalho, C. E. Orrego // *Journal of Environmental Management*. – 2020. 262. – 110308. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110308.
3. Feng, J. Effects of fungal decay on properties of mechanical, chemical, and water absorption of wood plastic composites / J. Feng, S. Li, R. Peng [et al] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2020. – e50022. – DOI: 10.1002/app.50022.
4. Matlin, S. A. Material circularity and the role of the chemical sciences as a key enabler of a sustainable post-trash age / S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf [et al] // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2020. – V. 7. – 100312. – DOI: 10.1016/j.scp.2020.100312.
5. Braghiroli, F. L. Valorization of Biomass Residues from Forest Operations and Wood Manufacturing Presents a Wide Range of Sustainable and Innovative Possibilities / F. L. Braghiroli, L. Passarini // *Current Forestry Reports*. – 2020. – V. 6. – P. 172–183. – DOI: 10.1007/s40725-020-00112-9.
6. Tajeddin, B. The effect of wheat straw bleaching on some mechanical properties of wheat straw/LDPE biocomposites / B. Tajeddin, R.F. Momen // *Journal of Food and Bioprocess Engineering*. – 2020. – V. 3, № 1. – P. 23–28. – DOI: 10.22059/JFABE.2020.75620.
7. Клесов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клесов. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2010. – С. 461–512.
8. Feng, J. Effects of biocide treatments on durability of wood and bamboo/high density polyethylene composites against algal and fungal decay / J. Feng,

J. Chen, M. Chen [et al] // J. Appl. Polym. Sci. – 2017. – V. 134, № 31. – 45148. – DOI: 10.1002/APP.45148.

9. Glukhikh, V. V. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / V. V. Glukhikh, V. G. Buryndin, A. V. Artemov [et al] // Foods and Raw Material. – 2020. – V. 1, № 8. – P.149–154. – DOI: 10.21603/2308-4057-2020-1-149–154.

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

11. Попов, А. А. Биоразлагаемые композиционные материалы (Обзор) / А. А. Попов, А. К. Зыкова, Е. Е. Масталыгина // Химическая физика. – 2020. – Т. 39, № 6. – С. 71–80.

12. Мантия, Ф. Л. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Л. Мантия ; пер. с англ. под. ред. Г. Е. Заикова. – Санкт-Петербург : Профессия, 2006. – 400 с.

13. Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года : утв. Правительством РФ от 24 апреля 2012 г. N 1853п–П8). URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389398> (дата обращения: 21.02.2023).

14. Rakhimov, M. A. Problems of disposal of polymer waste / M. A. Rakhimov, G. M. Rakhimova, E. M. Imanov // Fundamental research. – 2014. – V. 8, № 2. – P. 331–334.

15. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose / J. Simon, H. P. Miller, R. Koch, V. Miiller // Polymer Degradation and Stability – 1998. – V. 59. – P. 107–115.

16. Levi, I. V. Cellulose ethers / I. V. Levi, L.V. Gurkovskaya // Plastic masses. – 1967. – V. 12. – P. 37–39.

17. Cong, Y. B. Cellulose acetate plasticizer systems: structure, morphology and dynamics: ecole doctorale materiaux / Yu Bao Cong. – Université Claude Bernard Lyon, 2015. – 199 p.

18. 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.
19. Татарина, Д. В. Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с костью конопли / Д. В. Татарина, А. Е. Шкуро, П. С. Кривоногов // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 3. – С. 76–80.
20. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства поливинилхлоридного пластика / Х. Х. Сапаев, И. В. Мусов, С. Ю. Хаширова [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 9. – С. 102–105.
21. Кудрявцев, А. Д. Исследование физико-механических свойств ацетилцеллюлозных этролов / А. Д. Кудрявцев, А. Е. Шкуро, П. С. Кривоногов // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 12, № 22. – С. 28–32.
22. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications / A. Samir, F. H. Ashour, A. A. A. Hakim [et al] // Mater Degrad. – 2022. – V. 6, № 68. – DOI: 10.1038/s41529-022-00277-7.
23. Крутько, Э. Т. Технология биоразлагаемых полимерных материалов / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2014. – 105 с.
24. Готлиб, Е. М. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы / Е. М. Готлиб, К. В. Голованова, А. А. Селехова. – Казань : КНИГУ, 2011. – 132 с.
25. Ramesha, M. Plant fibre based biocomposites: Sustainable and renewable green materials / M. Ramesha, K. Palanikumarb, K. Hemachandra // Renewable and Sustainable Energy Review. – 2017. – V. 79. – P. 558–584.
26. Yu L. Polymer blends and composites from renewable resources / L. Yu, K. Dean, L. Li // Progress in Polymer Science. – 2006. – V. 31, № 6. – P. 576–602.
27. Mohanty, K. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World / K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal // Journal of Polymers and the Environment. – 2002. – V. 10, №1. – P. 19–26.

