

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
**ФГБОУ ВО**  
**«УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Захаров Павел Сергеевич

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

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

**ДИ С С Е Р Т А Ц И Я**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
доцент Шкуро А. Е.

Екатеринбург, 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ .....	2
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР .....	10
1.1 Удобрения: виды, свойства и особенности применения .....	10
1.2 Удобрения с контролируемым высвобождением .....	14
1.3 Небиоразлагаемые полимерные покрытия для УКВ.....	16
1.4 Биоразлагаемые полимерные покрытия для УКВ .....	17
1.5 Механизм биодegradации покрытий, используемых в УКВ .....	19
1.6 Оценка эффективности применения УКВ .....	23
1.7 Экономическая и экологическая целесообразность применения УКВ ...	28
1.8 Применение эфиров целлюлозы для получения УКВ.....	29
1.9 Свойства сложных эфиров целлюлозы .....	30
1.9.1 Ацетат целлюлозы .....	31
1.10 Свойства и применение простых эфиров целлюлозы .....	35
1.10.1 Этилцеллюлоза .....	37
1.10.2 Карбоксиметилцеллюлоза .....	38
1.11 Композиционные материалы на основе эфиров целлюлозы .....	39
1.11.1 Пластификаторы для эфиров целлюлозы .....	40
1.11.2 Наполнители для эфиров целлюлозы .....	44
1.11.3 Суперабсорбирующие добавки .....	46
Выводы по аналитическому обзору .....	48
2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ .....	49
2.1. Характеристика исходных веществ .....	49
2.1.1. Полимеры.....	49
2.1.2. Пластификаторы.....	50
2.1.3. Наполнители .....	52
2.1.4. Лубриканты.....	52
2.2 Описание лабораторных экспериментов .....	52
3. КОМПОЗИТЫ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	58

3.1. Применение триацетина в качестве пластификатора для ацетата целлюлозы.....	58
3.2. Применение триэтилцитрата и триацетина в качестве пластификаторов для ацетата целлюлозы .....	59
3.3. Исследование свойств композитов с полимерной фазой и различных лигноцеллюлозных наполнителей.....	61
3.4. Исследование свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, полиакрилатом натрия и древесной мукой .....	65
3.5. Оценка эмиссии NPK-удобрения из композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы .....	73
3.6. Исследование свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, полиакрилатом натрия и NPK-удобрением.....	76
3.7. Исследование стойкости композитов на основе ацетата целлюлозы к воздействию плесневых грибов .....	83
3.8 Оценка эффективности применения биоразлагаемой тары на основе ацетата целлюлозы, полиакрилата натрия, NPK-удобрения и древесной муки.....	91
4. КОМПОЗИТЫ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	97
4.1 Исследования свойств композитов с полимерной фазой карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы.....	97
4.2. Исследование свойств композитов с полимерной фазой этилцеллюлозы, полиакрилатом натрия и NPK-Удобрением .....	101
4.3. Оценка эффективности применения биоразлагаемой тары на основе этилцеллюлозы, полиакрилата натрия, NPK-удобрения и древесной муки.....	108
5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	115
5.1. Свойства готовой продукции.....	116
5.2. Технология получения биоразлагаемой тары .....	117
5.3. Оценка экономической целесообразности производства .....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	127
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	143

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....	145

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

**Степень разработанности темы исследования.** Исследованием биоразлагаемых композитов на основе продуктов химической переработки древесины занимались известные российские и иностранные ученые: А. В. Пенькова, Р. Р. Сафин, И. И. Вульфсон, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, В. Г. Бурындин, А. М. Dobos, T. Lixbacher. Исследованию биоразлагаемых удобрений пролонгированного действия посвящены работы российских и зарубежных учёных: И. М. Баматов, А. Ю. Максимов, А. Г. Липин, F. Pizzetti.

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

**Задачи работы:**

1. Установить закономерности влияния содержания основных компонентов исследуемых композитов на их степень биоразложения в грунте, физико-механические и водоудерживающие свойства.
2. Разработать рецептуры композитов на основе эфиров целлюлозы для производства биоразлагаемой тары с эффектом подкормки.
3. Оценить величину эффекта подкормки, оказываемого биоразлагаемой тарой, полученной по предложенным рецептурам.
4. Разработать технологическую схему получения биоразлагаемой тары с эффектом подкормки из композитов на основе эфиров целлюлозы для производства методом литья под давлением.

**Объект исследования** – композиты на основе эфиров целлюлозы и лигно-целлюлозных наполнителей.

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

**Научная новизна работы:**

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

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

3. Определена устойчивость композитов к воздействию плесневых грибов.

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

**Практическая значимость исследований:**

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

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

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

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

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

**Научные положения, выносимые на защиту:**

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

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

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

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

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

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

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

паспорта научной специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

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

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

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

# 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

## *1.1 Удобрения: виды, свойства и особенности применения*

Удобрение – это вещество или смесь веществ, используемых для питания растений и повышения плодородия почвы. Это могут быть как природные (органические), так и искусственные (синтетические) вещества. Удобрения обеспечивают растения необходимыми химическими компонентами, такими как азот, фосфор и калий, которые необходимы для их роста и развития. Они могут различаться по своему составу, агрегатному состоянию, способу применения и цели использования. Удобрения играют важную роль в сельском хозяйстве и рыболовстве, повышая урожайность и продуктивность [1-3].

Удобрения бывают нескольких видов, каждый из которых имеет свое назначение и область применения [4, 5]. Минеральные удобрения [6-8] – это химические соединения, содержащие основные питательные элементы для растений. К ним относятся азотные, фосфорные и калийные удобрения. Азотные, такие как мочевины и аммиачная селитра, способствуют активному росту зелени, поэтому их чаще используют весной и летом. Фосфорные, например, суперфосфат, помогают развитию корневой системы, улучшают цветение и плодоношение. Калийные, такие как сульфат калия, повышают устойчивость растений к неблагоприятным условиям, засухе и болезням.

Существует также группа комплексных удобрений, в которых сочетаются сразу несколько элементов, например, нитроаммофоска. Минеральные удобрения обладают высокой эффективностью, но при длительном применении могут вызывать засоление и закисление почвы, особенно такие виды, как аммиачная селитра. Избыточное внесение приводит к накоплению вредных веществ в растениях, что может негативно сказаться на здоровье человека. Кроме того, производство минеральных удобрений требует значительных энергозатрат, что делает их менее экологически чистыми.

Органические удобрения [9-11] включают в себя природные вещества, полученные в результате разложения органики. К ним относится навоз (коровий, конский, свиной), который улучшает структуру почвы и насыщает ее полезными элементами. Перегной, представляющий собой перепревший навоз, делает почву более плодородной. Компост, который создается из растительных остатков, также повышает содержание гумуса. Птичий помет выделяется высоким содержанием азота, что делает его особенно эффективным для быстрого роста растений. Торф улучшает структуру почвы, но беден питательными веществами, поэтому его используют скорее, как разрыхлитель. Органические удобрения разлагаются медленно, поэтому питательные вещества поступают в почву постепенно, что не всегда удобно при необходимости быстрого результата. Также существует риск заражения растений патогенными микроорганизмами, если навоз или компост недостаточно перепревший. Они требуют значительных усилий для хранения и внесения, а вместе с ними в почву могут попадать семена сорняков, что усложняет дальнейший уход за посадками.

Бактериальные удобрения [12, 13] содержат живые микроорганизмы, которые способствуют улучшению почвенной среды. Например, азотфиксирующие бактерии помогают растениям усваивать азот прямо из воздуха, а фосфоробактерин делает недоступный фосфор легко усваиваемым. Схема действия бактериальных удобрений приведены на рисунке 1.1. Бактериальные удобрения зависят от погодных условий: например, в засушливый период активность полезных микроорганизмов снижается, что делает их менее эффективными. Кроме того, они требуют правильного хранения, поскольку бактерии могут погибнуть при несоблюдении температурного режима. Их действие проявляется постепенно, поэтому они не подходят для случаев, когда необходимы быстрые результаты.

Микроудобрения [15] восполняют дефицит микроэлементов, таких как бор, цинк, медь и железо. Их использование повышает иммунитет растений и улучшает их развитие. Микроудобрения полезны для устранения дефицита определенных элементов, но легко могут вызывать переизбыток действующего вещества, что может привести к токсичному воздействию на растения. Для их эффективного приме-

нения необходимо точно знать состав почвы, иначе внесение может привести к дисбалансу питательных веществ. К тому же, такие удобрения часто дороже минеральных аналогов, что делает их менее доступными для широкого использования.

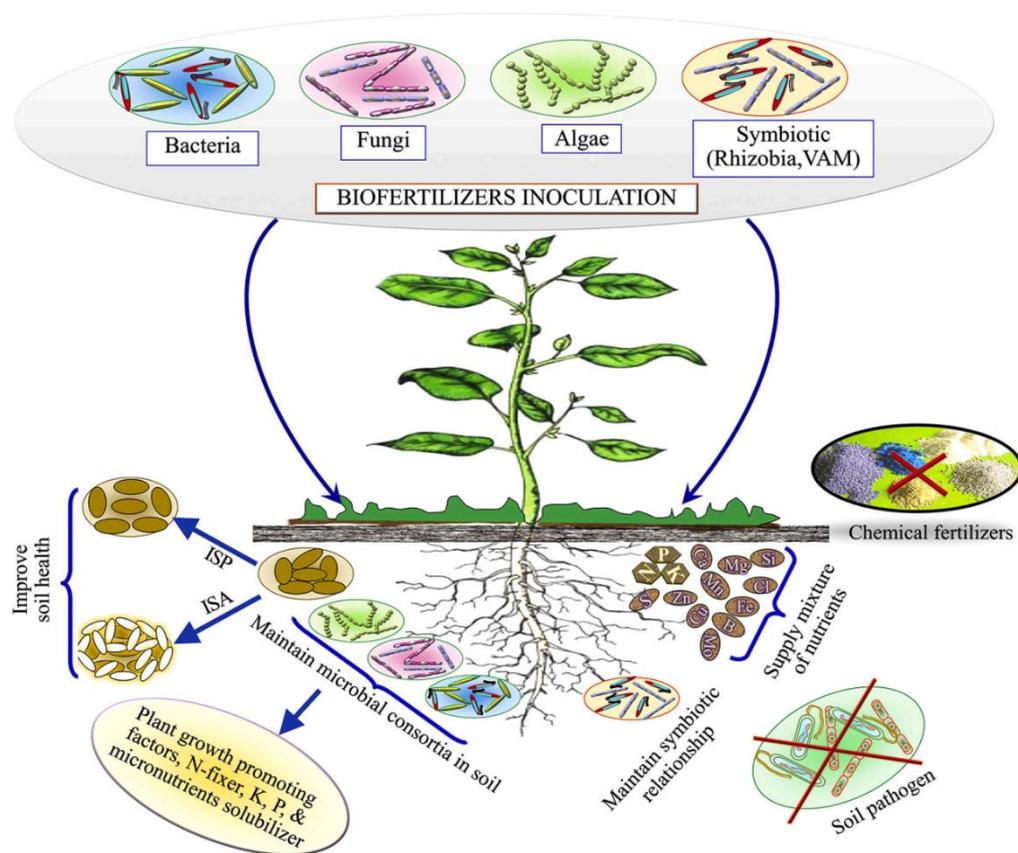


Рисунок 1.1 – Схема действия бактериальных удобрений [14]

Зеленые удобрения (сидераты) представляют собой растения, которые выращивают и затем заделывают в почву. К таким растениям относятся горчица, люпин, фацелия. Они обогащают почву азотом и улучшают ее структуру [16]. Сидераты требуют времени и дополнительной площади, так как их необходимо сначала вырастить, а затем заделать в почву. В отличие от минеральных и органических удобрений, они не дают мгновенного эффекта, поскольку растениям нужно разложиться, чтобы освободить питательные вещества. Если сидераты не заделаны вовремя, некоторые из них могут превратиться в сорняки, создавая дополнительные проблемы для земледелия.

Выбор удобрения зависит от конкретных условий: типа почвы, вида растений и сезона. Тип почвы играет важную роль в определении нужных элементов [17, 18].

На бедных песчаных почвах, которые быстро теряют питательные вещества, особенно полезны органические удобрения, такие как перегной и компост, а также калийные и азотные минеральные удобрения. Глинистые почвы, наоборот, плохо пропускают влагу и воздух, поэтому им необходимы разрыхляющие компоненты, такие как торф и сидераты. Кислые почвы требуют известкования с добавлением древесной золы или доломитовой муки, в то время как щелочные нуждаются в подкормке сульфатом аммония или суперфосфатом.

Овощные культуры, такие как томаты и перцы, нуждаются в большом количестве фосфора и калия, поэтому в период цветения и плодоношения им лучше всего подходит суперфосфат и сульфат калия [19]. Корнеплоды, включая картофель и морковь, требуют повышенного количества калия, но плохо реагируют на свежий навоз, который может привести к загниванию корней [20]. Зерновые культуры больше всего нуждаются в азотных удобрениях для активного роста. Плодовые деревья и кустарники весной нуждаются в азотных подкормках для наращивания листвы, а осенью – в фосфорно-калийных удобрениях для укрепления корней [21].

Сезонность применения удобрений играет важную роль и во многом определяет их эффективность [22]. Весной растения нуждаются в азотных удобрениях, которые стимулируют рост зеленой массы. В период цветения и формирования плодов лучше использовать фосфорно-калийные удобрения, способствующие укреплению корневой системы и развитию завязей. Осенью почву подготавливают к зиме, внося органические удобрения, такие как перегной и компост, а также калийные удобрения, повышающие устойчивость растений к морозам. Зимой удобрения, как правило, не вносят, за исключением мульчирования и подготовки грядок для будущего сезона.

Современные удобрения зачастую имеют кратковременный эффект, что требует их многократного внесения в течение сезона [23]. Это приводит к дополнительным затратам на агротехнические мероприятия, увеличению расхода ресурсов и по-

вышению трудоемкости процесса. Пролонгированные удобрения позволяют обеспечить растения питательными веществами на длительный период, снижая частоту внесения и затраты на агротехнику [24, 25].

Экологическая проблема традиционных удобрений заключается в их быстром вымывании из почвы, что приводит к загрязнению водоемов нитратами и фосфатами [26, 27]. Использование удобрений с контролируемым высвобождением питательных веществ минимизирует потери и снижает негативное воздействие на окружающую среду. Это особенно важно в условиях глобального стремления к экологически устойчивому земледелию.

Также значимой причиной разработки новых удобрений является повышение устойчивости сельскохозяйственных культур к стрессовым факторам. Климатические изменения, засухи, резкие перепады температуры требуют стабильного и равномерного поступления питательных веществ, что могут обеспечить удобрения с пролонгированным действием [28]. Кроме того, такие удобрения способствуют улучшению структуры почвы и поддержанию ее плодородия. Постепенное высвобождение элементов питания предотвращает их передозировку, исключая токсическое воздействие на растения и почвенные микроорганизмы [29].

Таким образом, разработка и внедрение новых комплексных удобрений пролонгированного действия – это важное направление в агрохимии, позволяющее повысить урожайность, снизить затраты на удобрение и минимизировать вред для окружающей среды.

## ***1.2 Удобрения с контролируемым высвобождением***

Один из основных типов удобрений пролонгированного действия это удобрения с контролируемым высвобождением питательных веществ (*Controlled Release Fertilizer*, далее УКВ). УКВ помогают решить сразу несколько важных проблем, связанных с традиционными удобрениями (рисунок 1.2). Они минимизируют потери питательных веществ за счет постепенного высвобождения, уменьшая вымывание элементов из почвы и снижая загрязнение окружающей среды [30-32].

Продолжительное действие таких удобрений обеспечивает растения необходимыми веществами на протяжении всего сезона, сокращая потребность в повторных внесениях и снижая трудозатраты. Это также способствует более эффективному усвоению питательных элементов, повышая урожайность сельскохозяйственных культур. Кроме того, использование УКВ снижает риск засоления и закисления почвы, что делает их экологически безопасной и экономически выгодной альтернативой традиционным минеральным удобрениям [33].

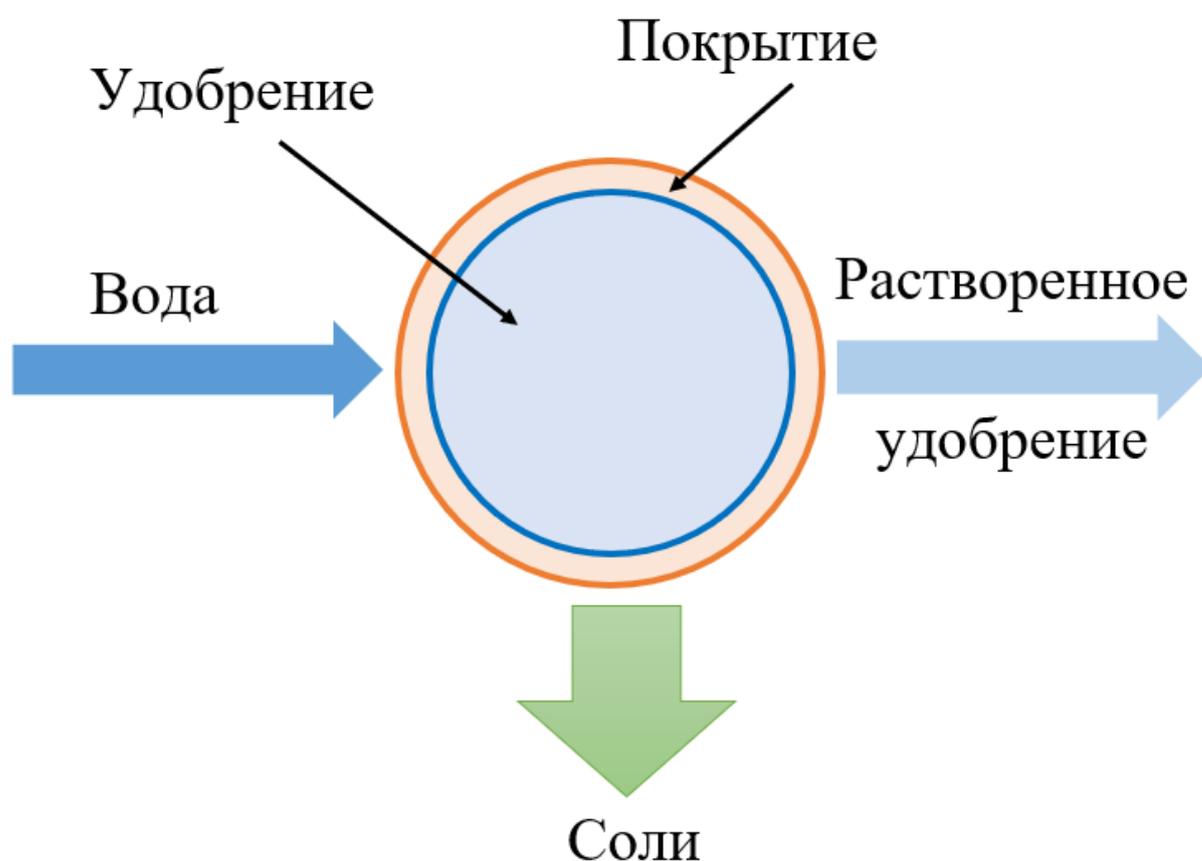


Рисунок 1.2 – Схема действия УКВ

Обычно УКВ создается путем заключения частиц удобрения в гидрофобные неорганические и/или органические соединения, которые выполняют роль диффузионной оболочки или барьера [34]. Этот механизм обеспечивает постепенное или поэтапное высвобождение питательных веществ, что регулирует скорость их высвобождения, ограничивает потери и более эффективно соответствует жизненным

циклам растений. Это также способствует улучшенному усвоению питательных веществ растениями. В результате УКВ обладает хорошими водоудерживающими свойствами и стойкостью к высоким температурам окружающей среды, что снижает потребность в удобрениях и уменьшает затраты на их повторное внесение, что, в конечном итоге, снижает расходы на ведение сельского хозяйства [35].

Капсульные слои в УКВ обычно состоят из синтетических полимеров, [36]. Внутренняя часть содержит разнообразные удобрения, такие как моноаммонийфосфат ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), диаммонийфосфат ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), азотно-фосфорные (NP) и азотно-фосфорно-калийные (NPK) удобрения и другие [37]. Другим вариантом является удобрение с серным покрытием, которое образуется путем нанесения расплавленной серы на нагретые гранулы мочевины. Выделение азота из мочевины с таким покрытием зависит от его качества, а для предотвращения микробного загрязнения используется восковой герметик, который запечатывает трещины покрытия. Важно отметить, что отсутствие эффективного покрытия в данном типе удобрений приводит к мгновенному высвобождению мочевины при контакте с водой, что вызывает нежелательные последствия [38].

Скорость и продолжительность процесса высвобождения удобрений предсказать достаточно трудно, поскольку они зависят не только от свойств материала покрытия, но также и от микробной активности среды, которая, в свою очередь, зависит от условий почвы [39].

### ***1.3 Небиоразлагаемые полимерные покрытия для УКВ***

Одними из первых типов полимеров, использованных для создания покрытий для удобрений, стали терморезистивные смолы, например, алкидные, эпоксидные, меламиновые, уретановые, силиконовые и др., а также термопластичные полимеры – полиэтилен, полипропилен, поливинилацеталь и др. [40]. Эти материалы не поддаются биоразложению. Алкидная смола, например, представляет собой сополимер дициклопентадиена и глицеринового эфира, а смола полиуретанового типа производится путем реакции полиизоцианатов, таких как диизоцианат, с полиолами на поверхности гранул удобрения.

Термопластичные покрытия обычно производятся путем растворения материала покрытия в хлорированном растворителе. Выбор термореактивных или термопластичных полимеров для покрытия коммерческих полимерно-покрытых удобрений (ППУ) часто обусловлен их устойчивостью к условиям почвы. Высвобождение питательных веществ из этих удобрений не зависит от микробной активности почвы, ее солености, pH или ионной силы, а в большей степени определяется температурой почвы и свойствами самого покрытия [41].

Полимеры на основе нефти, как правило, обладают высокой долговечностью, низкой чувствительностью к факторам окружающей среды и позволяют контролировать скорость высвобождения питательных веществ, обеспечивая длительный срок службы удобрений. Однако основной проблемой использования синтетических полимеров является их небиоразлагаемость, что ведет к накоплению остатков материала покрытия в почве после высвобождения питательных веществ. Исследования показывают, что в почвах может скапливаться до 50 кг/га в год таких нежелательных остатков [42]. В Японии, например, было обнаружено значительное количество микрокапсул, образующихся из покрытых удобрений, используемых на рисовых полях. Микропластик трудно удаляется, так как имеет маленький размер частиц и высокую устойчивость. Постоянное применение полимерно-покрытых удобрений приводит к загрязнению почвы и вод. Что вызывает беспокойство относительно использования небиоразлагаемых полимеров в области УКВ и обуславливает необходимость поиска альтернатив, таких как биоразлагаемые полимеры или методы улучшения биоразлагаемости синтетических полимеров [43].

#### ***1.4 Биоразлагаемые полимерные покрытия для УКВ***

Использование биоразлагаемых полимеров (биополимеров) играет важную роль в предотвращении накопления микропластика в почве и уменьшении скопления полимерных оболочек, оставшихся от ячеек [44]. Биополимеры представляют собой природные макромолекулы, синтезируемые живыми организмами, включая растения, животных и микроорганизмы [45]. Однако некоторые авторы расширяют

это определение, относя к биополимерам все биоразлагаемые полимеры, независимо от их происхождения [46]. Важно учитывать, что не все природные полимеры поддаются биодegradации (например, жидкие смолы из скорлупы кешью), так же, как и не все синтетические полимеры являются неразлагаемыми (например, поликапролактон) [47, 48]. Таким образом, биополимеры можно разделить на две большие группы – природные и синтетические.

Природные биополимеры состоят из повторяющихся структурных единиц сахаридов, аминокислот или нуклеотидов, образующих три основных класса: полисахариды, полипептиды (белки) и полинуклеотиды [49]. Среди них полисахариды находят наиболее широкое применение, в частности в сельском хозяйстве [50]. Их источниками могут быть растения (целлюлоза, крахмал), животные (хитозан), водоросли (альгинат) или бактерии (декстран, ксантановая камедь). Такие соединения, как лигнин, целлюлоза и крахмал, активно применяются в качестве экологически безопасных покрытий для удобрений [43]. Они широко распространены в природе, возобновляемы, нетоксичны и биоразлагаемы [51], что делает их перспективной альтернативой синтетическим полимерам [52].

В литературе описаны различные варианты использования биополимеров, включая модифицированные покрытия, такие как крахмал для мочевины [53] или этилцеллюлоза для аммиачной селитры [54]. Однако природные биополимеры редко применяются в чистом виде из-за их низких механических характеристик и чувствительности к влаге. Для улучшения их свойств их можно комбинировать с другими полимерами или модифицировать путем добавления пластификаторов, сшивающих агентов, нанонаполнителей и минеральных добавок, что способствует созданию эффективных композитных и нанокомпозитных покрытий.

Альтернативным методом использования биополимеров является их применение в естественном виде, например, в составе сельскохозяйственных остатков, таких как пшеничная солома [55, 56]. Это может включать смешивание с другими полимерами или радикальную полимеризацию с акриловой кислотой и акриламидом для улучшения свойств покрытия удобрений. Разработана система на основе

смеси пшеничной соломы, альгината натрия и полиакриловой кислоты для покрытия азотно-фосфорного удобрения. Кроме того, биомасса исследуется как источник полиолов для синтеза биополимеров, таких как биополиуретаны, полученные из древесных опилок, пшеничной и кукурузной соломы [57-58]. Эти материалы могут также производиться из растительных масел и использоваться в качестве удобрительных покрытий, однако их биоразлагаемость и долгосрочное воздействие на окружающую среду требуют дальнейшего изучения [59].

Помимо полисахаридов, биомасса может служить источником белков для создания полимерных покрытий. Например, мочевины была покрыта белковым раствором, полученным из куриных перьев [60], а зеин использовался для покрытия железо-фосфатного удобрения в сочетании с карбоксиметилкрахмалом [61].

Синтетические биополимеры можно классифицировать следующим образом:

1. Полученные из природных мономеров (например, полимолочная кислота).
2. Синтезированные микроорганизмами, в том числе с использованием генной инженерии (например, полигидроксибутират).
3. Химически синтезированные из искусственных мономеров, но способные к биодegradации, благодаря наличию гидролизуемых связей (например, полилактона, полибутиленсукцинат, поливиниловый спирт).

### ***1.5 Механизм биодegradации покрытий, используемых в УКВ***

Биодegradация полимера характеризуется его способностью разлагаться под воздействием микроорганизмов, включая бактерии, грибки, дрожжи и другие (рисунки 1.3) [62].

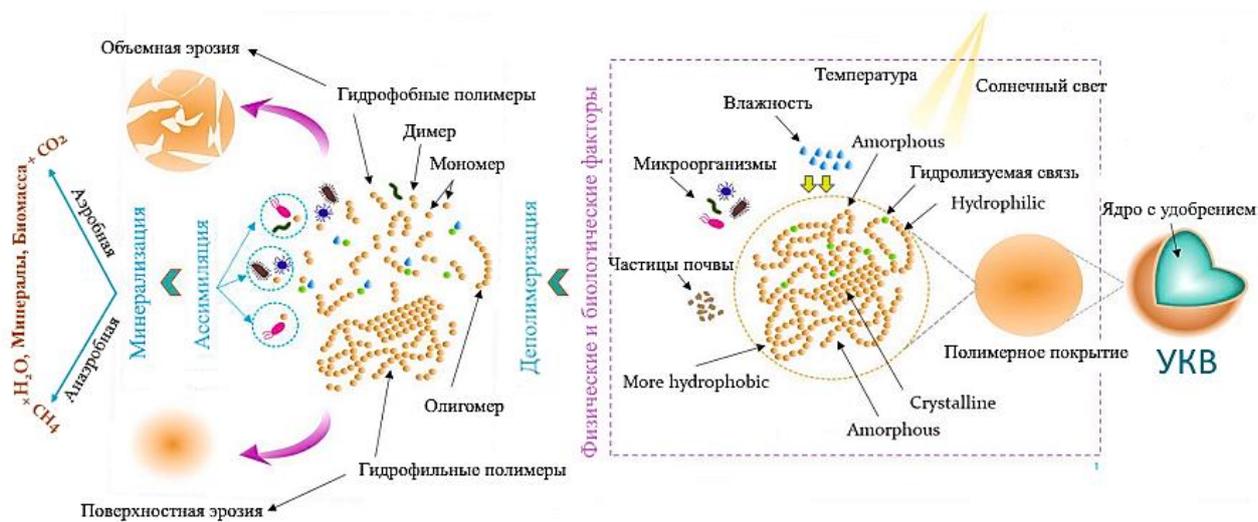


Рисунок 1.3 – Факторы, влияющие на биodeградацию полимерного покрытия

Микроорганизмы заселяют поверхность полимера и выделяют ферменты, которые ускоряют процесс деполимеризации, разрывая длинные полимерные цепи на более мелкие фрагменты, в результате чего образуются олигомеры и мономеры. Затем эти мономеры усваиваются микроорганизмами и преобразуются в минеральные вещества, биомассу и воду, при этом в аэробных условиях (при наличии кислорода) выделяется углекислый газ, а в анаэробных условиях (при его отсутствии) – метан [63]. В почве и компостных средах, как правило, одновременно присутствуют как аэробные, так и анаэробные условия [64].

В процессе биodeградации полимер подвергается изменениям в структуре и физических свойствах, таким как снижение молекулярной массы, поверхностная эрозия, увеличение шероховатости и ухудшение механической прочности [65]. Ферментативное разложение в почве может сопровождаться или предшествовать другим видам химической деградации, например, гидролитической или окислительной. Гидролитическая деградация происходит под действием воды, которая расщепляет гидролизуемые химические связи (эфирные, амидные, карбоновые, ангидридные и др.) в основной цепи полимера [66]. Гидролиз может происходить как с участием неферментативных катализаторов (кислот, оснований, солей), так и с участием ферментов-гидролаз (например, эстераз, фосфатаз, протеаз) [67].

Окислительные процессы также могут способствовать разрушению полимерных цепей за счет воздействия высоко реактивных молекул, таких как свободные радикалы кислорода и перекись водорода, которые вырабатываются почвенными микроорганизмами и разрушающими агентами [68]. Факторы окружающей среды, включая характеристики почвы, климатические условия и интенсивность солнечного излучения, оказывают влияние на скорость разложения полимеров. Например, термическая и механическая деградация могут ускорять процесс распада, тогда как фотодegradация в почве минимальна из-за ограниченного проникновения УФ-излучения [69]. Повышенные температуры способствуют увеличению подвижности полимерных цепей, что облегчает их взаимодействие с ферментативными центрами и ускоряет биодegradацию.

Текстура почвы также играет важную роль в процессе биодegradации. Например, резкие различия в распределении почвенных частиц могут привести к истиранию и механическому разрушению полимеров. Кроме того, степень рыхлости (песчаная почва) или плотности (глинистая почва) влияет на проникновение воды и газов, что, в свою очередь, определяет аэробные и анаэробные условия, а также влияет на численность и активность микроорганизмов, участвующих в разложении полимеров.

Наличие воды в почве способствует гидролизу, однако ее избыточное содержание снижает концентрацию газов ( $O_2$  и  $CO_2$ ), создавая анаэробную среду, которая менее благоприятна для биодegradации. В этом контексте китайские исследователи изучали взаимодействие полиакрилатных покрытий, применяемых в УКВ, с почвами на полях севооборота пшеница-рис. Эксперимент показал, что после захоронения полиакрилатная пленка подвергалась более быстрому разрушению на пшеничных полях, чем на рисовых. Это объясняется тем, что в почвах, используемых для выращивания пшеницы, присутствовали преимущественно аэробные условия с периодическим увлажнением и высыханием вследствие осадков и орошения. Эти циклы вызывали расширение и сжатие пленок, способствуя проникно-

вению микроорганизмов. В то же время на рисовых полях почва оставалась постоянно затопленной, пленки насыщались водой, а анаэробные условия замедляли процесс разрушения покрытия [70].

Кислотность почвы также оказывает значительное влияние на биodeградацию материалов, поскольку кислая среда может подавлять бактериальные сообщества, снижая эффективность процессов минерализации и разложения полимеров. Помимо факторов окружающей среды, ключевую роль в биodeградации играет и сам полимер, включая его химический состав, наличие и количество функциональных групп, молекулярную массу, степень разветвленности цепей, пористость, гидрофильность или гидрофобность, а также аморфную или кристаллическую структуру [71]. Например, сложноэфирные и амидные группы способствуют разложению, а ферменты легче разрушают аморфные участки, чем кристаллические. Гидрофильные полимеры подвергаются биodeградации быстрее, чем гидрофобные, а алифатические полимерные цепи разлагаются легче, чем ароматические [72].

Абиотическая деградация (процесс разложения без участия микроорганизмов) может способствовать разрушению полимерных цепей, облегчая последующую биофрагментацию. Это упрощает усвоение мономеров микробами, которые используют их в качестве источника углерода и энергии для своего роста и размножения [73].

Биodeградация может происходить как по всей массе полимера (объемная деградация), так и на его поверхности. В случае объемной деградации разрушение происходит в глубине материала из-за проникновения воды и гидролиза, что характерно для водопоглощающих полимеров, таких как гидрогели с гидрофильными группами и ионными фрагментами [74]. В отличие от этого, при поверхностной деградации полимер разрушается снаружи, сохраняя свою первоначальную форму. Гидрофобные полимеры склонны к поверхностной эрозии, поскольку ограниченный доступ воды замедляет их разложение. Это свойство делает их более подходящими для использования в качестве покрытий удобрений, обеспечивая контролируемое высвобождение питательных веществ.

Можно заключить, что процесс биодegradации полимеров в почве представляет собой сложное взаимодействие физических, химических и биологических факторов, которые регулируются как абиотическими, так и биотическими условиями. Это делает затруднительным точное определение механизма разложения и выбор универсального теста для его оценки.

В научной литературе описаны различные лабораторные методы, позволяющие оценить степень биодegradации полимеров путем их воздействия на микроорганизмы в почвенной или водной среде. Наиболее распространены два подхода:

- оценка изменения массы полимера со временем;
- измерение выделения  $\text{CO}_2$  (или потребления  $\text{O}_2$ ), связанного с микробным дыханием при минерализации органического углерода.

Второй метод считается более надежным, так как потеря массы материала может быть обусловлена не только биологическим разложением, но и другими процессами, такими как механическое истирание [68].

### ***1.6 Оценка эффективности применения УКВ***

Исследования показали, что применение удобрений с контролируемым высвобождением (УКВ) способствует длительному обеспечению растений минералами – от 3 до 18 месяцев после однократного внесения. Механизм постепенного высвобождения питательных веществ обеспечивает их равномерное поступление в течение всего периода роста, что позволяет более точно удовлетворять потребности растений. Такой метод не только снижает потери питательных веществ за счет вымывания, но и уменьшает риск повреждения растений, повышая общую эффективность удобрений [75].

В одном из экспериментов китайские ученые провели 65-дневное исследование в условиях горшка, изучая влияние мочевины, покрытой биоуглем, на потери азота, улетучивание аммиака, концентрацию азота в почве, pH, его усвоение и эффективность использования в сравнении с обычной мочевиной и мочевиной, смешанной с биоуглем [76]. Результаты показали, что использование карбамида с биоуглеродным покрытием увеличило усвоение азота примерно на 20% по сравнению

с традиционной мочевиной. Этот эффект объясняется способностью биоугля снижать потери азотных соединений, повышать их концентрацию в почве и улучшать поглощение азота масличным рапсом.

Оптимальное размещение УКВ на расстоянии 4–6 см от корней обеспечивало максимальную эффективность удобрения. Кроме того, было установлено, что внесение УКВ непосредственно в зону корневой системы при пересадке рассады способствует ускоренному развитию саженцев [77].

Помимо повышения эффективности использования удобрений и снижения негативного воздействия на окружающую среду, применение УКВ способствует улучшению качества и увеличению урожайности сельскохозяйственных культур. Качество урожая определяется такими показателями, как пищевая ценность, содержание фитохимических соединений, полезные свойства, вкусовые характеристики и безопасность продукции. Урожайность, которая напрямую зависит от скорости роста растений, также во многом определяется применением УКВ [78].

Благодаря более эффективному усвоению питательных веществ, растения растут и развиваются быстрее, что в конечном итоге способствует увеличению их продуктивности. Многочисленные исследования подтверждают, что использование удобрений с контролируемым высвобождением положительно влияет как на качество урожая, так и на его объем. Например, индийские ученые выяснили, что применение мочевины с контролируемым высвобождением повысило урожайность томатов на 1,7-20,1%, а коэффициент усвоения азота – на 7,7-26,5% по сравнению с традиционной мочевиной. Более детальные данные о влиянии УКВ на урожайность и качество продукции представлены в таблице 1.1.

Ученые по всему миру активно изучают, как УКВ способствуют улучшению питательной ценности, увеличению урожайности и снижению потерь питательных веществ, что делает их важным инструментом для устойчивого земледелия. На данный момент проведено несколько исследований по эффективности УКВ как в полевых, так и в тепличных условиях.

Таблица 1.1 – Влияние использования покрытых удобрений на урожайность по сравнению с использованием непокрытых удобрений

Тип удобрения	Тип культуры	Улучшение урожайности	Улучшение качеств
NPK-удобрение	Томат	10%	Повышение содержания растворимого сахара, витамина С и ликопина
	Персик	21,5 %	Задержка старения листьев, увеличение срока хранения, урожайности и качества плодов персиковых деревьев.
Удобрение на основе мочевины и NPK	Кукуруза	Значительно увеличилась урожайность зерна, на 21,9% - 65,5%	Увеличение содержания крахмала в зерне на 18,1% -76,6%; увеличение содержания витамина С
Мочевина, покрытая серой и уреазой, NPK	Рис	0,1–12,4 %	–
	Кукуруза	55–68 %	Увеличено содержание белка с 5,8% до 14,9%
	Яблоки	8,82 %	Значительно улучшился рост яблонь по диаметру ствола, высоте растений, росту новых побегов, увеличилось содержание хлорофилла.

Полимерные удобрения с покрытием разработаны для максимально точного удовлетворения потребностей растений в питательных веществах. Постепенное высвобождение элементов питания из УКВ способствует их более эффективному усвоению по сравнению с быстрорастворимыми удобрениями. Различные исследования продемонстрировали, что применение УКВ положительно влияет на урожайность сельскохозяйственных культур (например, биомассу и выход зерна) и их качество (включая пищевую ценность и фитохимический состав) как в тепличных, так и в полевых условиях [79].

Для покрытия мочевины был разработан гибридный полиуретановый полимер на основе касторового масла с различными сроками высвобождения, который использовался в горшечном эксперименте на кукурузе. Результаты показали, что покрытие способствовало увеличению сухой массы растений, высоты и толщины стебля по сравнению с обычной мочевиной. При этом наилучшие показатели роста не всегда наблюдались при использовании удобрений с наиболее длительным высвобождением, а зависели от синхронизации процесса высвобождения с потребностями растений [80].

Исследования также показали, что применение биополиуретановой и термообратимой биополиуретановой мочевины повышало сырой вес, накопление азота и эффективность его использования у масличного рапса на 23,97, 32,30 и 6,99 соответственно. Существенное увеличение урожайности черри-редиса (на 170,3 %) и содержания процианидинов (на 155,5 %) было зафиксировано при применении обогащенной селеном альгинатной/биополиуретановой мочевины по сравнению с обычной мочевиной. Это подтвердило, что биополимерные покрытия с контролируемым высвобождением азота и селена оказывают положительное влияние на рост редиса и его пищевую ценность [81].

Кроме того, удобрения с покрытием продемонстрировали свою эффективность в различных агрономических экспериментах. В частности, использование мочевины с покрытием из дубильных кислот способствовало повышению скорости прорастания, высоты растений, длины корней и биомассы хлопка [82]. Применение полиуретанового покрытия для мочевины увеличило урожайность и усвоение азота кукурузой [83].

Применение удобрений с медленным высвобождением на основе суперпоглощающей смолы, полученной из фильтрующего осадка пивного диатомита, этилцеллюлозы и каолина, значительно улучшило показатели роста сои [84]. Аналогично, внесение диаммонийфосфата с покрытием из метилцеллюлозы и лигнина, а также тройного суперфосфата способствовало значительному увеличению урожайности, роста и физиологических параметров пшеницы [85].

В эксперименте с горшечным выращиванием пшеницы было установлено, что удобрения с покрытием из поливинилового спирта и жидкого парафина повышают биомассу и усвоение фосфора по сравнению с коммерческим диаммонийфосфатом [86].

Также установлено, что применение мочевины с биоразлагаемым гидрогелем на основе крахмала маниоки, полиакриловой кислоты, натурального каучука и поливинилового спирта способствует увеличению скорости роста и массы перца чили [87].

Исследования влияния удобрений с покрытием на оливковые деревья показали, что растения, обработанные мочевиной с полимерной оболочкой, продемонстрировали большую длину побегов и более высокую концентрацию азота в листьях, стеблях и корнях по сравнению с традиционными удобрениями, такими как мочевина, сульфат аммония, нитрат аммония и мочевина с серным покрытием [88].

Исследование NPK-удобрений с покрытием из хитозана и каолинита выявила их значительный потенциал для повышения продуктивности томатов. Применение этих удобрений привело к увеличению содержания хлорофилла, общего фенола, флавоноидов и витаминов на 44, 56 и 94 % соответственно, при этом потребность в внесении удобрений снизилась на 50 % [89].