28. Simon, J. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose Polymer / J. Simon, H. P. Muller, R. Koch, V. Muller // Degradation and Stability. –1998. – V. 59. – P. 107–115.
29. Watanabe, S. Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose acetate / S. Watanabe, M. Takai, J. Hayashi // Polimer Sci. C. – 1986. – № 23. – P. 825.
30. Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose diacetate / A. L. Suvorova, L. Y. Demchik, A. L. Peshekhonova, O. A. Sdobnikova // Macromol. Chem. – 1993. – № 5. – P. 1315–1321.
31. Cellulose Esters as Compatibilizers in Wood/Poly (Lactic Acid) Composite / M. Takatani, K. Ikeda, K. Sakamoto, T. Okamoto // Journal of Wood Science. – 2008. – V. 54, №1. – P. 54–61.
32. Preparation and Properties of Plasticized Cellulose Diacetate Using Triacetine/Epoxidized Soybean Oil / S.-H. Lee, S.-Y. Lee, H.-K. Lim [et al] // Polymer Korea. – 2006. – V. 30. – P. 14–21.
33. Expedient, accurate methods for the determination of the degree of substitution of cellulose carboxylic esters: application of UV-vis spectroscopy (dye solvatochromism) and FTIR / R. Casarano, L. C. Fidale, C. M. Lucheti, T. Seoud // Carbohydr. Polym. – 2011. – V. 83. – P. 1285–1292.
34. Samios, E. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution / E. Samios, R. K. Dart, J. V. Dawkins // Polymer. – 1997. – V. 38. – P. 3045–3054.
35. Ghareeb, H. O. Characterization of cellulose acetates according to DS and molar mass using two-dimensional chromatography / H. O. Ghareeb, W. Radke // Carbohydr. Polym. – 2013. – V. 98. – P. 1430–1437.
36. Puleo, A. C. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate / A. C. Puleo, D. R. Paul // Journal of Membrane Science. – 1989. – V. 47. – P.301–332.
37. de Freitas, R. R. M. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate / R. R. M. de

Freitas, A. M. Senna, R. Vagner // *Industrial Crops & Products*. – 2017. – V. 109. – P. 452–458.

38. Ach, A. Biodegradable Plastics Based on Cellulose Acetate / A. Ach // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 1993. – V. 30, № 9–10. – P. 733–740. – DOI: 10.1080/10601329308021259.

39. Kim, J. K. Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites (Engineering Materials) / J. K. Kim, K. Pal. – New York : Springer-Verlag, 2010. – 173 p.

40. Alireza, A. Wood plastic composites as promising green-composites for automotive industries / A. Alireza // *Bioresource Technology*. – 2008. – V.99. – P. 4661–4667.

41. Абушенко, А. В. Вечное, жидкое дерево / А. В. Абушенко, И. В. Воскобойников // *Дерево.RU*. – 2008. – № 2. – С. 78–84.

42. Абушенко, А. В. Настоящее и будущее жидкого дерева / А. В. Абушенко, И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк // *Дерево.RU* – 2008. – № 3. – С. 70–73.

43. Абушенко, А. В. Производство изделий из ДПК / А. В. Абушенко, И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк // *Дерево.RU*. – 2008. – № 4. – С. 88–94

44. Абушенко, А. В. Можно ли построить дом из ДПК? / А. В. Абушенко, И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк // *Дерево.RU*. – 2008. – № 4. – С. 174–177.

45. Абушенко, А. В. Оборудование для экструзии изделий из ДПКТ / А. В. Абушенко, И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк // *Дерево.RU*. – 2008. – № 5. – С. 102–107.

46. Абушенко, А. В. Оборудование для экструзии изделий из ДПКТ. Часть 2 / А. В. Абушенко, И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк // *Дерево.RU*. – 2008. – № 6. – С. 86–93.

47. Абушенко, А. В. Полимер и дерево: выигрышная комбинация / А. В. Абушенко // *Пластикс*. – 2010. – № 1–2. – С. 46–52.

48. Котов, С. Древопластики: тонкости переработки / С. Котов // Пластикс. – 2010. – № 1–2. – С. 53–55.
49. Калитенко, М. Новые перспективы с ДПК-гранулятом / М. Калитенко // Пластикс. – 2010. – № 1–2. – С. 57–58.
50. Mantia, la F. P. Green composites: A brief review / F. P. La Mantia, M. Morreale // Composites: Part A. – 2011. – V. 42. – P. 579–588.
51. Ashori, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries / A. Ashori // Bioresource Technology. – 2008. – V. 99, № 11. – P. 4661–4667. – DOI: 10.1016/j.biortech.2007.09.043.
52. Lahtela, V. Study on the Effect of Construction and Demolition Waste (CDW) Plastic Fractions on the Moisture and Resistance to Indentation of Wood-Polymer Composites (WPC) / V. Lahtela, T. Kärki // Journal of Composites Science. – 2021. – V. 5, № 8. – P. 205.
53. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works / H. Kotiba, K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – V. 98, № 12. – P. 2801–2812.
54. Kartalis, C. N. Recycling of post-used PE packaging film using the restabilization technique / C. N. Kartalis, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner // Polym Degrad Stab. – 2000. – V. 70. – 189e97.
55. Polyamide-6/high-density polyethylene blend using recycled high-density polyethylene as compatibilizer: morphology, mechanical properties, and thermal stability / M. Vallim, J. Araujo, M. Spinace, M. Paoli // Polym Sci Eng. – 2009. – V. 49. – 2005e14.
56. Chaharmahali, M. Mechanical properties of wood plastic composite panels made from waste fiberboard and particleboard / M. Chaharmahali, M. Tajvidi, S. Kazemi-Najaf // Polym. Compos. – 2008. – V. 29, № 6. – P. 606–610.
57. Utilization of Municipal Plastic and Wood Waste in Industrial Manufacturing of Wood Plastic Composites / D. Basalp, F. Tihminlioglu, S. Sofuoglu [et al] // Waste and Biomass Valorization. – 2020. – V. 11. – P. 5419–5430. – DOI: 10.1007/s12649-020-00986-7.