Агрономическая оценка удобрений с полимерным покрытием проводилась не только в лабораторных, но и в полевых условиях. Например, исследование на хлопке с применением полимерно-покрытой и полимерно-серной мочевины показало, что высвобождение азота из этих удобрений коррелировало с улучшением усвоения азота, урожайности и биомассы по сравнению с обычной мочевиной. Вес коробочек хлопка увеличился на 3,63-11,51 %, а урожайность хлопка-сырца – на 14,81-18,15 % по сравнению с базовым внесением мочевины. Также было отмечено повышение содержания хлорофилла, скорости фотосинтеза, длины и прочности волокна, что свидетельствует о положительном влиянии удобрения не только на урожайность, но и на качество хлопка. Применение покрытой мочевины также повышало активность антиоксидантных ферментов и снижало уровень перекисного окисления липидов, что замедляло старение листьев хлопчатника [90].

В 7-летнем полевом исследовании с севооборотом рис-масличный рапс использование мочевины с контролируемым высвобождением увеличило эффективность использования азота на 15,4-38,4 %, урожайность риса на 6,1-8,2 %, а рапса на 6,3-15,5 % по сравнению с обычной мочевиной [91].

В двухлетнем эксперименте с рисом применение мочевины в полиолефиновом покрытии повысило среднюю годовую эффективность удобрения (50 % против 36 % у непокрытой мочевины) при снижении нормы внесения. Другое исследование показало, что покрытая мочевина увеличила урожайность пшеницы на 3,2-10,1

%, кукурузы – на 4,9-11,1 %, а также улучшила усвоение азота на 45,9-53,8 % у пшеницы и на 36,2-45,4 % у кукурузы по сравнению с обычной мочевиной [92].

### ***1.7 Экономическая и экологическая целесообразность применения УКВ***

Удобрения с контролируемым высвобождением (УКВ) не только эффективно высвобождают питательные вещества, но и обладают значительным потенциалом применения. В условиях необходимости продовольственной безопасности и экологической защиты их использование может повысить устойчивость сельского хозяйства. Чаще всего УКВ применяют в сочетании с традиционными удобрениями, что позволяет увеличить урожайность и повысить прибыль фермеров.

Исследование 2021 года продемонстрировало, что УКВ улучшает экологическую устойчивость на 2,82–4,61% и повышает экономическую рентабельность на 5,21–11,44% [93]. Соотношение затрат и выгод также оказалось в пользу УКВ. Полевые испытания показали, что при использовании этих удобрений урожайность семян и чистая прибыль увеличились на 10,83% и 12,98% соответственно по сравнению с растворимыми удобрениями.

Кроме того, индийские ученые исследовали экономический эффект применения УКВ при выращивании сахарного тростника и пришли к выводу, что при равной стоимости эти удобрения обеспечивают более высокую чистую прибыль, как в благоприятные, так и в сложные годы, повышая экономическую стабильность сельскохозяйственных предприятий [94]. Преимущества и недостатки покрытых удобрений представлены на рисунке 1.4.

Таким образом, покрытые удобрения обладают рядом преимуществ, но также имеют некоторые недостатки. Однако проблему остаточного микропластика в почве можно решить с помощью биоразлагаемых полимеров, а высокую стоимость производства – снизить за счет использования наполнителей и доступных биоразлагаемых материалов, таких как эфиры целлюлозы.

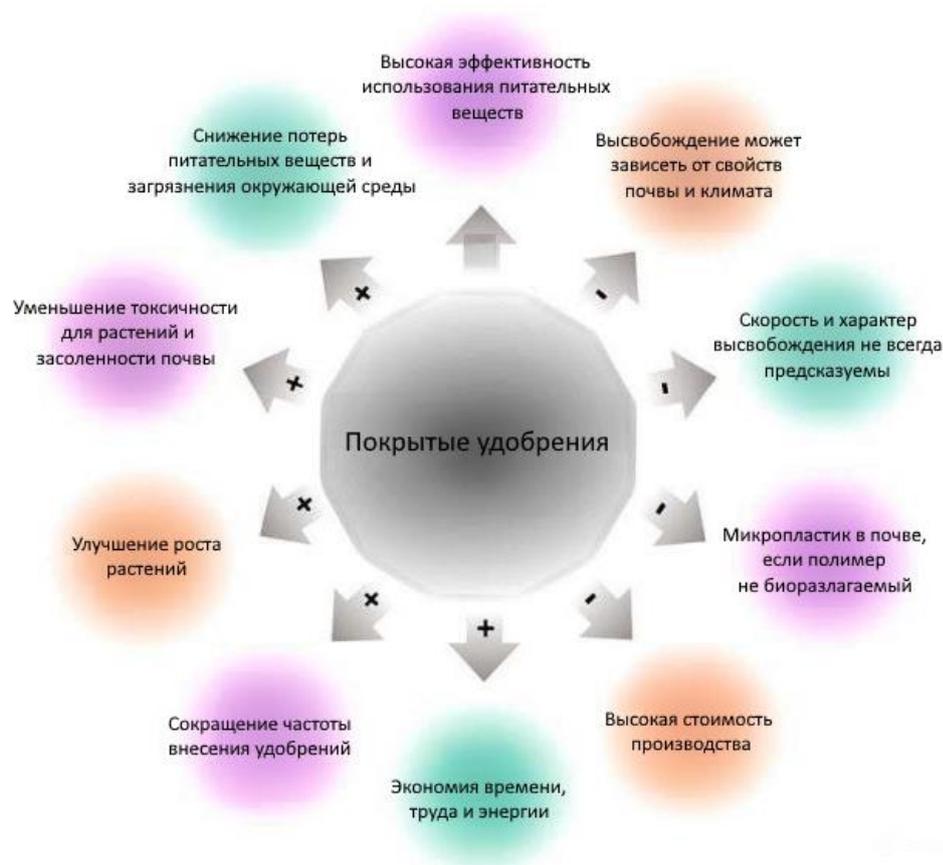


Рисунок 1.4 – Преимущества и недостатки покрытых удобрений

### ***1.8 Применение эфиров целлюлозы для получения УКВ***

Эфиры целлюлозы, такие как ацетат целлюлозы и этилцеллюлоза, представляют особый интерес в качестве полимерных покрытий для удобрений с контролируемым высвобождением питательных веществ. Благодаря биоразлагаемости они являются экологически безопасной альтернативой синтетическим полимерам. Кроме того, эти материалы обладают высокой прочностью и устойчивостью к механическим воздействиям, что способствует сохранению целостности гранул удобрений при транспортировке и внесении в почву.

Исследования китайских ученых показали, что удобрения с покрытием из ацетата целлюлозы обеспечивают эффективное контролируемое высвобождение питательных веществ и улучшают водоудерживающие свойства почвы. В свою очередь, покрытия на основе этилцеллюлозы доказали свою эффективность в интенсивном земледелии и регионах с высоким уровнем осадков, где повышен риск

вымывания питательных веществ, что подтверждается исследованиями китайских и чилийских ученых [95].

Таким образом, этилцеллюлоза и ацетат целлюлозы являются перспективными заменителями нефтехимических материалов в удобрениях с контролируемым высвобождением. Их высокая гидрофобность в сочетании с биоразлагаемостью позволяет замедлять высвобождение питательных веществ, повышая эффективность агрохимикатов.

Эти свойства делают их подходящими для создания полимерных композитов с наполнителями, такими как суперабсорбирующие полимеры (САП) и NPK-удобрения. Подобные композиты обеспечивают не только контролируемое высвобождение питательных веществ, но и повышенную водоудерживающую способность, что способствует длительному питанию растений. Кроме того, такие материалы могут использоваться для разработки биоразлагаемой упаковки и других «умных» изделий, что требует более детального изучения свойств эфиров целлюлозы и возможных наполнителей.

### ***1.9 Свойства сложных эфиров целлюлозы***

Целлюлоза – один из наиболее распространенных в природе структурных материалов, обеспечивающий основной каркас большинства растений. Для промышленных целей целлюлозу получают из двух основных источников: хлопкового линта и древесной массы.

Химическая структура целлюлозы относительно проста (рисунок 1.5), поскольку она представляет собой полимер, состоящий из повторяющихся звеньев β-глюкозы ( $C_6H_{10}O_5$ ), соединенных в слабозветвленные цепи.

Определение молекулярной массы методом центрифугирования показало, что средняя молекулярная масса целлюлозы составляет 570 000. Однако при синтезе производных целлюлозы расщепление цепи определяет молекулярную массу продукта и, следовательно, многие из наблюдаемых физических свойств.

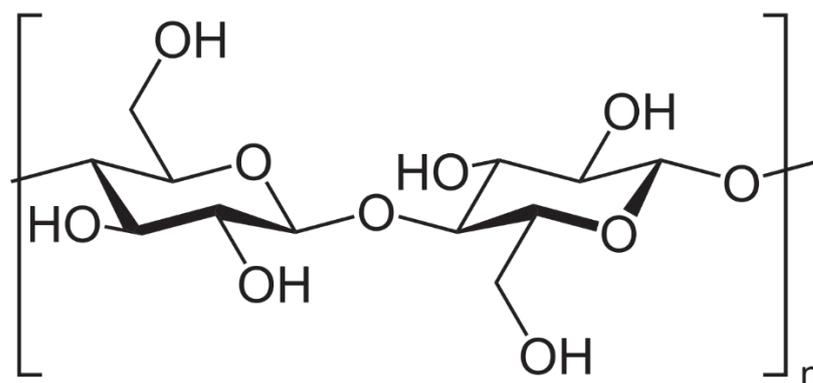


Рисунок 1.5 – Химическая структура целлюлозы

Эфиры целлюлозы обычно получают из натуральной целлюлозы путем реакции с органическими кислотами, ангидридами или хлорангидридами. Можно получить практически любой эфир целлюлозы и органической кислоты, но из-за экономических и практических соображений сложные эфиры кислот, содержащих более четырех атомов углерода, не приобрели коммерческого значения. Ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, а также ацетилфталилцеллюлоза, ацетопропионаты, ацетобутираты и сульфаты целлюлозы являются самыми распространёнными сложными эфирами целлюлозы. Упомянутые эфиры производят во множестве стран, десятками и сотнями тысяч тонн в год [96].

### *1.9.1 Ацетат целлюлозы*

Ацетат целлюлозы является наиболее важным органическим эфиром из-за его широкого применения в волокнах и пластмассах; его готовят в многотонных количествах с различными степенями замещения, начиная от гидролизованного водорастворимого моноацетата до полностью замещенных триацетатов (таблица 1.2).

Ацетат целлюлозы был впервые получен в 1865 году путем нагревания хлопка и уксусного ангидрида при 180°C (рисунок 1.6). Использование серной кислоты в качестве катализатора позволило получить препарат при более низких температурах. А позже с помощью частичного гидролиза удалось получить растворимый в ацетоне ацетат целлюлозы (вторичный), это существенно повлияло на дальнейшее коммерческое развитие ацетатов.

Таблица 1.2 – Степени замещения ацетата целлюлозы

Степень замещения	Содержание ацетильных групп, мас. %	Количество связанной уксусной кислоты, мас. %
0,5	11,7	16,3
0,75	16,7	23,2
1,0	21,1	29,4
1,5	28,7	40,0
2,0	35,0	48,8
2,5	40,3	56,2
3,0	44,8	62,5

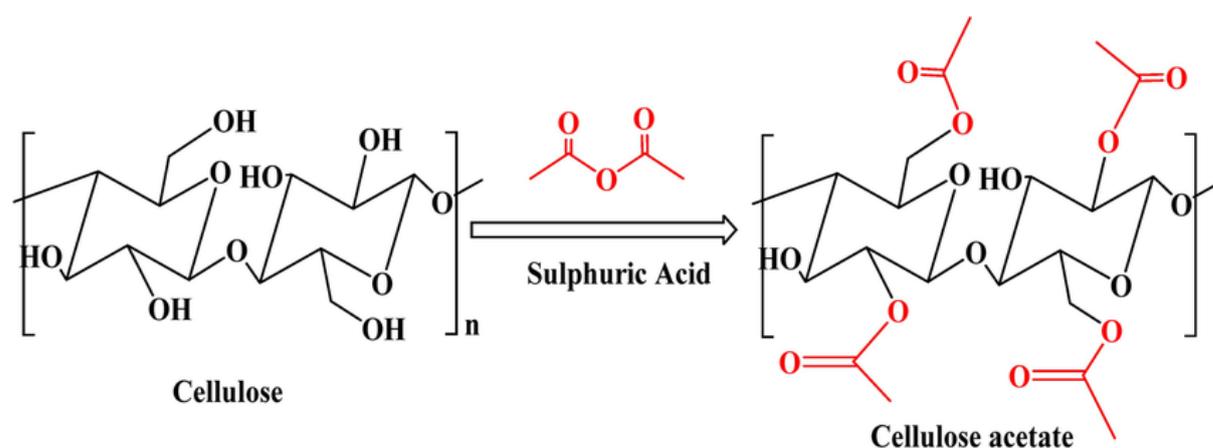


Рисунок 1.6 – Схема получения ацетата целлюлозы

Во время первой мировой войны ацетат целлюлозы заменил легковоспламеняющуюся нитроцеллюлозу, применявшуюся для покрытия крыльев и фюзеляжей самолетов. После первой мировой войны, ацетат целлюлозы нашел широкое применение в фото и рентгеновских пленках [97].

Почти весь ацетат целлюлозы, получают путём этерификации целлюлозы уксусным ангидридом в растворе уксусной кислоты с использованием серной кислоты в качестве катализатора. Реакция ацетилирования является гетерогенной и топомической, при которой последовательные слои целлюлозных волокон реагируют и растворяются в среде, тем самым открывая новые поверхности для реакции. Ход реакции контролируется скоростью диффузии реагентов в целлюлозные волокна, поэтому перед ацетилированием целлюлозу необходимо активировать

(набухание), чтобы добиться равномерной реакции и избежать попадания непрореагировавших волокон в раствор.

Эфиры целлюлозы с наибольшим коммерческим потреблением – это ацетаты целлюлозы, включая триацетат целлюлозы, ацетат-бутират целлюлозы и ацетат-пропионат целлюлозы. Ацетат целлюлозы используется в текстильных волокнах, пластмассах, пленках, ЖК-дисплеях, пленках и лаках. Триацетат целлюлозы используется для производства фотопленки, также некоторое количество триацетата используется для производства текстильных волокон из-за его кристалличности или термостабильности. Большое количество диацетата целлюлозы используется во всем мире при производстве фильтрующего материала для сигарет. Благодаря своей превосходной прозрачности и простоте обработки пленка из ацетата целлюлозы широко используется в упаковке для дисплеев и в качестве пластиковой пленки для декоративных вывесок. Методом литья под давлением из ацетата целлюлозы получают ручки зубных щеток, оправы для очков, корпуса изделий и многое другое. Ацетат целлюлозы низкой вязкости используется в лаках и защитных покрытиях для бумаги, металла, стекла и других подложек, а также в качестве клея для целлюлозной фотопленки из-за его высокой скорости склеивания и превосходной прочности на отслаивание. Из ацетата целлюлозы также изготавливают термочувствительные клеи для текстиля. Экструдированная пленка из ацетата целлюлозы является отличной основой для прозрачной самоклеящейся ленты. Пленки из ацетата целлюлозы, специально отлитые с плотной поверхностью и пористой подструктурой, используются в обратном осмосе для очистки солоноватой воды, в полых волокнах для очистки крови (искусственная почка) и для очистки фруктовых соков. Оправы для очков, изготовленные из ацетата целлюлозы, пластифицированного эфирами глицерина, не проявляют непрозрачности на стыке оправы и линзы с линзами из поликарбоната. Биоразлагаемая пленка, вспененные композиции, и микроинкапсулированные системы доставки лекарств являются потенциально новыми и полезными применениями эфиров ацетата целлюлозы [98].

Ацетат-пропионат и ацетат-бутират целлюлозы имеют множество применений, таких как изготовление листов, формование пластмасс, пленочных изделий,

лаковых покрытий и покрытий погружением в расплав. Свойства пропионата и ацетат-пропионатных эфиров обычно находятся между свойствами ацетата целлюлозы и ацетат-бутирата. Ацетат-пропионат и ацетат-бутират целлюлозы термопластичны, эти эфиры пригодны для переработки такими методами, как литье под давлением и экструзия, а также могут быть растворены и отлиты в пленки из различных растворителей. Смешанные эфиры обычно более совместимы с различными пластификаторами и синтетическими смолами, чем ацетаты, а их пленки обладают превосходной прозрачностью и прочностью. Например, ацетатбутират целлюлозы совместим с полиэфирными, акриловыми, виниловыми и алкидными смолами, в зависимости от количества бутирильного замещения и степени гидролиза эфиров. Ацетат-бутираты целлюлозы с высоким содержанием бутирила и низкой вязкостью растворимы в недорогих растворителях для лаков. Они широко используются в лаках для защитно-декоративных покрытий, наносимых на автомобили и деревянную мебель. Высшие масляные эфиры, содержащие акриловые полимеры, обеспечивают покрытиям превосходную устойчивость к атмосферным воздействиям, хорошую цветостойкость и диспергируемость, а также хорошие свойства текучести. Ацетатно-бутиратные эфиры используются как составы термопластичных клеев, порошки с электростатическим напылением для плавких, не образующих кратеров покрытий на металлических поверхностях, контактные линзы с повышенным содержанием кислорода [99].

С возобновлением интереса к экологически чистым продуктам сложные эфиры целлюлозы набирают популярность как природный источник биоразлагаемых термопластов. Ацетаты целлюлозы биоразлагаемы, причем скорость биоразложения увеличивается с уменьшением степени замещения. Было показано, что пленки, полученные из ацетата целлюлозы со степенью замещения 2,5, требуют всего лишь 10-12-дневного инкубационного периода для значительной деградации в анализе на биоразложение. Результаты этой работы показывают, что волокна, пленки и изделия из ацетата целлюлозы подвергаются биоразложению [100].

### *1.10 Свойства и применение простых эфиров целлюлозы*

Простые эфиры целлюлозы – это общий термин для ряда производных целлюлозы, получаемых из щелочной целлюлозы и этерифицирующих агентов в определенных условиях. Это продукт, в котором эфирные группы полностью или частично заменяют гидроксильные группы в макромолекулах целлюлозы.

Несмотря на то, что множество различных простых эфиров целлюлозы были синтезированы еще в начале 20-ого века, лишь некоторые из них приобрели коммерческое значение. Первые простые эфиры целлюлозы были синтезированы в 1905 году, в 1912 были получены первые патенты на производство простых эфиров целлюлозы, а в 1920-х годах, в Германии было налажено коммерческое производство метил-, этил- и бензилцеллюлозы. Производства водорастворимых эфиров целлюлозы быстро росли и развивались в 1950-х и 1960-х годах, на сегодняшний день объемы их производства намного превосходят объемы производства простых эфиров растворимых в органических растворителях.

На данный момент основной объем производимых простых эфиров целлюлозы приходится на натрий-карбоксиметилцеллюлозу, гидроксиэтилцеллюлозу и этилцеллюлозу, общая годовая мощность производства простых эфиров целлюлозы во всем мире составляет более 600 000 тонн, в том числе около 200 000 тонн не ионных эфиров целлюлозы и более 400 000 тонн ионных эфиров целлюлозы [101].

Эфиры целлюлозы производятся путем реакции очищенной целлюлозы с алкилирующими реагентами в гетерогенных условиях, обычно в щелочной среде гидроксида натрия, и инертного разбавителя. Волокно хлопкового линта и древесное волокно являются основными источниками целлюлозы. Основание в сочетании с водой активировывает целлюлозную матрицу, разрушая кристаллические домены с водородными связями, тем самым увеличивая доступность алкилирующего реагента. Эту активированную матрицу обычно называют щелочной целлюлозой. В сочетании с гидроксидом натрия можно использовать и другие реагенты, такие как аммиак, поверхностно-активные вещества, агенты фазового переноса или ферменты,

чтобы способствовать образованию более однородно активированной целлюлозной матрицы. Основание также способствует реакции этерификации. Инертный разбавитель применяют для того, чтобы – суспендировать/диспергировать целлюлозу, улучшить теплообмен, смягчить кинетику реакции и облегчить извлечение продукта. Разбавитель также может помочь распределению реагента между волокнами, для обеспечения равномерной реакции. Реакция получения простого эфира целлюлоза на примере метилцеллюлозы представлена на рисунке 1.7.