58. Салмерс, Д. Поливинилхлорид / пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб : Профессия, 2007. 736 с.
59. Zhang, Z. Research progress of Novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride) / Z. Zhang, P. Jiang, D. Liu, // J Mater Sci. – 2021. – V. 56. – P. 10155–10182.
60. Wypych, G. PVC Formulary / G. Wypych. – ChemTec Publishing, 2020. – 419 p.
61. Schiller, M. PVC Stabilizers/Additive / M. Schiller. – Hanser, 2013. – 414 p.
62. PVC handbook / C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels, M. T. Berard. – Hanser, 2005. – 701 p.
63. Wypych, G. Handbook of Plasticizers / G. Wypych. – ChemTec Publishing, 2017. – 870 p.
64. Klason, C. The efficiency of cellulosic fillers in common termoplastics / C. Klason, H. E. Stromvall // Filling without processing aids or coupling agents. International J. of Polymeric materials. Part 1. – 1994. – V. 10. – P. 159–187.
65. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами : учебное пособие / В. В. Глухих, Н. М. Мухин, А. Е. Шкуро, В. Г. Бурындин. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2014. – 84 с.
66. Manjunatha, M. Role of engineered fibers on fresh and mechanical properties of concrete prepared with GGBS and PVC waste powder – An experimental study / M. Manjunatha, D. Seth, K. V. G. D. Balaji // Materials Today : Proceedings. – 2021. – V.47. – P. 3683–3693.
67. Merloa, A. Mechanical properties of mortar containing waste plastic (PVC) as aggregate partial replacement / A. Merloa, D. Suarez-Rierab, M. Pavese // Case Studies in Construction Materials. – 2020. – V.13. – e00467.
68. Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its characterization / M. M. Aji, S. Narendren, M. K. Purkait, V. Katiyar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – V.8. – 103650.

69. Recycling of waste poly (vinyl chloride) fill materials to produce new polymer composites with propylene glycol plasticizer and waste sawdust of Albizia lebbeck wood / L. N. Hilary, S. Sultana, Z. Islam [et al] // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. – V. 4. – 100221.

70. Терентьева, Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров : учебное пособие. Часть 2 / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. – Санкт-Петербург : СПбГТУРП, 2015. – 83 с.

71. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно- полимерных композитов (обзор) / В. В. Глухих, А. Е. Шкуро, Т. А. Гуда, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 9. – С. 75–82.

72. Petchwattana, N. Effects of Rice Hull Particle Size and Content on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly (vinyl chloride) / N. Petchwattana, S. Covavisaruch // Journal of Bionic Engineering. – 2013. – V. 10. – P. 110–117.

73. Yan, L. Flax fiber and its composites / L. Yan, N. Chouw, K. Jayaraman // Composites: Part B. – 2014. – V. 56. – P. 296–317.

74. Kengkhetkit, N. A new approach to Greening plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness / N. Kengkhetkit, T. Amornsakchai // Materials and Design. – 2014. – V. 55. – P. 292–299.

75. Binhussain, M. A. Palm leave and plastic waste wood composite for outdoor structures / M. A. Binhussain, M. M. El-Tonsy // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 47. – P. 1431–1435.

76. Bajwaa, G. Properties of thermoplastic composites with cotton and guayule biomass residues as fiber fillerst / G. Bajwaa // Industrial Crops and Products – 2011. – V. 10. – P. 747–755.

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



78. Stavrov, V. P. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles / V. P. Stavrov, A. V. Spiglazov, A. I. Sviridenok // *Int. J. Appl. Mech. and Eng.* – 2007. – V. 12, № 2. – P. 527–536.

79. Patent № 6939496 USA, 264/211.1. Method and apparatus for forming composite material and composite material therefrom : Ser. No. 60/172,586, filed : Dec. 20, 1999 / F. W. Maine, W. R. Newson – URL: <https://patents.justia.com/patent/6939496> (Дата обращения 06.07.2022).

80. Сафин, Р. Г. Исследование высоконаполненных древесно-полимерных композиционных материалов, получаемых экструзионным методом / Р. Г. Сафин, Г. И. Игнатьева, И. М. Галиев // *Вестник казанского технологического университета.* – 2013. – Т. 16, № 2. – С. 87–88.

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

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

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

84. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers / E. Franco-Marquès, J. A. Méndez, M. A. Pèlach [et al] // *Chemical Engineering Journal.* – 2011. – V. 163, № 3. – P. 1170–1178.

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

86. Effect of lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP / sawdust composites / H. S. P. Bettini, M. P. Pereirade, M. Josefovich [et al] // *Carbohydrate Polymers* – 2013. – V. 94, № 2. – P. 800–806.

87. Nourbakhsh, A. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish / A. Nourbakhsh, A. Ashori, A. K. Tabrizi // *Composites Part B: Engineering* – 2014. – V. 56, № 56. – P. 279–283.
88. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы : учебное пособие / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
89. Сарканен, К. В. Лигнины: структура, свойства и реакции / К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг, Г. В. Хергерт ; под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвига ; пер. с англ. В. Оболенской. – Москва : Лесная промышленность, 1975. – 629 с.
90. About Lignin // The International Lignin Institute : [сайт]. – URL: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> (дата обращения: 21.11.18).
91. Faruk, O. Lignin in polymer composites / O. Faruk, M. Sain. – Waltham : Elsevier, 2016. – 252 p.
92. Shaorong, L. The effect of hyperbranched polymer lubricant as a compatibilizer on the structure and properties of lignin/polypropylene composites / L. Shaorong, Y. Jinhong, G. Dong // *Wood Material Science and Engineering*. – 2013. – № 8, V. 3. – P.159–165.
93. Maldhure, A. V. Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin / A. V. Maldhure, J. D. Ekhe, E. Deenadayalan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 125, № 3. – P. 1701–1702.
94. Peng, Y. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering / Y. Peng, R. Liu, J. Cao // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 332. – P. 253–255.
95. Hu, L. Unmodified and esterified kraft lignin-filled polyethylene composites: compatibilization by free radical grafting / L. Hu, T. Stevanovic, D. Rodrigue // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – V. 132, № 7. – P. 1701–1712.
96. Casenve, S. Mechanical behaviour of highly filled lignin/polyethylene composites made by catalytic grafting / S. Casenve, A. Ait-Wi, B. Riedl // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1996. – V. 74. – P. 308–312.