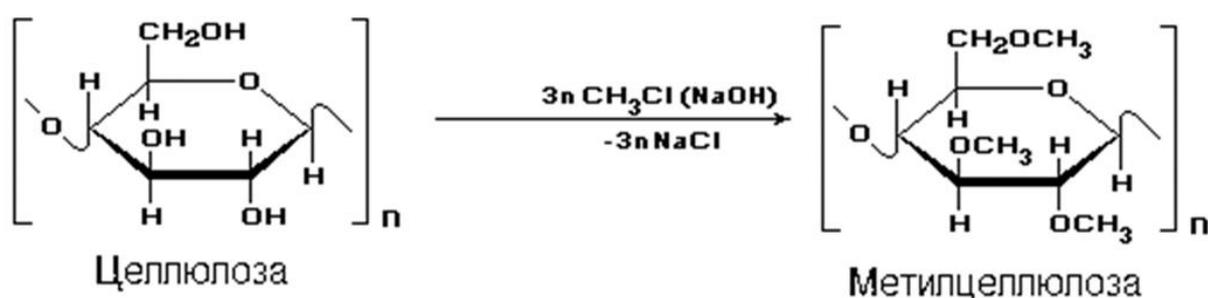


Рисунок 1.7 – Схема получения метилцеллюлозы

Некоторые простые эфиры целлюлозы, особенно натрий-карбоксиметилцеллюлозу, можно производить в отсутствие какого-либо разбавителя. Реакции обычно проводятся при повышенной температуре, ~50–140°C, и в атмосфере азота для ингибирования окислительной деградации массы полимера. После реакции сырую массу сушат, измельчают и расфасовывают. Иногда, вместо сухих порошков, эфиры целлюлозы также поставляются и в жидких формах: в виде псевдооживленных суспензий или водных растворов [102]. Схема производства простых эфиров целлюлозы представлена на рисунке 1.8.

Помимо химической природы заместителя, важной характеристикой эфиров целлюлозы является степень замещения. В структуре ангидроглюкозного звена целлюлозы имеются три гидроксильные группы, которые служат активными центрами для образования эфиров.

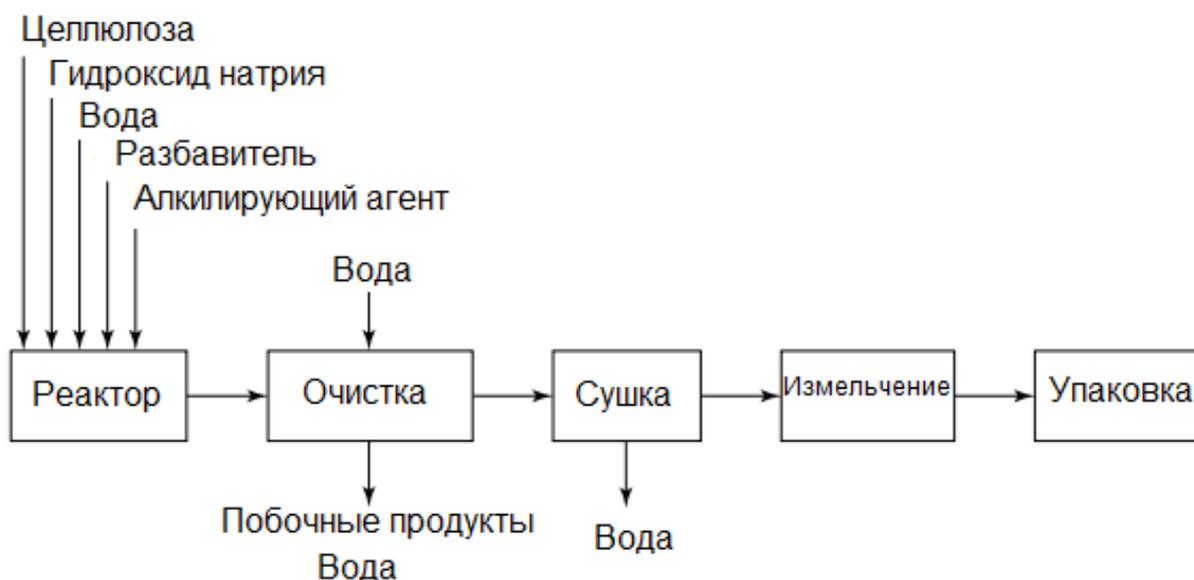


Рисунок 1.8 – Схема производства простых эфиров целлюлозы

Степень замещения (СЗ) определяется как среднее число замещённых гидроксильных групп на одно ангидроглюкозное звено. Например, у органорастворимой этилцеллюлозы этот показатель составляет 2,3-2,8, тогда как у водорастворимых производных – 0,4-2,0. Хотя степень замещения отражает среднее количество заместителей, она не учитывает их распределение внутри или между полимерными цепями, что существенно влияет на свойства материала. Например, в карбоксиметилцеллюлозе натрия (КМЦ) с степенью замещения 0,80 вязкость раствора может значительно различаться в зависимости от характера распределения заместителей, а не только от их общего количества. Этот фактор играет ключевую роль в реологии растворов и определяет сферу применения конечного продукта.

### 1.10.1 Этилцеллюлоза

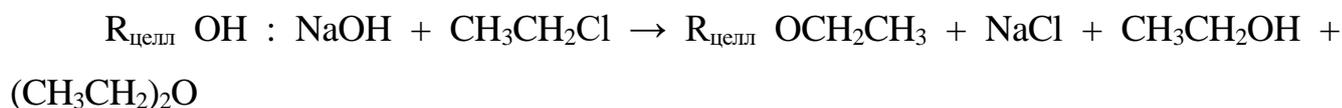
Этилцеллюлоза (ЭЦ) – это неионогенный органорастворимый термопластичный эфир целлюлозы со степенью замещения 2,2–2,7. При СЗ 1,2 она растворяется в воде, но промышленное применение имеет только её органорастворимая форма благодаря способности образовывать прочные плёнки.

Механические свойства таких плёнок (прочность, удлинение, гибкость) в большей степени зависят от молекулярной массы, чем от степени замещения. ЭЦ

подвержена окислительной деградации под воздействием солнечного или УФ-излучения, особенно при температурах выше точки размягчения, поэтому её стабилизируют антиоксидантами. Она устойчива к концентрированным щелочам, но чувствительна к кислотам.

Производство ЭЦ основано на реакции хлорэтана с щелочной целлюлозой в никелированных автоклавах при высоком давлении. Для достижения высокой степени замещения (2,0) используют избыток гидроксида натрия и хлорэтана, а также повышенные температуры (до 140°C). При этом выход по хлорэтану составляет 20–30%, остальная его часть превращается в этанол и диэтиловый эфир [103,104].

В основе синтеза этилцеллюлозы лежит следующая реакция:



Этилцеллюлоза (ЭЦ) используется как плёнкообразователь, связующее и диспергирующий агент, а её термопластичность делает её востребованной в электронике и лакокрасочных материалах. В фармацевтике она применяется как покрытие или носитель лекарств (E462).

### *1.10.2 Карбоксиметилцеллюлоза*

Карбоксиметилцеллюлоза натрия (КМЦ), или целлюлозная камедь, – анионный водорастворимый эфир целлюлозы. Основные степени замещения (СЗ) варьируются от 0,7 до 1,2. Растворимость в воде начинается при СЗ 0,6 и увеличивается с её ростом. Скорость растворения КМЦ зависит от размера частиц: мелкие растворяются быстрее, но крупнозернистые легче диспергируются. Она повышается при снижении молекулярной массы и увеличении СЗ. Вязкость высокомолекулярных сортов КМЦ достигает 12 000 мПа·с (1 % раствор), а у низкомолекулярных – 50 мПа·с (4 % раствор).

КМЦ растворяется в воде при любой температуре. В зависимости от состава растворы могут быть тиксотропными или псевдопластичными. Максимальная вязкость и стабильность достигаются при рН 7–9, при рН ниже 4 возможны колебания

вязкости. В органических растворителях КМЦ не растворяется, но растворима в водно-спиртовых смесях.

КМЦ широко применяется в качестве загустителя, эмульгатора и модификатора вязкости в пищевой и непищевой продукции: зубных пастах, красках, фильтрующих материалах, средствах для заживления ран. В нефтедобыче она служит загустителем буровых растворов, а в аккумуляторах – связующим для электродов, особенно графитовых анодов [105].

### ***1.11 Композиционные материалы на основе эфиров целлюлозы***

Эфиры целлюлозы широко применяются в создании композиционных материалов благодаря их биосовместимости, высокой механической прочности и способности к образованию прочных пленок. Эти материалы находят применение в различных областях, включая упаковку, медицину, строительство и электронику. Композиционные материалы на основе эфиров целлюлозы состоят из полимерной матрицы, армированной наполнителями, которые улучшают механические и физико-химические свойства. В качестве матрицы чаще всего используют этилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, ацетилцеллюлозу и гидроксипропилцеллюлозу. Эти соединения обеспечивают композитам водоудерживающие, тиксотропные и пленкообразующие свойства [106].

Для улучшения характеристик композиционных материалов применяются различные наполнители [107]:

- наночастицы кремнезема и глины – повышают прочность и термостойкость;
- суперабсорбирующие полимеры (САП) – улучшают водоудерживающую способность;
- нанотрубки и графен – повышают электропроводность, используются в электронике и сенсорах;
- биоразлагаемые полимеры (например, полилактид) – улучшают экологическую устойчивость.

Разработка новых композитов на основе эфиров целлюлозы с многофункциональными свойствами позволит заменить нефтехимические полимеры, снижая экологическую нагрузку и расширить области их применения.

### *1.11.1 Пластификаторы для эфиров целлюлозы*

Для переработки некоторых эфиров целлюлозы, например, ацетилцеллюлозы, применяют пластификаторы. Так как температура плавления ацетилцеллюлозы в чистом виде превышает температуру разложения, необходимо использовать пластификаторы для ослабления связи макромолекул полимера между собой, это позволяет снизить температуру плавления до значений меньших, чем температура разложения. А также снижает вязкость полимера тем самым облегчая переработку полимера в готовые изделия.

Существует несколько типов пластификации:

– внешняя (первичная) пластификация – пластификация веществами, которые химически не связываются с полимером и могут удаляться путем испарения, экстракции и т. д.;

– внутренняя (вторичная) пластификация – пластификация веществами, химически связывающимися с полимером, в результате чего свойства пластифицированных материалов стабильны во времени.

Внешняя пластификация, в свою очередь, делится на структурную и молекулярную. Молекулярный пластификатор – пластификатор первого рода – термодинамически совместим с полимером и действует подобно растворителю. Структурный пластификатор – пластификатор второго рода – термодинамически несовместим с полимером и действует на уровне крупных надмолекулярных структур.

В том случае, если пластификатор термодинамически совместим с полимером, механизм пластифицирующего действия можно описать следующим образом: молекулы пластификатора, имея высокое сродство к полимеру, постепенно проникают внутрь любых структурных образований, постепенно разрушая их и, распределяясь среди макромолекул полимера, ослабляют взаимодействие по-

следних между собой. Если полимер и пластификатор неполярные, то этот процесс имеет энтропийную природу, т.е. пластификатор действует как простой разбавитель. Если полимер и пластификатор полярные, то происходит взаимодействие между полярными группами (сольватация), вследствие чего взаимодействие между макромолекулами уменьшается. В этом случае этот процесс носит энергетический характер.

Вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия повышается кинетическая гибкость цепей полимера, увеличивается свободный объем. В результате снижается температура стеклования полимера, расширяется области высокоэластического состояния, эластичность (способность к большим обратимым деформациям) сохраняется при более низких температурах, падают прочность материала и модуль упругости [108].

Основными факторами, влияющими на эффективность пластифицирующего действия, являются химическое строение полимера и пластификатора, их термодинамическая совместимость, объем и форма молекул пластификатора, их способность к конформационным превращениям (гибкость).

Так, влияние природы полимера проявляется следующим образом: чем более жесткая цепь полимера, тем эффективность пластификатора ( $\Delta T_c$ ) больше. У полимеров с высокой жесткостью цепей (например, производные целлюлозы), температура стеклования которых лежит в области очень высоких температур и даже выше температуры термического разложения, введение 30-40% масс. пластификатора может привести к снижению температуры стеклования на 100-120 °С. В то же время у каучуков – гибкоцепных полимеров –  $T_c$  которых и так низка (до 70 °С), введение пластификатора может привести лишь к небольшому снижению температуры стеклования на 10-20 °С.

Анализ влияния этого и остальных факторов, а также особенности переработки и эксплуатации полимерных пластифицированных материалов позволяют сформулировать основные требования, предъявляемые к пластификаторам:

– молекулы пластификатора должны иметь оптимальные размеры, обеспечивающие, с одной стороны, их проникновение в межмолекулярное пространство полимера и снижение температуры стеклования, а с другой стороны, высокую температуру кипения и низкую летучесть;

– молекулы пластификатора должны быть способны к конформационным превращениям (внутримолекулярная подвижность);

– совместимость с полимером в диапазоне температур переработки, хранения и эксплуатации;

– высокая морозостойкость (не кристаллизоваться в диапазоне температур переработки, хранения и эксплуатации);

– низкая вязкость, обеспечивающая снижение вязкости полимерного материала при его переработке;

– низкая токсичность;

– совместимость с другими компонентами полимерного материала (не ускорять разложение компонентов).

Структурные формулы пластификаторов, применяемых для эфиров целлюлозы показаны рисунках 1.9-1.12:

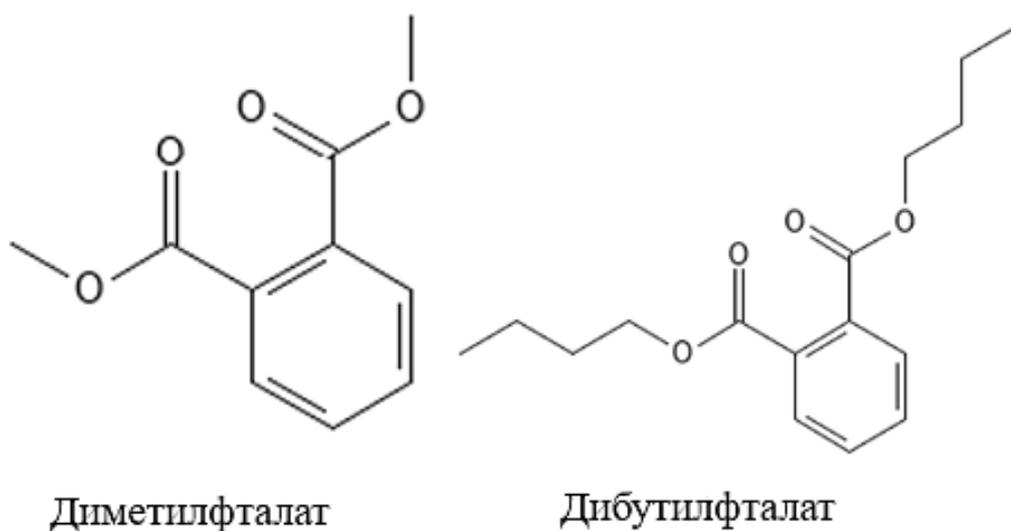
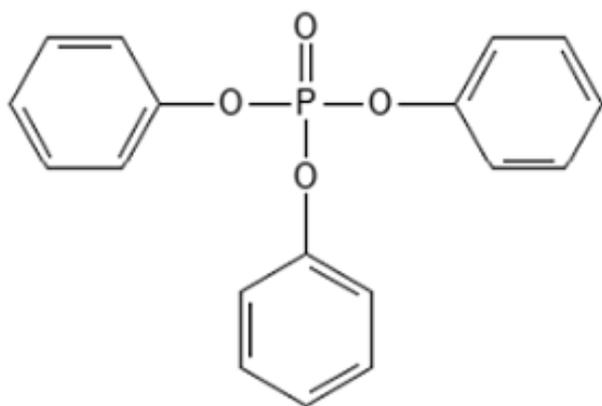
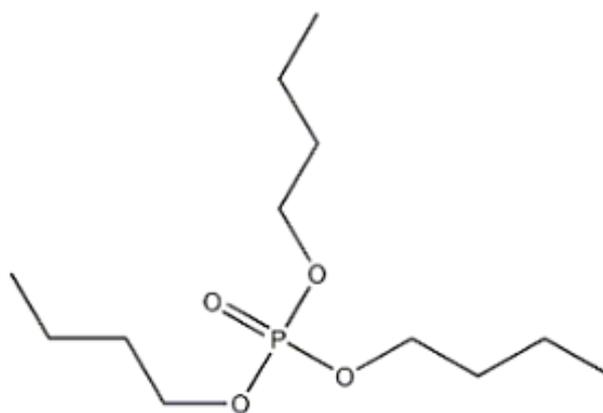


Рисунок 1.9 – Пластификаторы фталатного типа

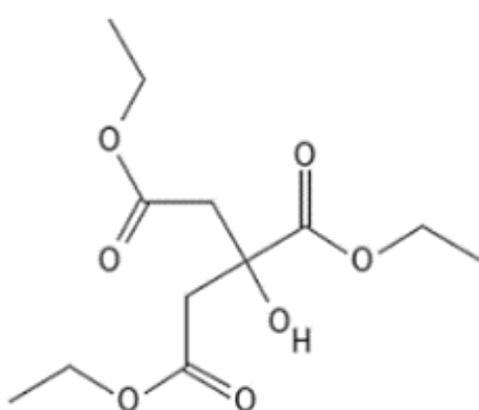


Трифенилфосфат

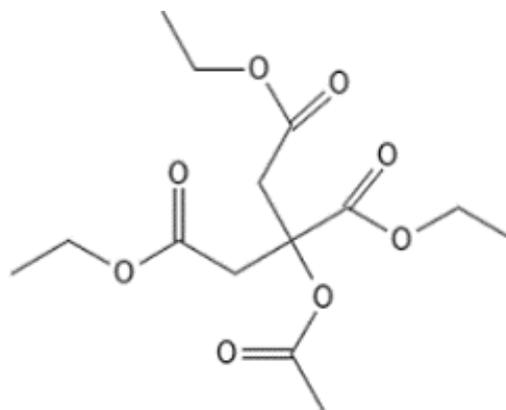


Трибутилфосфат

Рисунок 1.10 – Пластификаторы фосфатного типа

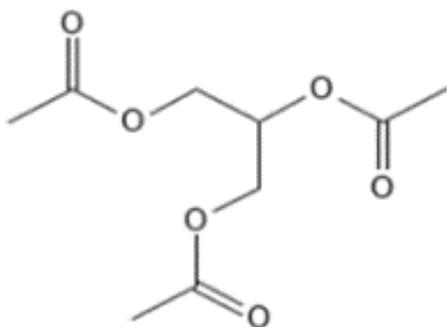


Триэтилцитрат

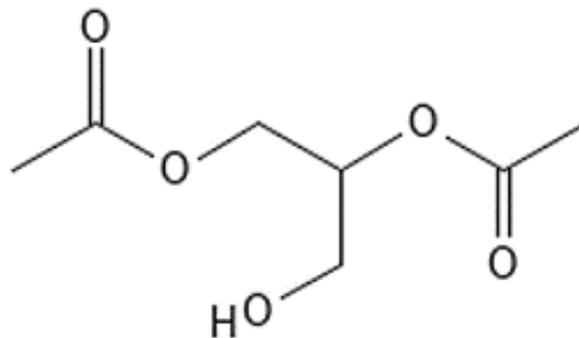


Ацетилтрибутилцитрат

Рисунок 1.11 – Пластификаторы на основе эфиров лимонной кислоты



Триацетат глицерина



Диацетат глицерина

Рисунок 1.12 – Пластификаторы на основе эфиров глицерина

Главным преимуществом пластификаторов на основе цитратов и глицеридов является отсутствие токсичности, цитраты и глицериды активно применяются в пищевой промышленности и фармацевтике. Фталаты и фосфаты, напротив обладают доказанным канцерогенным действием [109].

### *1.11.2 Наполнители для эфиров целлюлозы*

Наполнители для эфиров целлюлозы классифицируются по различным признакам:

1. По агрегатному состоянию делятся на газообразные, жидкие и твердые.
2. По своей природе они делятся на органические и неорганические.
3. По источнику – на растительные, синтетические, минеральные.
4. По назначению – на армирующие, упрочняющие, усиливающие и нейтральные.
5. По размерам, форме частиц и структуре – на 4 основных вида: дисперсные (порошкообразные), волокнистые (волокна, нити, жгуты и т.д.), листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки), объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы).

Чаще всего используются твердые наполнители, которые также называют дисперсными. Введение в полимерные композиционные материалы (ПКМ) дисперсных наполнителей более целесообразно для создания материалов массового производства, более технологичных, с невысоким уровнем прочностных характеристик.

Дисперсные наполнители вводят в термопласты с высокой энергией разрушения для снижения их стоимости, повышения жесткости и прочности при сжатии и улучшения их технологических характеристик при переработке. При этом их прочность при растяжении и ударная вязкость снижаются вследствие уменьшения доли полимера в наполненной композиции. Введение твердых и жестких частиц приводит к повышению модуля упругости (E), а мягких, эластичных или газообразных наполнителей – к его снижению.

По механизму воздействия дисперсные наполнители можно разделить на инертные, которые не оказывают влияния на свойства матрицы и вводятся в ее состав для удешевления композиции, и активные. Дисперсные наполнители подразделяются на минеральные, органические и металлические. Наиболее распространенные из них – минеральные (рисунок 1.13).