97. The performance of polypropylene Wood-plastic composites with different rice straw contents using two methods of formation / C. He, R. Hou, J. Xue, D. Zhu // *Forest Products Journal*. – 2013. – V. 63, № 1–2. – P. 61–66.
98. Hammajam, A. A. Review of Agro Waste Plastic Composites Production / A. A. Hammajam, Z. N. Ismarrubie, M. S. Sapuan // *J. Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2013. – № 1. – P. 271–279.
99. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, П. С. Кривоногов, О. В. Стоянов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 160–163.
100. Yao, F. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: effect of fiber type and loading / F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, Y. Xu // *Industrial Crops and Products*. – 2008. – V. 28, № 1. – P. 63–72.
101. Перспективы применения отходов сельскохозяйственных культур в производстве полимерных композитов / Н. А. Прищенко, А. М. Заболотная, А. А. Руденко [и др.] // *Молодой ученый*. – 2017. – № 2–1(136). – С. 27–30.
102. Panthapulakkal, S. Injection molded wheat straw and corn stem filled polypropylene composites / S. Panthapulakkal, M. Sain // *J. Polymers and the Environment*. – 2006. – V. 14, № 3. – P. 265–272.
103. Schirp, A. Pilot-scale production and material properties of extruded straw–plastic composites based on untreated and fungal–treated wheat straw / A. Schirp, F. J. Loge, K. R. Englund // *Forest Products Journal*. – 2006. – V. 56, № 10. – P. 90–96.
104. Mengeloglu, F. Polymer-composites from recycled high–density polyethylene and waste lignocellulosic materials / F. Mengeloglu, K. Karakus // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2008. – V. 17, № 2. – P. 211–217.
105. Mengeloglu F. Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites / F. Mengeloglu, K. Karakus // *Sensors*. – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 500–519.

106. Zabihzadeh, M. Effect of MAPE on Mechanical and Morphological Properties of Wheat Straw/HDPE Injection Molded Composites / M. Zabihzadeh, F. Dastoorian, G. Ebrahimi // *J. Reinforced Plastics and Composites*. – 2010. – V. 29, № 1. – P. 123–131.
107. Lihui, X. Effect of Surface-Modified TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Anti-Ultraviolet Aging Performance of Foamed Wheat Straw Fiber/Polypropylene Composites / X. Lihui, H. Guangping, W. Dong [et al] // *Materials*. – 2017. – V. 10, № 5. – P. 1–13.
108. Mengeloglu, F. Mechanical properties of injection-molded foamed wheat straw filled HDPE biocomposites: The effects of filler loading and coupling agent contents / F. Mengeloglu, K. Karakus // *Bioresources*. – 2012. – V.7, № 3. – P. 3293. – 3305.
109. UV-accelerated aging properties of wheat straw/PP wood plastic composite / R. L. Hou, C. X. He, J. Xie [et al] // *Acta Materiae Compositae Sinica*. – 2013. – V. 30, № 5. – P. 86–93.
110. Wolf, C. Water vapor sorption and diffusion in wheat straw particles and their impact on the mass transfer properties of biocomposites / C. Wolf, V. Guillard, H. Angellier-Coussy // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – V. 133, № 16. – 43329.
111. Simonsen, J. Utilizing straw as a filler in thermoplastic building materials / J. Simonsen // *Construction and Building Materials*. – 1996. – V. 10, № 6. – P. 435–440
112. Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products / F. Ortega, F. Versino, O. V. López [et al] // *Emergent mater.* – 2022. – V. 5. – P. 873–921. DOI: 10.1007/s42247-021-00319-x.
113. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk / I. Shapovalova, A. Vurasko, L. Petrov [et al] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. № 135 (5), – 45796. DOI: 10.1002/APP.45796.
114. Федоров, А. Техническая конопля получила второе рождение в России? / А. Федоров // Национальное аграрное агентство. – 2019 – URL: <https://inlnk.ru/go5R1n> (дата обращения: 04.03.2020).