Таким образом, в настоящее время существует большое количество веществ и материалов, применяемых в качестве наполнителей и позволяющих получать композиты с низкой усадкой и стабильностью формы изделий, высокими механическими свойствами и необходимым набором специальных свойств. За счет наполнителей полимерные материалы могут в большинстве сфер человеческой деятельности конкурировать с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл.



Рисунок 1.13 – Классификация наполнителей

Особый интерес представляют наполнители растительного происхождения. Растительное сырье обладает огромной сырьевой базой, повсеместной распространённостью (таблица 1.3), низкой востребованностью отходов переработки и в последствии низкой ценой этих отходов [110].

Использование наполнителей растительного происхождения в композиционных материалах на основе эфиров целлюлозы повышает их прочность, снижает плотность, улучшает водоудерживающие свойства и адгезию, а также делает их более экологичными и экономичными. Эти наполнители, такие как древесная мука, льняное и конопляное волокно, крахмал, являются возобновляемыми ресурсами,

ускоряют биоразложение и уменьшают зависимость от нефтехимических материалов. Кроме того, они улучшают механические свойства композитов, обеспечивая им прочность на разрыв и изгиб, а также устойчивость к износу. Благодаря доступности и низкой стоимости растительные наполнители расширяют области применения композитов, включая

Таблица 1.3 – Мировой запас растительного волокна

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)	2 900 000
Хлопковый пух	1 000 000
Листья (сизаль, абака, генеген, ананас)	700 000
Трава Esparato	500 000
Трава Sabai	200 000
Итого	4 035 080 000

### *1.11.3 Суперабсорбирующие добавки*

Суперабсорбирующие добавки (САП) в полимеры представляют собой высокоэффективные гидрогели, способные поглощать и удерживать в сотни раз больше воды, чем их собственная масса. Они широко применяются для улучшения функциональных свойств полимерных композитов, таких как влагоудерживание, контроль высвобождения активных веществ и механическая стабильность. Включение САП в полимерные матрицы на основе эфиров целлюлозы позволяет создавать материалы с регулируемой гидратацией, что особенно полезно в сельском хозяйстве, медицине и упаковочной индустрии. Например, в удобрениях такие добавки

предотвращают вымывание питательных веществ, продлевая их действие, а в медицине обеспечивают контролируемое высвобождение лекарственных веществ. Благодаря биоразлагаемости и совместимости с экологичными полимерами, суперабсорбенты находят широкое применение в разработке устойчивых и многофункциональных материалов [111]. Одним из наиболее широко распространённых типов САП является полиакрилат натрия.

Полиакрилат натрия (ПАН) – это суперабсорбирующий полимер, обладающий высокой гидрофильностью и способностью впитывать воду, удерживая ее в виде геля. Он способен поглощать воду в 300-1000 раз больше своей массы, в зависимости от степени сшивки и концентрации солей в растворе. ПАН устойчив к механическим воздействиям, биологически инертен и обладает низкой токсичностью. Механизм взаимодействия ПАН с водой представлен на рисунке 1.14 [112].

ПАН широко применяется в гигиенической продукции (подгузники, прокладки), сельском хозяйстве (водоудерживающие добавки для почвы), медицине (перевязочные материалы, гидрогелевые покрытия), пищевой промышленности (загустители, стабилизаторы), упаковке (влагопоглощающие вкладыши), а также в промышленности (очистка воды, нефтедобыча, строительство). Его высокая способность впитывать и удерживать влагу делает его незаменимым в различных сферах, однако экологическая безопасность требует дальнейших исследований [113].

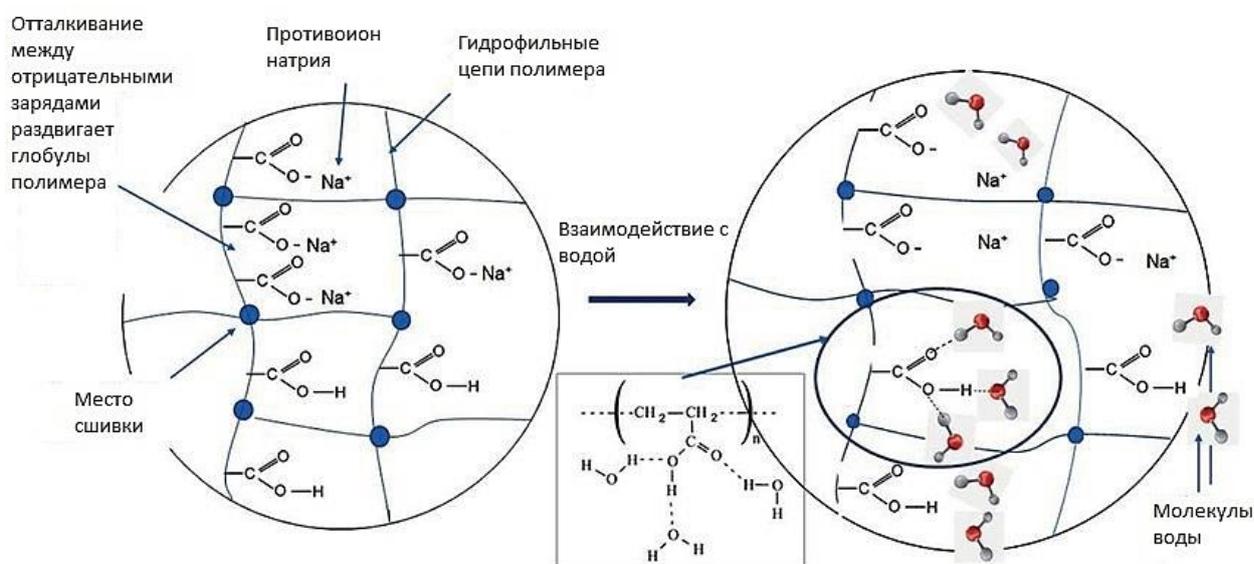


Рисунок 1.14 – Механизм взаимодействия ПАН с водой

### *Выводы по аналитическому обзору*

Таким образом, проведенный анализ подтверждает высокий потенциал эфиров целлюлозы, таких как ацетат целлюлозы и этилцеллюлоза, в создании биоразлагаемых полимерных композитов. Эти материалы обладают ценными свойствами, включая биоразлагаемость, прочность и возможность контролируемого высвобождения питательных веществ, что делает их перспективной альтернативой нефтехимическим полимерам. Добавление наполнителей, таких как суперабсорбирующие полимеры и NPK-удобрения, способствует созданию многофункциональных материалов, в том числе биоразлагаемой тары. Такая тара не только экологически безопасна, но и может быть адаптирована для различных сельскохозяйственных применений, включая посадку и удобрение растений, что делает её важным элементом устойчивого сельского хозяйства. В этом контексте актуальны дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию состава композитов, улучшение их свойств и разработку эффективных технологий промышленного производства.

## 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

### 2.1. Характеристика исходных веществ

#### 2.1.1. Полимеры

В качестве полимерных матриц при получении композитов использовались следующие материалы:

1. Ацетат целлюлозы (ОАО «Ацетат Химволокно», ТУ 6-05-943-75). Свойства использованного в работе ацетата целлюлозы представлены в таблице 2.1.
2. Этилцеллюлоза (Aqualon N-100, ТУ 6-55-52-91). Свойства использованной в работе этилцеллюлозы представлены в таблице 2.2.
3. Карбоксиметилцеллюлоза (ООО «ТД Промсинтез», ТУ 2231-034-79249837-2006). Свойства использованной в работе карбоксиметилцеллюлозы представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Свойства использованного ацетата 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

Таблица 2.2 – Свойства использованной этилцеллюлозы

Показатель	Значение
Внешний вид	Порошок белого цвета, без посторонних включений
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,09-1,14
Температура плавления, °С	165-185
Температура размягчения, °С	134-145
Температура самовоспламенения, °С	370
Этоксильные группы, масс. %	47,5-49,5
Молярная масса	400

Таблица 2.3 – Свойства использованной карбоксиметилцеллюлозы

Показатель	Значение
Внешний вид	Мелкозернистый сыпучий материал от белого до бежевого цвета
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,59
Степень замещения по карбоксиметильным группам	75
Степень полимеризации	450
Динамическая вязкость 2% раствора, мПа·с	100

### 2.1.2. Пластификаторы

В работе использовались следующие пластификаторы:

1. Триацетат глицерина (триацетин, ТАГ, ГОСТ 34096-2017). Его структурная формула представлена на рисунке 2.1.

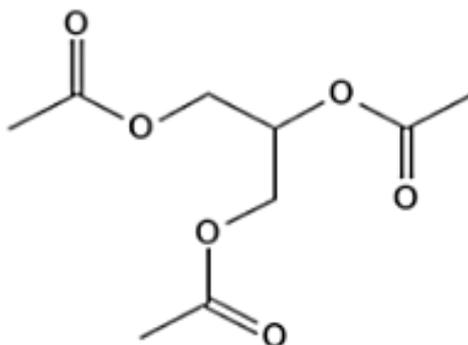


Рисунок 2.1 – Структурная формула триацетат глицерина

2. Триэтиловый эфир лимонной кислоты (триэтилцитрат, ТЭЦ, ГОСТ 34096-2017). Его структурная формула представлена на рисунке 2.2.

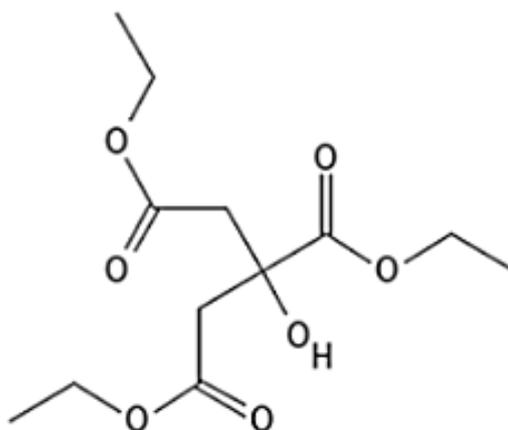


Рисунок 2.2 – Структурная формула триэтилцитрата

3. Трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат, ТБФ, ТУ 18-09-8783-87) Его структурная формула представлена на рисунке 2.3.

4. Трифениловый эфир ортофосфорной кислоты (трифенилфосфат, ТФФ, ТУ 6-09-08-1679-84). Его структурная формула представлена на рисунке 2.3.

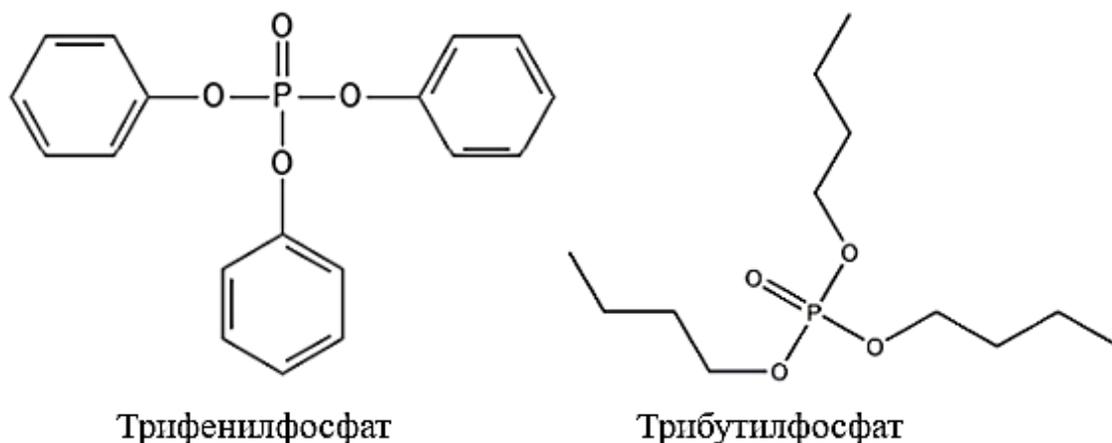


Рисунок 2.3 – Структурные формулы оргонофосфатов, применяемых в качестве пластификаторов

5. Дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат, ДБФ, ГОСТ-8728-77). Его структурная формула представлена на рисунке 2.4.

6. Диметилловый эфир фталевой кислоты (диметилфталат, ДМФ, ГОСТ 8728-88). Его структурная формула представлена на рисунке 2.4.

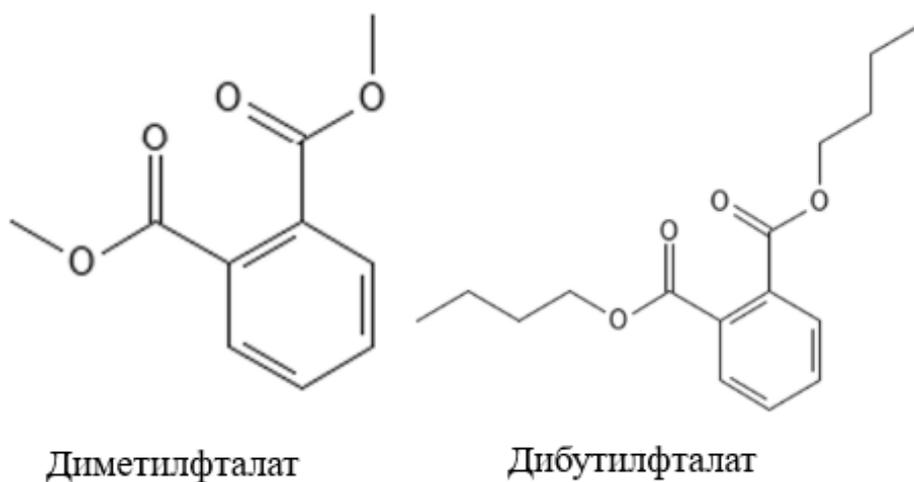


Рисунок 2.4 – Структурные формулы фталатов, применяемых, в качестве пластификаторов

### 2.1.3. Наполнители

В работе были использованы следующие наполнители:

1. Древесная мука хвойных пород марки 180 (ООО «Юнайт», ГОСТ 16361-87). Свойства древесной муки марки ДМ-180 представлены в таблице 2.4.
2. Натриевая соль полиакриловой кислоты (полиакрилат натрия, ТУ 20.16.53-001-57395260-2018).
3. Азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 15:15:15 (Нитроаммофоска, NPK, ПАО «ФосАгро», ГОСТ 19691-84).

Таблица 2.4 – 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) толщина (H)	0,16 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

### 2.1.4. 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).

## 2.2 Описание лабораторных экспериментов

Смешение компонентов композита проводилось по следующей методике. Необходимые количества компонентов взвешивались на лабораторных весах

марки ВТЛ-500, затем методом вальцевания при  $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$  осуществлялось смешение компонентов до однородной массы.

Процесс вальцевания является подготовительным и осуществляется с целью дополнительного смешения полимерной матрицы с наполнителем, пластикации массы, доведения ее до равномерно нагретого состояния и однородности материала. При работе валцов, валки вращаются навстречу друг другу с различными скоростями, захватывают перерабатываемую массу и увлекают ее в клиновидный зазор, образуемый валками (рисунок 2.5).

Получение изделий из эфирцеллюлозных композитов осуществлялось методом компрессионного прессования. Прессование – это технологический процесс изготовления изделий из полимерных материалов, заключающийся в пластической деформации материалов при действии на них давления и последующей фиксации формы изделия. Основной формирующий инструмент – пресс-форма, давление в которой создается прессом.

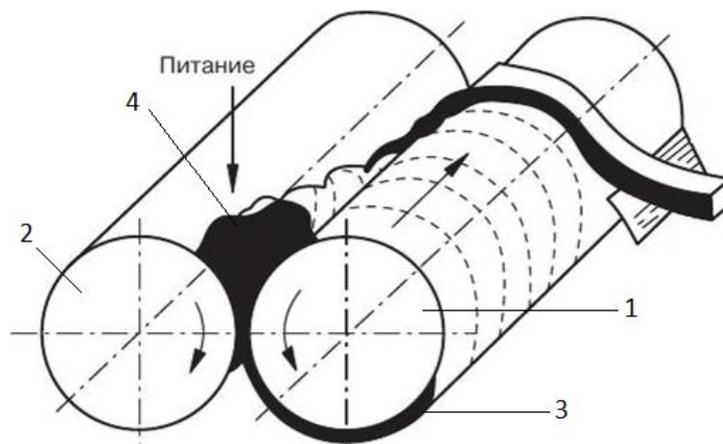


Рисунок 2.5 – Схема процесса вальцевания

- 1 – передний валок; 2 – задний валок; 3 – лента материала;  
4 – навеска перерабатываемого материала.

Компрессионное прессование – распространенный и простой в аппаратном оформлении метод. Прессование осуществляется в пресс-форме, конфигурация внутренней полости которой соответствует форме изделия.

Схема изготовления изделий методом компрессионного прессования методом плоского формования представлена на рисунке 2.6.

Прессование осуществляется в стандартном гидравлическом прессе марки ДЕ2428-01 с номинальными размерами плит  $560 \times 500$  мм (рисунок 2.7) при температуре  $T=180$  °С и давлении  $P=15$  МПа. Для прессования используется предварительно приготовленный состав. Извлечение изделия из пресса возможно только после остывания изделий до температуры ниже температуры размягчения полимерной матрицы.

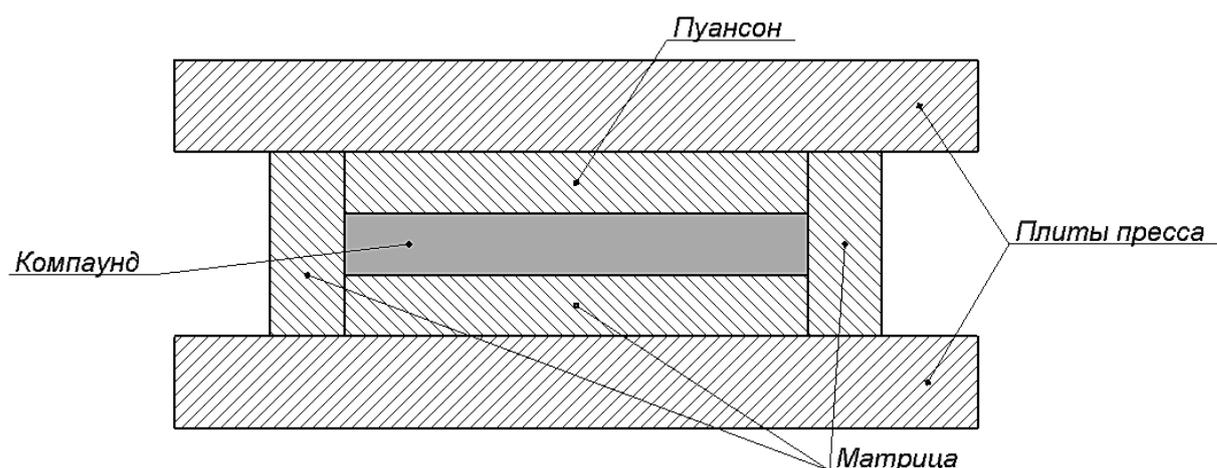


Рисунок 2.6 – Схема изготовления изделий методом прямого прессования



Рисунок 2.7 – Пресс гидравлический металлист ДЕ 2428-01

Для испытаний физико-механических свойств получали образцы эфирцеллюлозных композитов в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами: длина  $l=150$  мм, шириной  $b=100$  мм и толщиной  $h=5$  мм (рисунок 2.8).

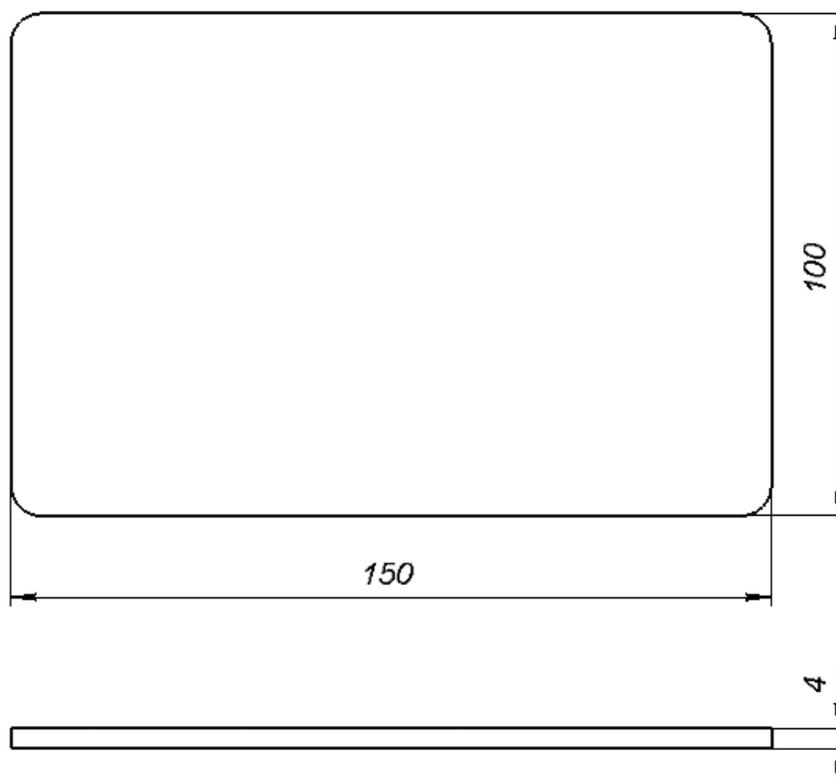


Рисунок 2.8 – Образец, полученный методом прямого прессования

Для проведения испытаний на фитотоксичность методом горячего прессования также были получены образцы в форме стаканчиков (рисунок 2.9). Для испытания физико-механических свойств образцов применялись следующие методики:

1. Показатель текучести расплава (ПТР) полимеров определялся на приборе ИИРТ-АМ по ГОСТ 11645-2021.
2. Определение плотности по ГОСТ 15139-69.
3. Определение твёрдости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, числа упругости и пластичности на твердомере БТШПСП по ГОСТ 4670-2015.
4. Определение твёрдости по Шору шкала D по ГОСТ 24621-2015.
5. Прочность при изгибе и модуль упругости при изгибе определяли на универсальной разрывной машине SUBRAMAX PM 5-1 по ГОСТ 4648-2014.
6. Ударная вязкость по Шарпи определяли на маятниковом копре ПСВ-0.4 по ГОСТ 4647-2015.

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

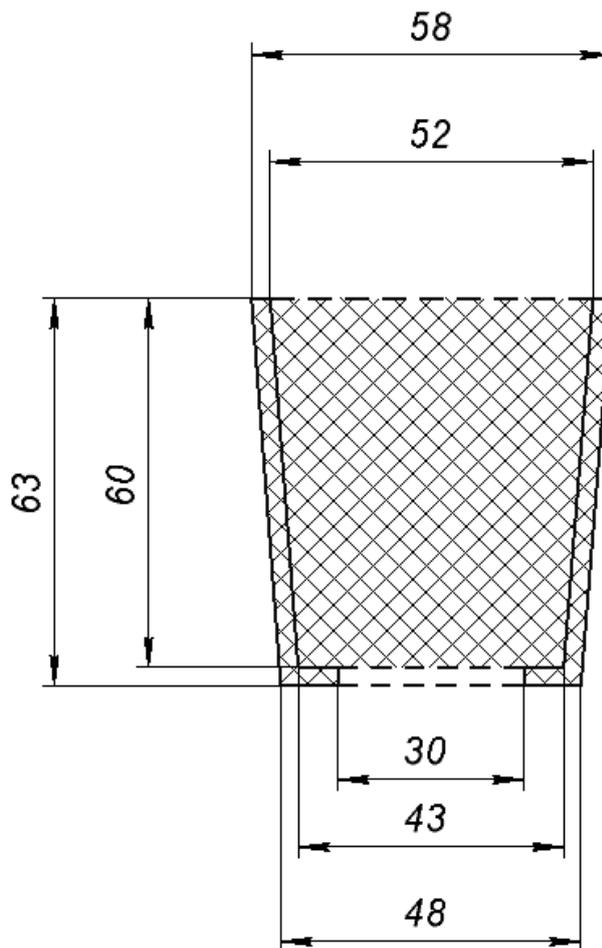


Рисунок 2.9 – Образец стаканчика

8. Водопоглощение образцов определялось по ГОСТ 19592.

9. Оценка эмиссии NPK-удобрения. Образцы композитов размерами 50×50×5 мм погружались в полиэтиленовые контейнеры, наполненные дистиллированной водой, размерами 150×100×50 мм. После 7 суток выдержки образцов в закрытых контейнерах измерялись значения сопротивления растворов, электроды омметра располагались на противоположенных стенках контейнера.

10. Лабораторные испытания на стойкость образцов к воздействию плесневых грибов проводились согласно ГОСТ 9.049-91.

11. Методики оценки биodeградации образцов композитов. Биodeградация 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. %, микробиологический 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. 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 композитов в процессе их экспонирования в активированном грунте.

12. Оценка эффекта подкормки производилась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Для оценки эффекта подкормки были изготовлены образцы в форме стаканчика для высадки растений в грунте (рисунок 2.5). В качестве тест-растения использовалась редька масличная (*Raphanus sativus oleiformis*) высаженная в почву согласно ГОСТ 53381-2009, рост происходил при 14-часовом световом дне и интенсивности света 13000 люкс, искусственное освещение обеспечивалось фитолампами ЭРА ФИТО-16W-T5-N.

13. Оценку грибостойкости проводили по ГОСТ 9.048-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Сущность эксперимента заключается в том, что изделия без очистки от внешних загрязнений заражали суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, в течение 84 суток, с промежуточной контрольной точкой 28 суток.

### 3. КОМПОЗИТЫ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

#### *3.1. Применение триацетина в качестве пластификатора для ацетата целлюлозы*

В рамках исследования возможности создания новых композиций и замены токсичных пластификаторов, таких как фталаты и фосфаты, была проведена работа по изучению совместимости 1,2,3-триацетоксипропана (триацетина) с ацетатом целлюлозы. Анализировалось влияние триацетина на реологические свойства расплава композиций, а также его потенциал в качестве компонента систем пластификаторов [114].

Была получена серия образцов пластифицированного ацетата целлюлозы с различным составом наполнителей и определен показатель текучести расплава этих образцов. Рецептуры исследованных композиций представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рецептуры композиций

№ Опыта	Содержание компонента, %					
	Ацетат целлюлозы (АЦ)	Диметилфталат	Триацетин	Дибутилфталат	Трифенилфосфат	Эпоксидная смола
1	64,5	11,6	–	–	23,9	–
2	64,5	11,6	23,9	–	–	–
3	66,5	21,4	-	10,5	1,3	0,3
4	66,5	–	31,9	-	1,3	0,3
5	65,5	16,5	–	16,5	1,3	0,3
6	65,5	–	32,9	–	1,3	0,3
7	69,0	–	27,6	–	3,4	–

Образцы пластифицированного ацетата целлюлозы, представленные в таблице 3.1 под номерами 1, 3 и 5, получены по рецептурам, применяемым в промышленности, и содержат пластификаторы фталатного и фосфатного типа. Образцы,

представленные под номерами 2, 4 и 6 являются их аналогами, в которых пластификаторы фталатного и фосфатного типов частично или полностью заменены на триацетин.

Показатель текучести расплава образцов пластифицированного ацетата целлюлозы определялся с помощью прибора ИИРТ-АМ по ГОСТ 11645-69 при температуре 180 °С и нагрузке 2,16 кг. Результаты испытаний представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты определения показателя текучести расплава

№ Образца в плане	1	2	3	4	5	6	7
ПТР, г/10 минут	2,0	5,9	5,2	0,6	5,8	0,2	7,5

Испытания показали, что полная замена фталатных и фосфатных пластификаторов на триацетат глицерина невозможна, так как это приводит к почти полной потере текучести расплава (опыт № 3). Однако результаты исследования свидетельствуют о перспективности частичной замены одного из компонентов смеси пластификаторов ДБФ и ТФФ на триацетин. В обоих случаях (опыты № 2 и № 7) было зафиксировано значительное повышение показателя текучести расплава пластифицированного ацетата целлюлозы. С точки зрения снижения расхода пластификаторов наиболее оптимальным вариантом является совместное применение триацетина и трифенилфосфата (опыт № 7).

### ***3.2. Применение триэтилцитрата и триацетина в качестве пластификаторов для ацетата целлюлозы***

Продолжая исследования, направленные на замену токсичных пластификаторов, таких как фталаты и фосфаты, в данной работе изучалось влияние триацетина (ТАЦ) и триэтилцитрата (ТЭЦ) на текучесть расплава пластифицированного ацетата целлюлозы (ПАЦ) [115]. Особое внимание уделялось их совместному воздействию и возможности применения для улучшения перерабатываемости материала.

Для этого была получена серия образцов ПАЦ с различным содержанием пластификаторов, а также установлены закономерности влияния их содержания на ПТР (таблица 3.3). Показатель текучести расплава смесей АЦ с пластификаторами (этролов) определяли на приборе ИИРТ-АМ в соответствии с ГОСТ 11645-2021. Экструзионную камеру нагревали до температуры 190 °С, испытание проводилось при нагрузке 5 кгс.

Таблица 3.3 – Рецептуры композиций

Номер образца	Содержание компонента, мас. %		
	Ацетат целлюлозы	Триацетин	Триэтилцитрат
1	83,4	8,3	8,3
2	71,4	14,3	14,3
3	76,9	15,4	7,7
4	76,9	7,7	15,4
5	62,0	19,0	19,0

По данным регрессионного анализа для максимального значения доверительной вероятности ( $P \geq 0,9$ ) была установлена следующая адекватная экспериментально-статистическая зависимость ПТР (г/10 мин) полученных композиций ( $Y_1$ ) от содержания в них ТАЦ ( $X_1$ , мас. %) и ТЭЦ ( $X_2$ , мас. %) с соответствующим значением коэффициента детерминации ( $R^2$ ):  $Y_1 = -0,91 \cdot X_1 - 0,97 \cdot X_2 + 0,19 \cdot X_1 \cdot X_2$  ( $R^2=0,96$ ). Результаты определения ПТР пластифицированного АЦ представлены на рисунке 3.1.

В результате проведённого исследования были установлены закономерности влияния содержания пластификаторов на текучесть расплава ПАЦ. С увеличение содержания ТАЦ и ТЭЦ наблюдается синергетический эффект. Текучесть расплава значительно возрастает (до 30 г/10 мин), обеспечивая возможность дальнейшей переработки материала высокопроизводительными методами экструзии и литья под давлением.

Совместное использование триацетина и триэтилцитрата позволяет получать композиции на основе ацетата целлюлозы с высокими показателями текучести расплава без использования токсичных пластификаторов фталатного и фосфатного типов.

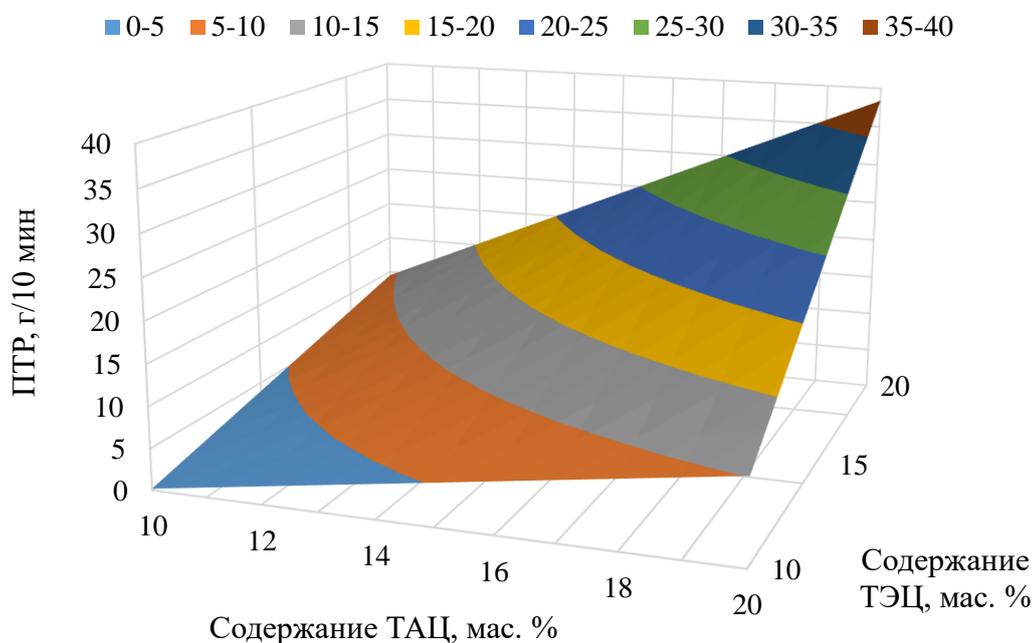


Рисунок 3.1 – График зависимости ПТР от содержания триацетина и триэтилцитрата

### ***3.3. Исследование свойств композитов с полимерной фазой и различных лигноцеллюлозных наполнителей***

С целью изучения совместимости ацетата целлюлозы с различными лигноцеллюлозными наполнителями, а также влияния их фракционного состава и содержания на физико-механические свойства композитов были получены композиты с использованием лигноцеллюлозных наполнителей разной фракции: ДМ-180, ДМ-300 (древесная мука), ОМ-180 (мука из шелухи овса), КМ-250 (мука из соломы камыша)[116]. Рецептуры наполненных ацетилцеллюлозных композитов представлены в таблице 3.4.

Средние арифметические значения показателей физико-механических свойств образцов композитов на основе пластифицированного ацетата целлюлозы представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.4 – Рецептуры композитов на основе АЦ и различных лигноцеллюлозных наполнителей

№ Опыта	Содержание компонента, %							
	АЦ	ДМФ	ТФФ	Стеариновая кислота	ДМ-180	ДМ - 300	ОМ-180	КМ-250
1	64,5	20,0	15,0	0,5	0	0	0	0
2	58,0	18,0	13,5	0,5	10	0	0	0
3	51,5	16,0	12,0	0,5	20	0	0	0
4	45,0	14,0	10,5	0,5	30	0	0	0
5	45,0	14,0	10,5	0,5	0	30	0	0
6	45,0	14,0	10,5	0,5	0	0	30	0
7	45,0	14,0	10,5	0,5	0	0	0	30

Таблица 3.5 – Свойства композитов на основе АЦ

Свойство	№ Опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Твёрдость по Бринеллю, МПа	46	61	105	82	106	78	164
Упругость, %	86	94	98	91	90	97	99
Пластичность, %	14	6	2	9	10	3	1
Модуль упругости при сжатии, МПа	547	970	1275	1026	1314	940	2567
Предел прочности при изгибе, МПа	–	29	42	25	55	43	25,5
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	19,0	13,2	8,4	5,1	7,2	9,0	5,7
Водопоглощение за 24 часа, %	0,5	1,0	1,9	2,4	2,3	5,3	2,4
Водопоглощение за 7 суток, %	1,8	3,5	5,5	7,2	7,7	11,3	7,5

Твердость образцов наполненных композитов по Бринеллю (рис. 3.2) достигает максимального значения при содержании 20 масс. % древесной муки. При этом увеличение средневзвешенного диаметра частиц наполнителя не оказывает существенного влияния на данный показатель. Твердость композитов с древесной мукой и мукой шелухи овса находится на сопоставимом уровне, тогда как композит с 30 мас. % муки соломы камыша демонстрирует значительно более высокую твердость, достигая 264 МПа.

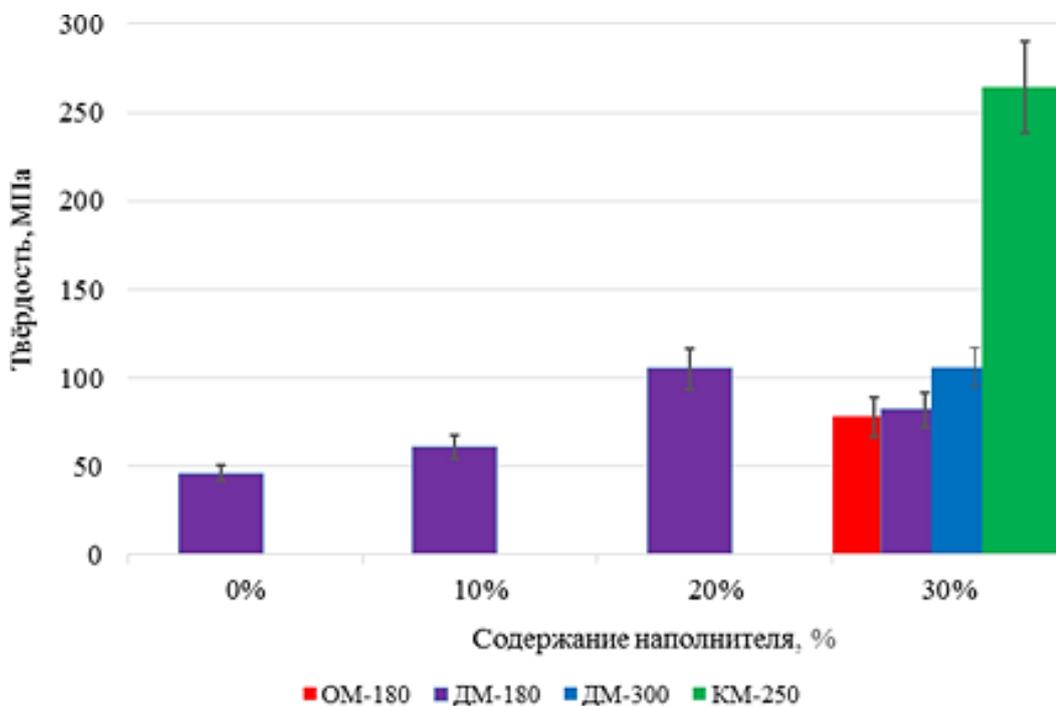


Рисунок 3.2 – Твёрдость образцов наполненных композитов

При увеличении содержания древесной муки в образцах от 0 до 20 мас. % древесной муки, модуль упругости при сжатии возрастает. При повышении в содержания древесной муки до 30% показатель модуля упругости начинает снижаться. Максимальным значением модуля упругости при сжатии характеризуется образец, содержащий 30 мас. % муки соломы камыша. С увеличением размера частиц наполнителя модуль упругости при сжатии возрастает.

С увеличением содержания древесной муки в образцах композита с 0 до 20 мас. % наблюдается рост числа упругости (с 86 до 98 %) и одновременное падение пластичности с (14 до 2%). При увеличении содержания наполнителя до 30 масс. % число упругости падает на 7 %, а пластичность возрастает на 7%. Замена древесной муки марки 180 на древесную муку марки 300 приводит к незначительному росту пластичности и падению числа упругости материала. Установлено, что при одинаковой степени наполнения склонность к упругим деформациям наполненных композитов возрастает в следующем ряду наполнителей: древесная мука, мука шелухи овса, мука соломы камыша. Противоположная тенденция характерна для пластических деформаций наполненных композитов.

Зависимость предела прочности при изгибе древеснонаполненных ацетатов целлюлозы (рисунок 3.3) от содержания наполнителя так же носит экстремальный характер. Максимальное значение этого показателя достигается при содержании в материале 20 % мас. древесной муки. С увеличением среднего размера частиц наполнителя показатель предела прочности при изгибе уменьшается почти в 2 раза. Более твёрдый и жесткий композит с 30 % муки соломы камыша по показателю прочности при изгибе оказывается сопоставим с композитом, содержащим 30 мас. % древесной муки марки 300, и более чем в два раза уступает композиту с мукой шелухи овса марки.

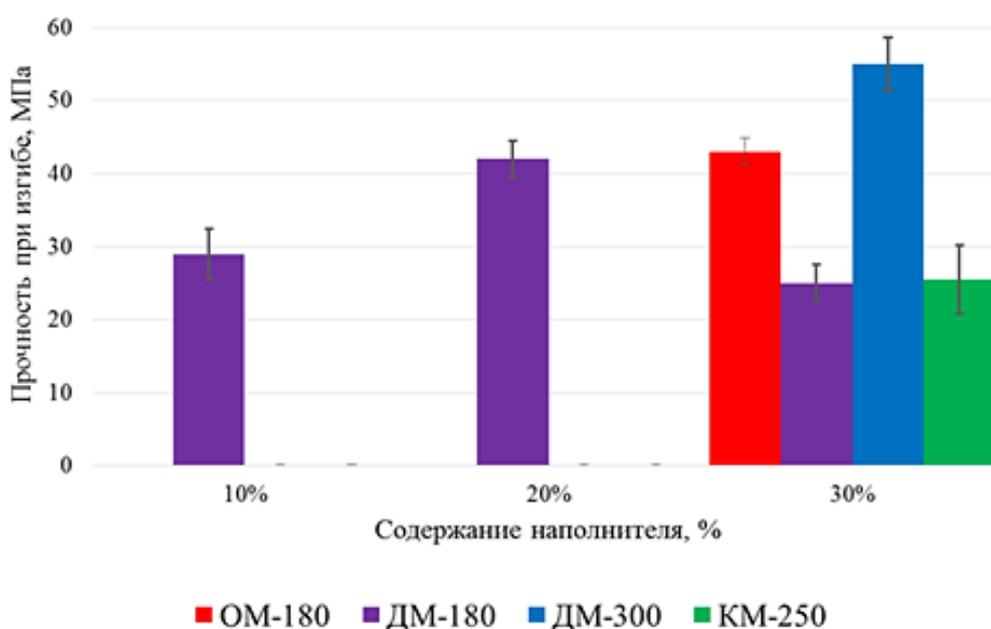


Рисунок 3.3 – Прочность при изгибе образцов наполненных композитов

Как показано на рисунке 3.4, образец с мукой шелухи овса обладает ударной вязкостью почти в два раза выше, чем композит с древесной мукой. Также наблюдается снижение ударной вязкости при увеличении процентного содержания наполнителя, тогда как прочность при изгибе увеличивается с ростом размеров частиц наполнителя.