115. Fox, G. An economic analysis of the financial viability of switchgrass as a raw material for pulp production in eastern Ontario / G. Fox, P. Girouard, Y. Syaukat // *Biom. Bioen.* – 1999. – V. 16, №1. – P. 1–12.
116. Madakadze, I. C. Kraft pulping characteristics and pulp properties of warm season grasses / I. C. Madakadze, T. Radiotis, J. Li, K. Goel, D. L. Smith // *Bioresource Technology.* – 1999. – V. 69, № 1. – P. 75–85.
117. Investigation on acoustical properties, thermal stabilities and water sorption abilities of finger millet straw fibers, darbha fibers and ripe bulrush fibers / K. M. Rakesh, S. Ramachandracharya, S. Gokulkumar, K. S. Nithin // *Materials Today: Proceedings.* – 2021. – V. 47. – P. 5268–5275. – DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.647.
118. Properties of wood/agricultural fiberboard bonded with soybean-based adhesives / M. Kuo, D. Adams, D. Myers [et al] // *Forest Prod. J.* – 1998. – V. 48, № 2. – P. 71–75.
119. Барабанов, Е. И. Ботаника : учебник для студ. высш. учеб. заведений / Е. И. Барабанов. – Москва, 2006. – 448 с.
120. Lois-Correa, J. A. Depithers for Efficient Preparation of Sugar Cane Bagasse Fibers in Pulp and Paper Industry / J. A. Lois-Correa // *Ingeniería Investigación y Tecnología.* XIII. – 2012. – V. 4. – P. 417–424.
121. O'Hara, I. Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts / I. O'Hara, S. Mundree. – Wiley, 2016. – 386 p.
122. Rangan, S. G. Development in Bagasse fiber preparation for the manufacture of fine papers and newsprint – a review of facilities in two successful Indian mills / S. G. Rangan, R. Goda. – 1999. – V. 15. – P. 11–18.
123. Pulp and Paper from Sugarcane: Properties of Rind and Core Fractions / L. P. Novo, J. Bras, M. N. Belgacem, A. A. da Silva Curvelo // *J. Renew. Mater.* – 2018. – V.6, № 2. – P. 160–168.
124. Skoczko, I. Use of Sugar Cane Fibers as Raw Material for the Production of Activated Carbon / I. Skoczko, R. Guminski // *Environ. Sci. Proc.* – 2022, – V. 18, № 3. – P. 1–4. – DOI: 10.3390/environsciproc2022018003.

125. Abouzeid, R. Thermoplastic Composites from Natural Reed Fibers / R. Abouzeid, N. El-Wakil, Y. Fahmy // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 58, № 3. – P. 287–298.
126. Bourmaud, A. Investigations on mechanical properties of poly (propylene) and poly (lactic acid) reinforced by miscanthus fibers / A. Bourmaud, S. Pimbert // *Composites: Part A*. – 2008. – V. 39. – P. 1444–1454.
127. Effect of low content reed (*Phragmites australis*) fibers on the mechanical properties of recycled HDPE composites / D. Kraiem, S. Pimbert, A. Ayadi, C. Bradai // *Composites: Part B*. – 2013. – V. 44, № 1. – P. 368–374.
128. Leao, A. L. Agro-Based Biocomposites for Industrial Applications / A. L. Leao, S. F. Souza, B. M. Cherian // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2010. – V. 522, №1. – P. 36–41.
129. Effect of low content reed (*Phragmites australis*) fibers on the mechanical properties of recycled HDPE composites / D. Kraiem, S. Pimbert, A. Ayadi, C. Bradai, // *Composites: Part B*. – 2013. – V. 44. – P. 368–374.
130. Hygromechanical characterization of sunflower stems / S. Sun, J.-D. Mathias, E. Toussaint, M. Grédiac // *Industrial Crops and Products*. – 2013 – V. 46. – P. 50–59.
131. В России ожидается рекордный урожай подсолнечника // Рамблер : [сайт]. – URL: <https://inlnk.ru/Pm9pAO> (дата обращения: 01.02.2022).
132. Novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem–pith for textile cationic dyes adsorption / X. Ma, Y. Liu, Q. Zhang [et al] // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – V. 331. – 129878.
133. An environmentally friendly thermal insulation material from sunflower stalk, textile waste and stubble fibres / H. Binici, M. Eken, M. Dolaz [et al] // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 51. – P. 24–33.
134. Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan / N. Mati-Baouche, H. De Baynast, A. Lebert [et al] // *Industrial Crops and Products*. – 2014. – V. 58. – P. 244–250.

135. Bakar, N. A. Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fiber-Reinforced Composites and Hybrid Composites / N. A. Bakar, M. T. H. Sultan, M. E. Azni. – Wood head Publishing, 2019. – 443 p.
136. Ramanaiah, K. Thermo physical properties of elephant grass fiber–reinforced polyester composites / K. Ramanaiah, A.V. R. Prasad, K. H. C. Reddy // Materials Letters. – 2012. – V. 89. – P. 156–158.
137. Leao, A. L. Agro-Based Biocomposites for Industrial Applications / A. L. Leao, S. F. Souza, B. M. Cherian // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2010. – V. 522, № 1. – P. 36–41.
138. Mirmehdi, S. M. Date palm wood flour as filler of linear low–density polyethylene / S. M. Mirmehdi, F. Zeinaly, F. Dabbagh // Composites: Part B. – 2014. – V. 56. – P. 137–141.
139. Bio-composites of cassava starch–green coconut fiber / M. G. Lomelí-Ramírez, S. G. Kestur, R. Manríquez-González [et al] // Carbohydrate Polymers. – 2014. – V. 102. – P. 576–583.
140. Effects of water absorption on Napier grass fibre/polyester composites / J. A. Haameem, M. S. A. Majid, M. Afendi [et al] // Composite Structures. – 2016. – V. 144. – P. 138–146.
141. Mechanical properties of Napier grass fibre/polyester composites / J. A. Haameem, M. S. A. Majid, M. Afendi [et al] // Composite Structures. – 2016. – V. 136. – P. 1–10.
142. Biofibers and biocomposites from sabai grass: A unique renewable resource / V. Guna, M. Ilangovan, K. Adithya [et al] // Carbohydrate Polymers. – 2019. – V. 218. – P. 243–249.
143. Hirunpraditkoon, S. Kinetic study of vetiver grass powder filled polypropylene composites / S. Hirunpraditkoon, A. N. García // Thermochemica Acta. – 2009. – V. 482, № 1. – P. 30–38.
144. Suryanto, H. Functional group of Mendong plant fiber analyzed using FTIR / H. Suryanto, S. Solichin, U. Yanuha // Fiber Plants. Sustainable Development and Biodiversity. – 2016. – V. 13. – P. 35– 52.