Значения показателей водопоглощения увеличиваются с ростом содержания лигноцеллюлозных наполнителей в составе наполненных этролов. Образец композита с 30% муки шелухи овса демонстрирует наименьшую водостойкость, поглощая почти в два раза больше воды, чем образцы с другими наполнителями.

Наиболее водостойкими среди образцов, содержащих 30 мас. % наполнителя, проявили себя композиты с древесной мукой марки 180.

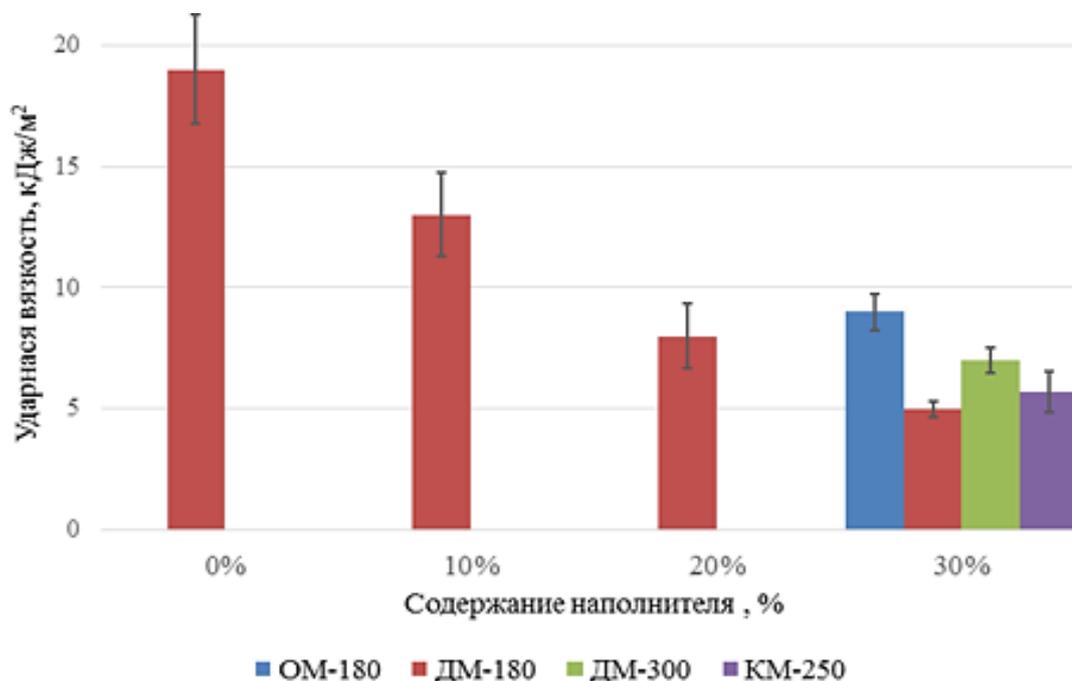


Рисунок 3.4 – Ударная вязкость образцов наполненных композитов

В результате проведённого исследования установлено, что применение лигноцеллюлозных наполнителей целесообразно и позволяет повысить физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерной фазы пластифицированного ацетата целлюлозы. Также показано, что тип, содержание и фракционный состав лигноцеллюлозных наполнителей существенно влияют на физико-механические свойства композитов на основе пластифицированного АЦ.

### ***3.4. Исследование свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, полиакрилатом натрия и древесной мукой***

Для оценки возможности применения полиакрилата натрия в качестве гидрофильного модификатора было исследовано его влияние на водоудерживающую способность, физико-механические показатели и биоразлагаемость композитов на основе ацетата целлюлозы с древесным наполнителем [117].

Получение композиционного материала осуществлялось путём смешения пластифицированного ацетата целлюлозы с наполнителями на лабораторных вальцах при температурах 160–165 °С. Рецептуры полученных композитов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Рецептуры композитов на основе АЦ, ПАН с и древесной муки

№ Образца	Содержание компонента, мас. %				
	Полиакрилат натрия	Древесная мука	Ацетат целлюлозы	Триацетин	Трибутилфосфат
1	0,0	0,0	66,7	26,7	6,7
2	0,0	33,3	44,4	17,8	4,4
3	0,0	50,0	33,3	13,3	3,3
4	9,1	0,0	60,6	24,2	6,1
5	6,3	30,8	41,7	16,7	4,2
6	4,8	47,7	31,7	12,7	3,2
7	16,7	0,0	55,6	22,2	5,6
8	11,8	29,0	39,2	15,7	3,9
9	9,1	45,8	30,3	12,1	3,0

Стандартные образцы для испытаний физико-механических свойств были изготовлены методом горячего прессования при температуре 165 °С и давлении 5 МПа. Результаты испытаний свойств композитов с полимерной фазой АЦ, древесной мукой и полиакрилатом натрия представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты определения свойств композитов

№ Образца	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Твердость, МПа	Упругость, %	Пластичность, %	Модуль упругости при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	Водопоглощение за сутки, %	Биоразложение за 60 суток, %
1	1222	92,2	70,2	29,8	1034	45,1	–	4,8	2,2
2	1274	180,3	73,9	26,1	2273	32,6	11,2	8,8	1,9
3	1339	200,2	68,9	31,1	2531	38,4	5,1	9,7	0,9
4	1311	130,1	74,1	25,9	1570	50,0	19,5	14,8	3,0
5	1266	156,0	58,2	41,8	1932	36,7	5,1	19,7	10,1
6	1326	181,3	58,9	41,1	2265	37,5	11,6	20,0	9,8
7	1296	133,3	65,3	34,7	1614	44,9	22,8	17,5	10,2
8	1340	205,5	62,6	37,4	2597	30,6	13,8	16,5	13,3
9	1344	151,4	58,5	41,5	1868	34,5	7,2	29,5	4,1

Полученные регрессионные зависимости физико-механических свойств композитов от содержания полиакрилата натрия и древесной муки представлены в таблице 3.8

Таблица 3.8 – Экспериментально-статистические модели влияния содержания ПАН ( $Z_1$ , масс. %) и ДМ ( $Z_2$ , масс. %) на свойства композитов

№	Свойство ( $Y_i$ )	Уравнение регрессии	Значимость F	Коеф. детерминации $R^2$	Ст. ош.
1	Плотность ( $Y_1$ ), кг/м <sup>3</sup>	$Y_1 = 1233,8 + 4,698 \cdot Z_1 + 0,035 \cdot Z_2^2$	0,02	0,76	23
2	Твёрдость. По Бринеллю ( $Y_2$ ), МПа	$Y_2 = 92,832 + 3,044 \cdot Z_1 + 4,478 \cdot Z_2 - 0,051 \cdot Z_2^2 - 0,120 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	0,1	0,8	22,9
3	Прочность при изгибе ( $Y_3$ ), МПа	$Y_3 = 44,798 + 1,445 \cdot Z_1 - 0,7726 \cdot Z_2 - 0,088 \cdot Z_1^2 + 0,013 \cdot Z_2^2 - 0,019 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	0,01	0,99	1,3
4	Ударная вязкость ( $Y_4$ ), кДж/м <sup>2</sup>	$Y_4 = 40,731 - 3,676 \cdot Z_1 - 1,293 \cdot Z_2 + 0,155 \cdot Z_1^2 + 0,0123 \cdot Z_2^2 + 0,058 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	0,04	0,95	4,22
5	Упругость ( $Y_5$ ), %	$Y_5 = 69,681 - 0,031 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	0,01	0,65	4,1
6	Водопоглощение ( $Y_6$ )	$Y_6 = 1,280 \cdot Z_1 + 0,006 \cdot Z_2^2$	0,01	0,94	4,7
7	Потеря массы после выдержки в грунте в течение 60 суток ( $Y_7$ ), %	$Y_7 = 0,647 \cdot Z_1 + 0,071 \cdot Z_2$	0,01	0,83	3,5

Показатель плотности (рисунок 3.5) возрастает с увеличением количества как полиакрилата, так и древесной муки в композите. Это объясняется более высокой собственной плотностью древесной муки (1550 кг/м<sup>3</sup>) и полиакрилата натрия (1250 кг/м<sup>3</sup>) по сравнению с пластифицированным ацетатом целлюлозы (1250 кг м<sup>3</sup>). Также наблюдается синергетический эффект возрастания плотности с ростом содержания наполнителей, это объясняется хорошим взаимодействием функциональных групп наполнителей между собой (акриловых и гидроксильных).

Показатель твёрдости по Бринеллю (рисунок 3.6) возрастает как с ростом содержания полиакрилата, так и с ростом содержания древесной муки. Это объясняется ростом плотности композита и хорошим смешением наполнителей с полимерной фазой.

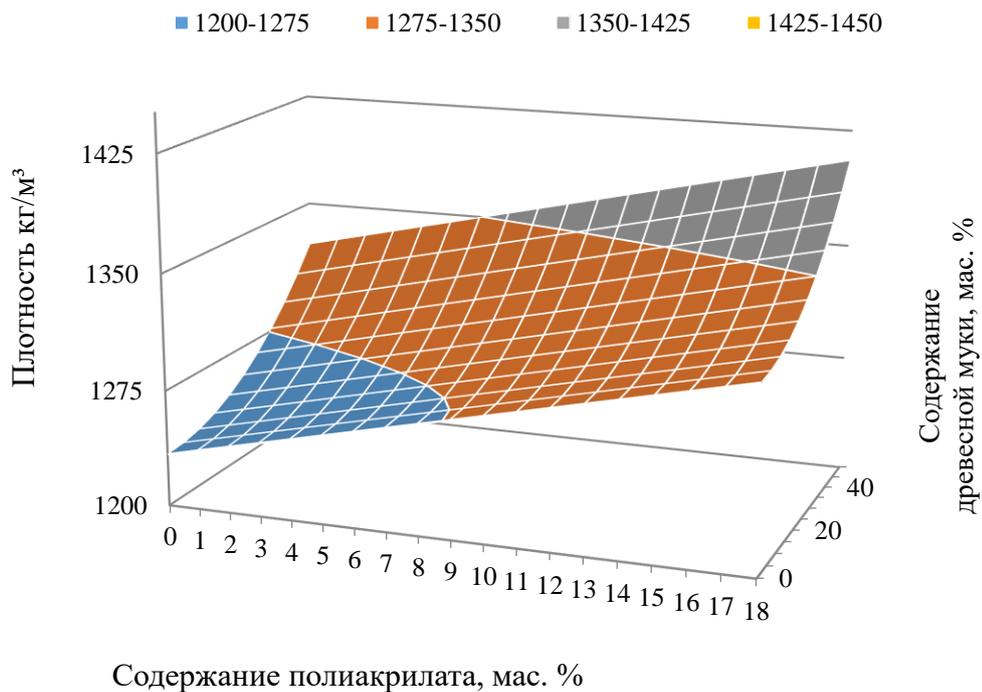


Рисунок 3.5 – График зависимости плотности от содержания в образце полиакрилата натрия и древесной муки

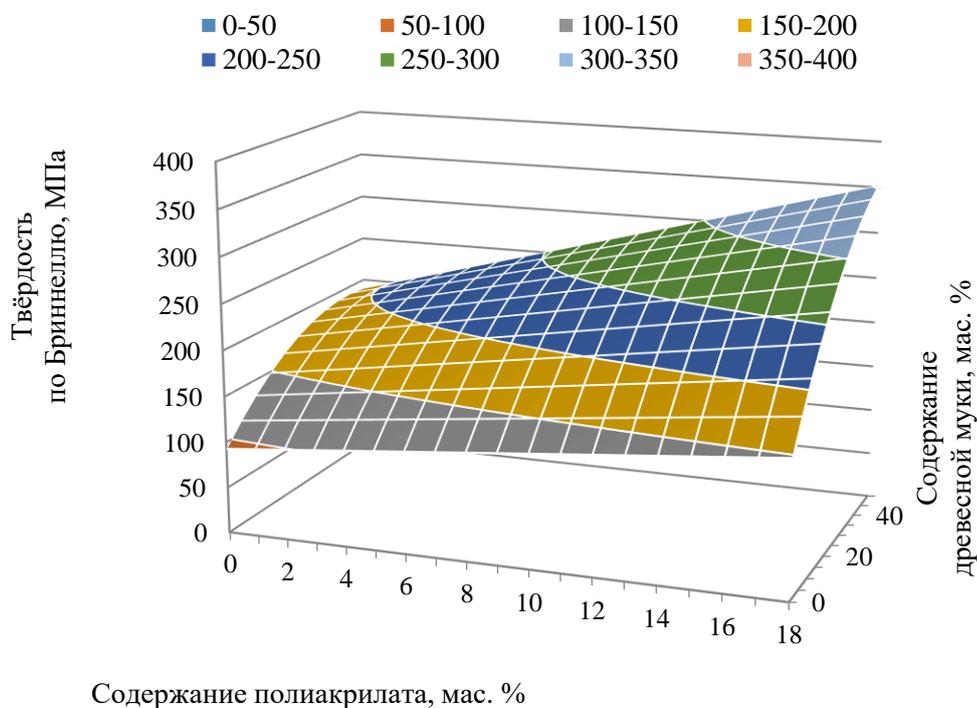


Рисунок 3.6 – График зависимости твердости по Бринеллю от содержания в образце полиакрилата натрия и древесной муки

В целом прочность при изгибе (рисунок 3.7) падает с ростом содержания как полиакрилата натрия, так и древесной муки. Это связано с уменьшением содержания полимерной матрицы (пластифицированного ацетата целлюлозы) придающей упругость композиту.

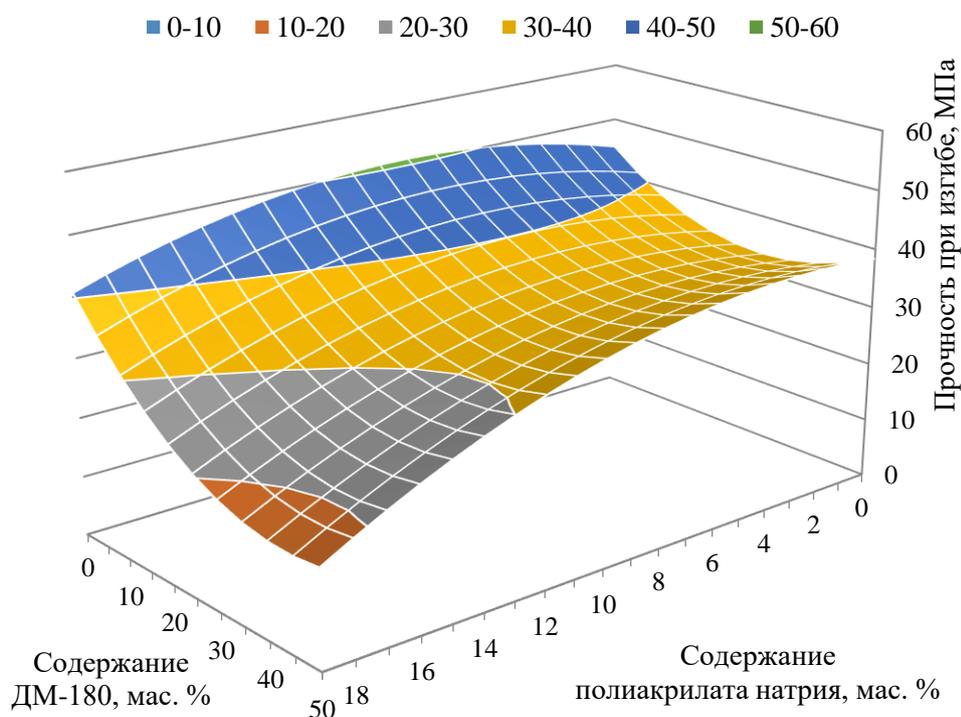


Рисунок 3.7 – График зависимости прочности при изгибе композита от содержания полиакрилата натрия и древесной муки

Показатель ударной вязкости (рисунок 3.8) имеет экстремальный характер и достигает максимумов при отсутствии наполнителей в составе и при максимальном их содержании.

Показатели упругости композитов (рисунок 3.9) снижаются с увеличением содержания наполнителя, как полиакрилата натрия, так и древесной муки. Это связано с уменьшением содержания пластифицированного ацетата целлюлозы, полимерная матрица которого обладает большей упругостью, чем наполнители.

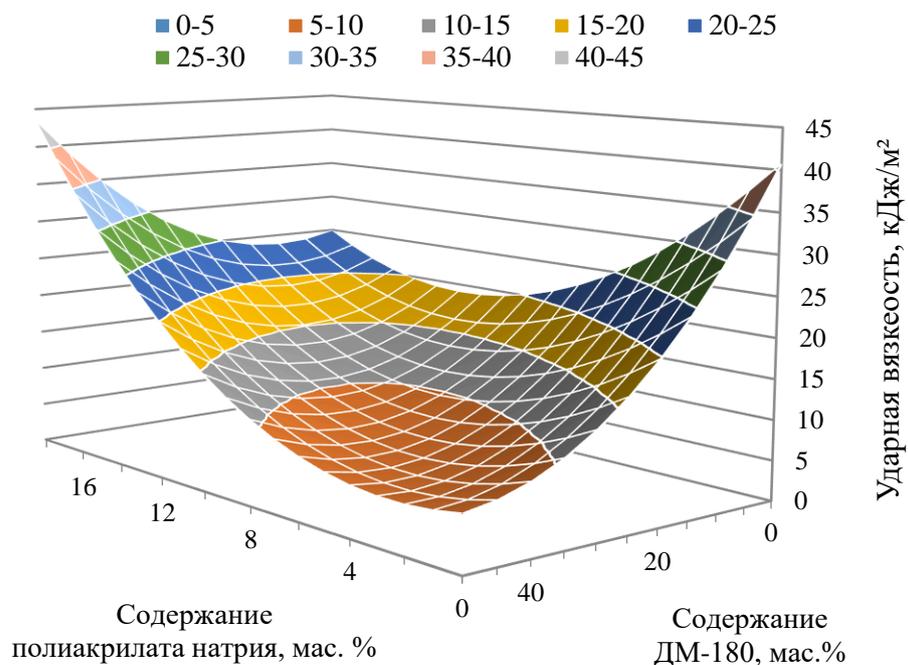


Рисунок 3.8 – График зависимости ударной вязкости композита от содержания полиакрилата натрия и древесной муки

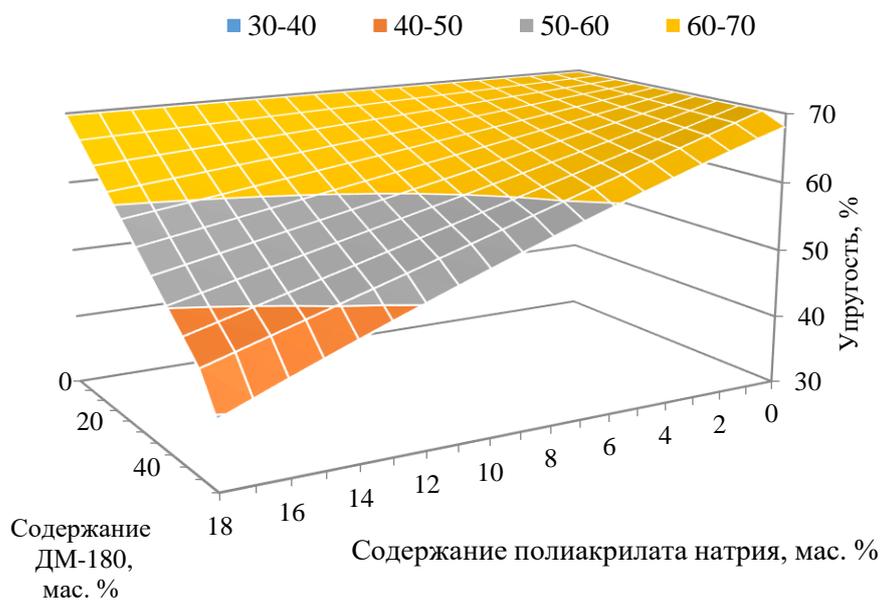


Рисунок 3.9 – График зависимости упругости композита от содержания полиакрилата натрия и древесной муки

Показатель водопоглощения за сутки (рисунок 3.10) растет при увеличении содержания полиакрилата натрия и древесной муки. Это связано с высокой гигро-

скопичностью наполнителей, особенно абсорбента полиакрилата натрия. Зависимость водопоглощения от содержания полиакрилата имеет линейный характер, и квадратичный от содержания древесной муки.