145. Лазарев, Н. Н. Урожайность кормовых угодий в зависимости от состава высеянных травосмесей и удобрений / Н. Н. Лазарев, В. В. Кремин, Е. С. Виноградов // Известия ТСХА. – 2010. – № 5. – С. 31–38.
146. Иванов, Д. А. Результаты многолетнего мониторинга урожайности травостоев разного возраста в Центральном Нечерноземье / Д. А. Иванов, О. В. Карасева, М. В. Рублюк // Земледелие. – 2018. – №7. – С. 31–41.
147. Исаева, Е. В. Групповой химический состав листьев тополя / Е. В. Исаева, Т. В. Рязанова, Л. В. Гаврилова // Sciences of Europe. – 2016. – Т. 8, № 8–1. – С. 116–121.
148. Belenovskaya, L. M. Plant resources of the USSR / L. M. Belenovskaya, V. V. Korkhov, M. N. Mats // Science. Leningrad branch. – 1986. – P. 336.
149. Использование отходов лесопарковых зон для получения пластиков без добавления связующих веществ / А. С. Ершова, А. В. Савиновских, А. В. Артемов, В. Г. Буриндин // Леса России и хозяйство в них. – 2019. – № 2(69). – С. 62–70.
150. Ложкина, Г. А. Влияние различных факторов на процесс экстракции почек тополя бальзамического / Г. А. Ложкина, Е. В. Исаева, Т. В. Рязанова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 51–54.
151. Безруких, А. Д. Исследование влияния на городскую среду опавших листьев / А. Д. Безруких, А. С. Веденский // Юный ученый. – 2017. – № 4. – С. 84–85.
152. Front, S. Pellets and briquettes from fallen leaves? // LesPromInform. – 2018. – № 8. – P. 138.
153. Leao, A. L. Pineapple leaf fibers for composites and cellulose / A. L. Leao, S. F. Souza, B. M. Cherian // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2010. – V. 522. – P. 36–41.
154. Калашникова, Д. В. Современное состояние рынка кофе в России / Д. В. Калашникова // Научное издательство «Сибак». – URL: <http://sibac.info/42299> (дата обращения: 21.05.2018).
155. Katkar, P. Nonwoven reinforced composites-a technological review / P. Katkar, R.V. Kadole // Man-Made Textiles in India. – 2018. – V. 46. – P.337–340.



156. Mechanical Properties of Nonwoven Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composites / M. Tausif, A. Pliakas, T. O'Haire [et al] // *Materials*. – 2017. – V. 10. – P. 618.

157. Tausif, M. Effect of Fibre Type on Mechanical Properties of Nonwoven Reinforced TPU Composites / M. Tausif, T. O'Haire // *Proceedings of AUTEX 2016. 16th World Textile Conference AUTEX 2016, 08–10 Jun 2016, Ljubljana, Slovenia*.

158. Effects of Manufacturing Technology on the Mechanical Properties of Alfa Fiber Non-woven Reinforced PMMA Composites / B. Wanassi, M. Jaouadi, M. Ben Hassan, S. Msahli // *Composites Research*. – 2015. – V. 28, – № 3. – P. 112–117.

159. О промышленном производстве в 2021 году // Росстат : [сайт]. – URL: [https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/12\\_02-02-2022.html](https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/12_02-02-2022.html) (дата обращения: 14.02.2022).

160. Sherman, L. M. Wood-filled plastics they need the right additives for strength, good looks and long life / L. M. Sherman // *Plastics Technology*. – 2004. – V. 50. – P. 52–59.

161. Deka, B. K. Effect of silica nanopowder on the properties of wood flour/polymer composite / B. K. Deka, T. K. Maji // *Polymer Engineering and Science*. – 2012. – V. 52. – P. 1516–1523.

162. Effect of Spherical Silica on the Molding and Properties of Cellulose/Plastic Composite with High Cellulose Content / H. Ito, H. Hattori, S. Hirai [et al] // *J. Wood Chem. and Tech.* – 2010. – V. 30, № 1. – P. 175–185.

163. Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites / R. S. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann, R. Misra // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 372. – P. 296–315.

164. Sherman, L. M. Wood-fille Plastic / L. M. Sherman // *Plastics Technology*. – 2004. – V. 50. – P. 52–59.

165. Impact of mineral fillers on the properties of extruded wood-polypropylene composites / M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty [et al] // *Eighth International Conference on Woodfiber. – Plastic Composites. Madison, 2003*. – P. 11–12.

166. Lerner, I. Mineral fillers for wood–plastic composites / I. Lerner // *Chemical Market Reporter*. – 2003. – V 12. – P. 264.
167. Influence of additives on the global mechanical behavior and the microscopic strain localization in wood reinforced polypropylene composites during tensile deformation investigated using digital image correlation / A. Godara, D. Raabe, I. Bergmann [et al] // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 139–146.
168. Pukánszky, B. Fillers for Polypropylene / B Pukánszky // *Polypropylene. An A-Z Reference*. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 240–246.
169. Annappa, A. R. Effect of soapstone filler on dry sliding wear behaviour of fiber reinforced polymeric composite / A. R. Annappa, S. Basavarajappa, H. N. Ashoka // *International Journal of Plastics Technology*. – 2014, – V. 1, № 18. – P. 146–156.
170. Mechanical Properties and Fire Retardancy of Wood Flour/High-Density Polyethylene Composites Reinforced with Continuous Honeycomb-Like Nano-SiO<sub>2</sub> Network and Fire Retardant / H. Zhou, X. Wang, X. Hao [et al] // *Journal of Renewable Materials*. – 2020. – V. 8. – P. 485–498. – DOI: 10.32604/jrm.2020.010263.
171. Synergistic effect of nanosilicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber–polyethylene composites / P. Mingzhu, M. Changtong, D. Jun, L. Guochen // *Composites A*. – 2014. – V. 66. – P. 128–134.
172. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bio–plastics : a review / E. M. N. Polman, G. J. M. Gruter, J. R. Parsons, A. Tietema // *Science of the Total Environment*. – 2021. – V. 753. – 141953. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141953 0048–9697.
173. Marczak, D. Characteristics of biodegradable textiles used in environmental engineering: A comprehensive review / D. Marczak, K. Lejcus, J. Misiewicz // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 268. – 122129. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122129.
174. Luo, Y. Biodegradation Assessment of Poly (Lactic Acid) Filled with Functionalized Titania Nanoparticles (PLA/TiO<sub>2</sub>) under Compost Conditions / Y. Luo, Z. Lin, G. Guo // *Nanoscale Res Lett*. – 2019. – V. 14, № 56. – DOI: 10.1186/s11671-019-2891-4.

175. Progress and challenges in sustainability, compatibility, and production of eco-composites: A state-of-art review / M. M. A. Nassar, K. I. Alzebedeh, T. Pervez [et al] // *J Appl. Polym. Sci.* – 2021. – e51284. – DOI: 10.1002/app.51284.
176. Yang, J. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review / J. Yang, Y. C. Ching, C. H. Chuah // *Polymers.* – 2019. – V. 751, № 11. – DOI: 10.3390/polym11050751.
177. Fujisawa, S. All-Cellulose (Cellulose-Cellulose) Green Composites / S. Fujisawa, T. Saito, A. Isogai // *Advanced Green Composites.* – 2018, P. 111–134. – DOI: 10.1002/9781119323327.
178. Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane : a review / H. Li, Y. Lianga, P. Li, C. He // *Journal of Bioresources and Bioproducts.* – 2020, –V. 5, № 3. – P.163–179.
179. Parvathy, G. Lignin based nano-composites: Synthesis and applications / Parvathy G, Sethulekshmi AS, Jitha S Jayan, Akhila Raman, Appukuttan Saritha // *Process Safety and Environmental Protection.* – 2021. – V. 145. – P. 395–410. – DOI: 10.1016/j.psep.2020.11.017 0957-5820.
180. Gama, N. New poly (lactic acid) composites produced from coffee beverage wastes // N. Gama, A. Ferreira, D. V. Evtuguin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021. – V. 138, № 35. – 51434. – DOI: 10.1002/app.51434.
181. Wolski, K. Surface hydrophobisation of lignocellulosic waste for the preparation of biothermoelastoplastic composites / K. Wolski, S. Cichosz, A. Masek // *European Polymer Journal.* – 2019. – V. 118. – P. 481–491.
182. Ninomiya, K. Ionic liquid pretreatment of bagasse improves mechanical property of bagasse/polypropylene composites / K. Ninomiya, M. Abe, T. Tsukegi [et al] // *Industrial Crops & Products* – 2017. – V. 109. – P. 158–162. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.019.
183. Shulga, G. Lignin-containing Adhesion Enhancer for Wood-plastic Composites / G. Shulga, B. Neiberte, J. Jaunslavietis [et al] // *Bioresources.* – 2021. – V. 16, № 2. – P. 2804–2823. – DOI: 10.15376/biores.16.2.2804–2823.

184. Lignin functionalization strategies and the potential applications of its derivatives : a Review / M. J. Suota, D. M. Kochepka, M. G. Ganter Moura // *BioResources*. – 2021. – V. 16, № 3. – P. 6471–6511.

185. Fungi Resistance of Organo-Montmorillonite Modified Lignocellulosic Flour / Polypropylene Composites // R. Liu, M. Liu, J. Cao [et al] // *Polymer Composites*. – 2017. – V. 39, № 11. – P. 3831–3840. – DOI: 10.1002/pc.24413.

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

187. An Overview of the Main Trends in the Creation of Biodegradable Polymer Materials / I. N. Vikhareva, E. A. Buylova, G. U. Yarmuhametova [et al] // *Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 2021, № 24. – P. 1–15. – DOI: 10.1155/2021/5099705.

188. Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green / A. Pellis, M. Malinconico, A. Guarneri, L. Gardossi // *New biotechnology* – 2020. – V. 60, № 11. – P. 146–158. – DOI: 10.1016/j.nbt.2020.10.003

189. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres / Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, W. Karunasena // *Materials & Design*. – 2013. – V. 47. – P. 424–442.

190. Стенина, Е. И. Защита древесины и деревянных конструкций / Е. И. Стенина, Ю. Б. Левинский // Екатеринбург : УГЛТУ, 2007. – 219 с.

191. ГОСТ 20022.7–82. Защита древесины. Автоклавная пропитка водорастворимыми защитными средствами под давлением. Москва : Изд-во стандартов, 1982. – 7 с.

192. Андерсон, И. В. О роли отдельных компонентов древесины в фиксации хром-, мышьяк-, фтор-, борсодержащих защитных средств / И. В. Андерсон, В. Ж. Кронберг // *Проблемы комплексного использования сырья : тезисы докладов Всесоюзной конференции*. – Рига, 1989. – С. 325–326.

193. Стенина, Е. И. Особенности фиксации в древесине препаратов группы ССА / Е. И. Стенина, Н. А. Ушакова // *Труды БГТУ. №2. Лесная и деревообрабатывающая промышленность*. – 2014. – Т. 166, № 2. – С. 238–241.

194. Фролова, Т. И. Эффективность защиты древесины антисептиками УЛТАН, Селькур С и Оутокумпу / Т. И. Фролова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2005. – № 3. – С. 102–106.
195. Беленков, Д. А. Усовершенствование процесса пропитки антисептиком "УЛТАН" / Д. А. Беленков, Ю. Б. Левинский, Е. И. Стенина // Вестник московского государственного университета леса – лесной вестник. – 2007. – № 8. – С. 174–176.
196. Venkatraman, S. Properties of three types of crosslinked polyethylene / S. Venkatraman, L. Kleiner // Adv. in Polym. Tech. – 1989. – V. 9, № 3. – P. 265–270.
197. Smith, J. Influence of Ionizing Radiation on the Mechanical Properties of a Wood-Plastic Composite / J. Smith, M. Driscoll // Physics Procedia. – 2015. – V. 66. – P. 595–603. – DOI: 10.1016/j.phpro.2015.05.079.
198. Effect of durability treatment on ultraviolet resistance, strength, and surface wettability of wood plastic composite / Li, H., Zhang, Z., Song, K., Lee [et al] // BioResources. – 2014. – V. 9, № 2. – P. 3591–3601.
199. Студенцов, В. Н. Влияние электромагнитных колебаний СВЧ на структуру и свойства термопластов и реактопластов / В. Н. Студенцов, И. В. Пятаев // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 2, № 1 (75). – С. 86–93.
200. О результатах применения микробиологических препаратов «Тамир» и «ЭКОНОМИК ПРО-В» в производственных условиях на очистных сооружениях / Д. А. Постников, И. Е. Автухович, Е. Б. Таллер [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – Т. 47, № 5. – С. 45–48. – DOI: 10.18454/IRJ.2016.47.272.
201. Химия растительного сырья : учебное пособие / А. В. Вураско, А. Р. Минакова, А. К. Жвирблите, И. А. Блинова. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2013. – 90 с.
202. Казаков, В. Г. Планирование экспериментальных исследований и статистическая обработка данных. Основы научных исследований в промышленной теплоэнергетике : учебное пособие / В. Г. Казаков, П. В. Луканин, Е. Н. Громова. – 2-е изд., доп. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 95 с.

Акт о принятии к внедрению

Генеральный директор  
АО «Стройпластполимер»  
Холкин Ю.Н.   
«14» июля 2021



АКТ О ПРИНЯТИИ К ВНЕДРЕНИЮ

технологического процесса и рецептуры по изготовлению мембраны на основе поливинилхлорида, армированного кострой конопли технической

«14» июля 2021 г. комиссия в составе представителей АО «Стройпластполимер» заместителя генерального директора по производству Е. В. Руденка и химика-технолога К. В. Власовой составили настоящий акт о том, что технологический процесс и рецептура мембраны на основе поливинилхлорида, армированного кострой конопли технической, разработанные научной группой в составе представителей ФГБОУ ВО «УГЛТУ» доцента Шкуро А.Е., аспирантов Кулаженко Ю.М. и Захарова П.С. приняты к внедрению на ООО «Стройпластполимер».

Представители

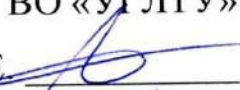
АО «Стройпластполимер»


Руденок Е. В. 

Власова К. В. 

Представители

ФГБОУ ВО «УГЛТУ»

Шкуро А.Е. 

Кулаженко Ю.М. 

Захаров П.С. 

Патент РФ на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 781 265** (13) **C1**

(51) МПК  
B29C 48/00 (2019.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
B29C 48/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022107423, 22.03.2022  
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.03.2022  
Дата регистрации:  
11.10.2022  
Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 22.03.2022  
(45) Опубликовано: 11.10.2022 Бюл. № 29  
Адрес для переписки:  
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт  
37, ФГБОУ ВО "УралГЛУ", патентный отдел,  
Глазырин Владимир Викторович

(72) Автор(ы):  
Шкуро Алексей Евгеньевич (RU),  
Глухих Виктор Владимирович (RU),  
Захаров Павел Сергеевич (RU),  
Кривоногов Павел Сергеевич (RU)  
(73) Патентообладатель(и):  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский государственный  
лесотехнический университет" (RU)  
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: JIN KUK KIM, KAUSHIK PAL,  
"RECENT ADVANCES IN THE PROCESSING  
OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES",  
SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG,  
2010. RU 105223 U1, 10.06.2011. US 2016136913  
A1, 19.05.2016. EA 12997 B1, 26.02.2010. DE  
202014006111 U1, 13.10.2014.

(54) Способ получения изделий из древесно-полимерных композитов

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии изготовления профильно-погонажных изделий из древесно-полимерных композитов (ДПК) методом экструзии. Способ включает стадию смешения и сушки компонентов ДПК с помощью смесителя, дальнейшую экструзию профильно-погонажных изделий с помощью двухшнекового экструдера при температуре 160-180°C, последующее калибрование и резку профиля, выходящего из двухшнекового экструдера на изделия, после смешения и сушки компонентов

ДПК проводят агломерацию древесно-полимерной 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. Изобретение обеспечивает повышение производительности и эксплуатационных характеристик готовой продукции на одностадийных экструзионных линиях для производства профильно-погонажных изделий из ДПК. 1 табл., 5 пр.

RU 2 781 265 C 1

RU 2 781 265 C 1