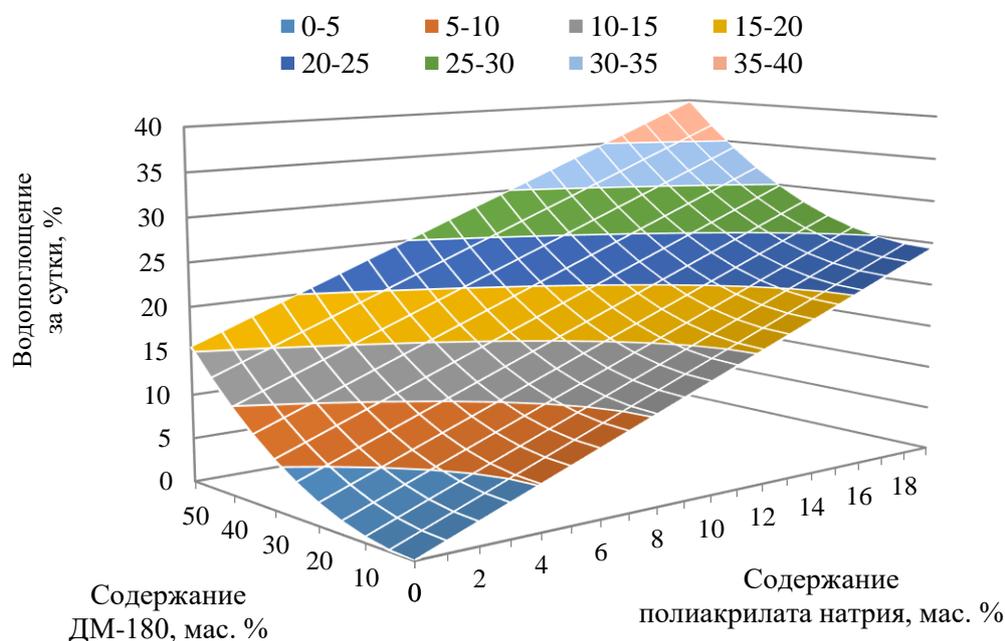


Рисунок 3.10 – График зависимости водопоглощения композита за сутки от содержания полиакрилата натрия и древесной муки

С увеличением содержания полиакрилата и древесной муки в образце композита его степень биоразложения за 60 суток (рисунок 3.11) линейно возрастает, достигая максимума при содержании полиакрилата 18 масс. % и содержании 50 масс. %. Это объясняется повышением водопоглощения с ростом содержания наполнителей, что в свою очередь создает благоприятные условия для роста грибков, ускоряющих биоразложение.

Показано, что изменение содержания полиакрилата натрия в составе композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы приводит к значительным изменениям физико-механических свойств материала. Увеличение плотности с ростом содержания наполнителя связано с более высокой собственной плотностью наполнителей. Повышение же твёрдости обусловлено более равномерным распределением наполнителя в матрице. Рост водопоглощения за сутки и биоразложения

за 60 суток с увеличением содержания полиакрилата натрия и древесной муки связан с высокой способностью полиакрилата натрия к сорбции, и высоким водопоглощением растительного сырья, в том числе древесной муки. Снижение показателей прочности при изгибе и упругости композитов объясняется снижением однородности структуры образцов, наблюдаемым при повышении содержания наполнителя до уровня, при котором полимерная фаза (АЦ) неспособна покрывать наполнитель полностью.

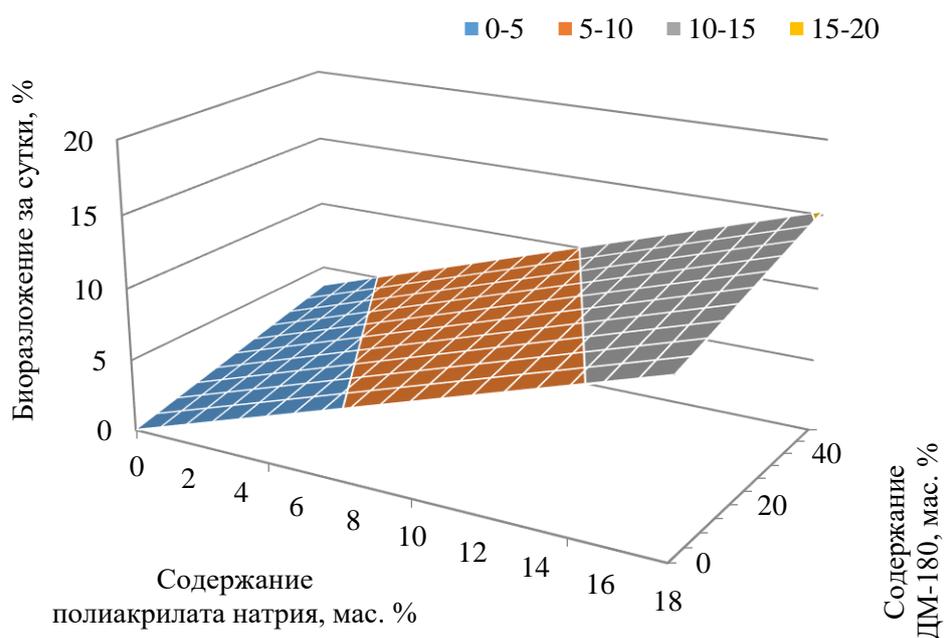


Рисунок 3.11 – График зависимости биоразложения композита за 60 суток от содержания полиакрилата натрия древесной муки

В результате данной работы были определены физико-механические свойства композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, полиакрилатом натрия и древесной мукой. Установлено, что использование полиакрилата натрия в качестве наполнителя позволяет увеличить водопоглощение и скорость биоразложения более чем на 300%. Также совместное использование полиакрилата натрия и древесной муки приводит к увеличению твёрдости, упругости, плотности, ударной вязкости, водопоглощения и биоразложения.

Полученные результаты показывают возможность использования полиакрилата натрия в качестве водоудерживающей добавки в составе композитов без существенного ухудшения ключевых физико-механических свойств.

### ***3.5. Оценка эмиссии NPK-удобрения из композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы***

Для подтверждения эффективности применения NPK-удобрения в композиционном материале необходимо удостовериться что составные элементы комплексного удобрения диффундируют в окружающую среду (воду) и диссоциируют на ионы находясь в составе композита [118]. Ниже представлена схема диссоциации комплексного NPK-удобрения:

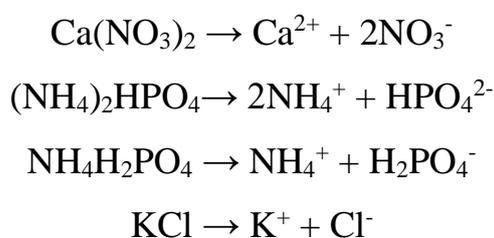
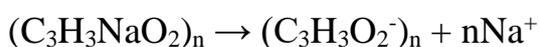


Схема диссоциации водоудерживающего агента – полиакрилата натрия:



Для данных соединений характерны высокие степени диссоциации, следовательно, процесс эмиссии удобрения в дистиллированную воду можно в процессе экспонирования в ней образца композита можно контролировать по изменению проводимости среды, т.е. кондуктометрическим методом

Соответственно, целью данного исследования, являлась оценка эмиссии NPK-удобрений из композитов с полимерной фазой пластифицированного ацетата целлюлозы кондуктометрическим методом. В задачи работы входило установление закономерностей между величиной эмиссии и компонентным составом композиционного материала.

В качестве матрицы для композитов, содержащих NPK-удобрения использовался пластифицированный триацетат целлюлозы (АЦ), так как известно, что он обладает высокими физико-механическими и барьерными свойствами.

Результаты измерений сопротивления полученных растворов и экспериментально-статистическая зависимость сопротивления растворов в зависимости от состава композитов представлены в таблице 3.9 и таблице 3.10.

Таблица 3.9 – Состав образцов композитов с NPK удобрением

№ Образца	Содержание компонента, мас. %				Сопротивления раствора после 7 суток выдержки образца, Ом
	ДМ-180	NPK	ДМ-180	Пластифицированный АЦ	
1	36,0	4,5	14,4	45,1	1995
2	35,1	17,5	3,5	43,9	1795
3	12,0	23,8	4,8	59,5	1520
4	40,8	10,2	8,2	40,8	1876
5	10,5	20,8	16,6	52,1	1568
6	25,6	12,8	10,3	51,3	1810
7	23,3	11,6	18,6	46,5	1661
8	29,4	0,0	11,8	58,8	3000
9	22,7	22,7	9,1	45,5	1535
10	25,6	12,8	10,3	51,3	1955
11	31,7	15,9	12,7	39,7	1555
12	25,6	12,8	10,3	51,3	1800
13	40,3	5,1	4,1	50,5	3000
14	12,4	6,2	19,7	61,7	2002
15	28,6	14,3	0,0	57,1	3000
16	14,6	7,3	5,8	72,3	3000
17	0,0	17,2	13,8	69,0	1560

Таблица 3.10 – Экспериментально-статистическая зависимость сопротивления растворов от содержания в композите древесной муки ( $Z_1$ ), NPK-удобрения ( $Z_2$ ) и полиакрилата натрия ( $Z_3$ )

Показатели свойств	Регрессионная зависимость $Y_i$	Статистические параметры регрессионной зависимости $Y_i$ для доверительной вероятности 0,95		
		Значение $F$	Коэффициент детерминации $R^2$	Стандартная ошибка
Сопротивление, Ом ( $Y$ )	$Y = 5641,3 - 231,8 \cdot Z_2 - 250,4 \cdot Z_3 - 0,5 \cdot Z_1^2 + 2,9 \cdot Z_2^2 + 4,9 \cdot Z_3^2 + 0,8 \cdot (Z_1 \cdot Z_2) + 6,3 \cdot (Z_2 \cdot Z_3)$	$3 \cdot 10^{-7}$	0,98	99,7

С ростом содержания NPK-удобрения значения сопротивления падают что объясняется высокой эмиссией фосфат ионов и ионов калия повышающих электропроводность растворов, содержание полиакрилата натрия также повышает электропроводность раствора, однако при увеличении его содержания совместно с NPK-удобрением выше 13%, проводимость растворов падает, что вероятно связано с образованием гель фазы, удерживающей фосфат ионы и ионы калия (рисунок 3.12).

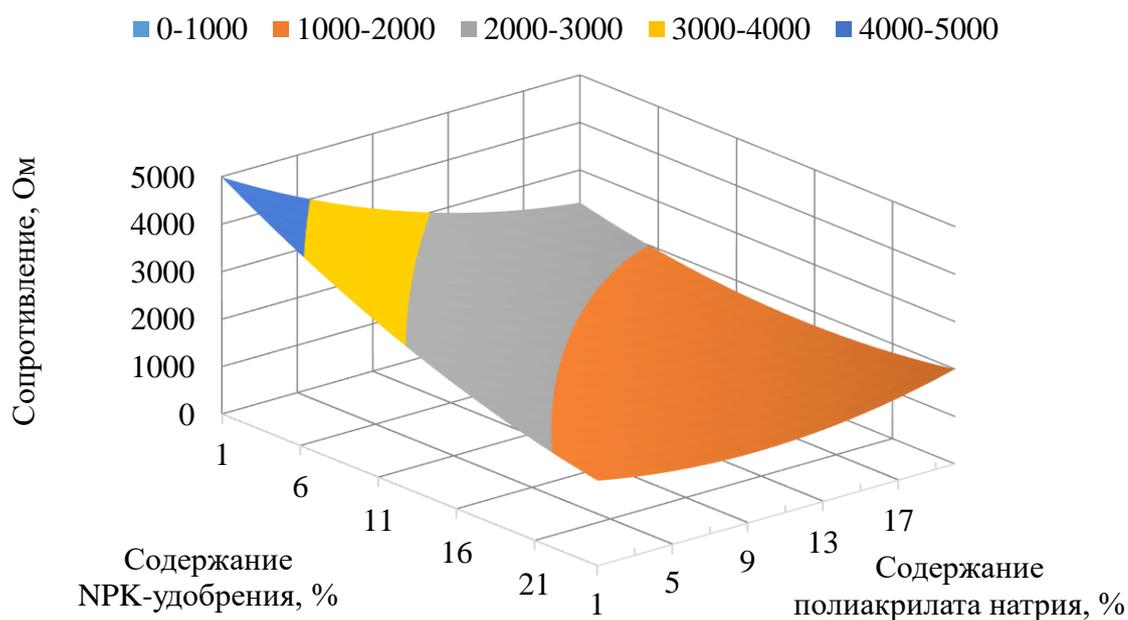


Рисунок 3.12 – График зависимости сопротивления раствора от содержания NPK-удобрения и полиакрилата натрия в образце композита (при постоянном содержании ДМ-180 – 20 %)

Композиты, включающие в состав NPK-удобрения показали способность эмитировать ионы в водной среде, что позволяет обеспечить растения необходимыми макроэлементами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование композитов, содержащих NPK-удобрения могут быть эффективным способом повышения урожайности сельскохозяйственных культур и стимуляцией роста декоративных растений.

В связи с установленным влиянием компонентного состава материалов на электрические свойства водной вытяжки, предлагается использовать кондуктометрический метод для количественной оценки эмиссии NPK-удобрения из композитов, содержащих полимерные фазы на основе эфиров целлюлозы, полиакрилата натрия (ПАН) и древесной муки. Метод основан на измерении электропроводности водной вытяжки после контакта с образцом композита. Образец массой 1,00 г помещается в 50 мл дистиллированной воды и выдерживается при перемешивании в течение 60 минут при комнатной температуре. Затем проводится измерение электропроводности раствора, значение которой отражает количество высвободившихся ионов – фосфат- и калий-ионов из состава удобрения, а также натриевых катионов, поступающих из ПАН. При необходимости может быть построена калибровочная кривая зависимости электропроводности от концентрации ионов на основе стандартных растворов. При содержании ПАН выше 13 % возможно снижение проводимости за счёт образования гелеобразной фазы, способной удерживать ионы. Метод позволяет количественно оценить степень ионной эмиссии и, в перспективе, – эффективность высвобождения питательных компонентов из композита.

### ***3.6. Исследование свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, полиакрилатом натрия и NPK-удобрением***

С целью изучения физико-механических свойств и способности к биоразложению ацетатов целлюлозы, наполненных древесной мукой, полиакрилатом натрия и NPK-удобрением [119], был составлен математический план трёхфакторного эксперимента, представленный в таблице 3.11.

Рецептуры композитов приведены в таблице 3.12. Композиты были получены на вальцах марки ПД-320-160/160 при 160 °С. Образцы для испытаний изготавливали прессованием при 5 МПа и 155 °С. Результаты определения физико-механических свойств образцов исследуемых композитов приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.11 – Матрица планирования эксперимента

№ Опыта	Кодированные значения факторов			Натуральные значения факторов		
	Содержание ДМ	Содержание NPK	Содержание ПАН	Содержание ДМ, мас. ч	Содержание NPK, мас. ч	Содержание ПАН, мас. ч
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
1	1,00	-1,00	1,00	36,0	4,5	14,4
2	1,00	1,00	-1,00	35,1	17,5	3,5
3	-1,00	1,00	-1,00	12,0	23,8	4,8
4	1,67	0,00	0,00	40,8	10,2	8,2
5	-1,00	1,00	1,00	10,5	20,8	16,6
6	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
7	0,00	0,00	1,67	23,3	11,6	18,6
8	0,00	-1,67	0,00	29,4	0,0	11,8
9	0,00	1,67	0,00	22,7	22,7	9,1
10	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
11	1,00	1,00	1,00	31,7	15,9	12,7
12	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
13	1,00	-1,00	-1,00	40,3	5,1	4,1
14	-1,00	-1,00	1,00	12,4	6,2	19,7
15	0,00	0,00	-1,67	28,6	14,3	0,0
16	-1,00	-1,00	-1,00	14,6	7,3	5,8
17	-1,67	0,00	0,00	0,0	17,2	13,8

Все рассмотренные в исследовании композиты демонстрируют повышенную способность к водопоглощению. Во всех опытах показатель водопоглощения при полном погружении за 24 суток выдержки составил более 100 % от массы образца, что является следствием введения ПАН в композицию и многократно превышает показатели композитов на основе АЦ без добавок полиакрилата [120]. Более точное значение водопоглощения композитов определить было невозможно из-за частичной деструкции образцов в процессе экспонирования, связанной с высоким содержанием водорастворимого удобрения и ПАН.

Таблица 3.12. – Рецептуры исследованных композитов

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

В ходе исследования были разработаны статистические модели, которые описывают, влияние состава на свойства композитных материалов. Результаты представлены в таблице 3.14. Закономерности, выявленные в ходе исследования, наглядно показаны на рисунках 3.13-3.20.

Благодаря высокой собственной плотности, увеличение содержания ДМ и НРК приводит к значительному увеличению плотности материала (рисунок 3.13). Хорошая совместимость древесной муки и НРК-удобрения с полимерной фазой пластифицированного АЦ приводит к взаимоусиливающему эффекту этих двух факторов. ПАН в малых количествах (до 12 мас. ч.) оказывает компатибилизирующий эффект и также повышает плотность материала. При дальнейшем увеличении содержания ПАН плотность снижается.

Таблица 3.13 – Результаты испытаний свойств композитов

№ Опыта	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Твёрдость (Шор шкала D)	Ударная вязкость Шарпи кДж/м <sup>2</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости изгиб, МПа	Пластичность, %	Модуль упругости при сжатии, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %	Потеря массы за 60 суток, %
1	1369	86	4,0	46	1006	7	1919	>100	13,9
2	1419	83	3,1	27	591	15	999		22,7
3	1399	77	7,7	29	324	32	564		28,2
4	1396	85	2,9	23	682	14	1207		15,9
5	1404	76	7,3	23	216	40	465		29,9
6	1413	83	5,2	36	445	10	1146		17,6
7	1301	84	4,2	40	565	10	1249		20,6
8	1320	83	5,1	39	933	8	1417		10,5
9	1423	78	4,8	20	207	30	616		28,4
10	1398	79	4,9	34	358	20	754		14,9
11	1439	83	4,6	34	461	18	990		22,2
12	1375	80	5,6	31	446	22	718		16,1
13	1344	85	3,9	35	860	13	1448		9,8
14	1352	80	5,5	39	350	12	942		18,0
15	1341	85	4,4	47	563	9	1542		11,2
16	1321	82	6,0	43	523	14	855		1,6
17	1342	78	6,0	34	269	31	555		20,0

Твёрдость пластифицированного АЦ первоначально снижается при введение всех видов рассмотренных модифицирующих добавок (рисунок 3.14), однако при достижении точки экстремума дальнейшее увеличение их содержания приводит к росту показателя твердости. В рассмотренном интервале содержаний модифицирующих добавок экстремальный характер более выражен для зависимости твердости от содержания ПАН. Те же тенденции характерны и для показателя модуля упругости при сжатии (рисунок 3.15).

Таблица 3.14 – Экспериментально-статистические модели влияния содержания ДМ ( $Z_1$ , мас. ч.), NPK-удобрения ( $Z_2$ , мас. ч.) и ПАН ( $Z_3$ , мас. ч.) на свойства композитов

№	Свойство ( $Y_i$ )	Уравнение регрессии	Значимость F	Коэф. детерминации $R^2$	Ст. ош.
1	Плотность ( $Y_1$ ), кг/м <sup>3</sup>	$Y_1 = 1269,73 + 10,62 \cdot Z_3 + 0,071 \cdot Z_2^2 - 0,45 \cdot Z_3^2 + 0,15 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	0,002	0,73	24,6
2	Твёрдость ( $Y_2$ ), усл. ед. Шор (шкала D)	$Y_2 = 98,25 - 0,63 \cdot Z_1 - 0,55 \cdot Z_2 - 1,79 \cdot Z_3 + 0,0092 \cdot Z_1^2 + 0,047 \cdot Z_3^2 + 0,011 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,028 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,015 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	0,0008	0,93	1,2
3	Модуль упругости при сжатии ( $Y_3$ ), МПа	$Y_3 = 1587,53 - 202,4 \cdot Z_3 - 0,73 \cdot Z_2^2 + 5,79 \cdot Z_3^2 + 4,23 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 2,99 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,18 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	0,0001	0,91	154,7
4	Модуль упругости при изгибе ( $Y_4$ ), МПа	$Y_4 = 703,035 - 11,52 \cdot Z_2 - 64,36 \cdot Z_3 + 0,098 \cdot Z_1^2 + 1,21 \cdot Z_3^2 + 2,075 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 1,65 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,12 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,96	59,8
5	Прочность при изгибе ( $Y_5$ ), МПа	$Y_5 = 78,83 - 0,99 \cdot Z_1 - 4,51 \cdot Z_3 - 0,038 \cdot Z_2^2 + 0,12 \cdot Z_3^2 + 0,07387 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	0,0007	0,82	3,9
6	Пластичность ( $Y_6$ ), %	$Y_6 = 13,3 + 0,03 \cdot Z_2^2 - 0,035 \cdot Z_3^2 - 0,021 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,072 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,90	3,6
7	Ударная вязкость по Шарпи ( $Y_7$ ), кДж/м <sup>2</sup>	$Y_7 = 3,44 + 0,19 \cdot Z_1 + 0,2 \cdot Z_2 - 0,004 \cdot Z_1^2 - 0,002 \cdot Z_3^2 - 0,009 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,88	0,5
8	Потеря массы после выдержки в грунте в течение 60 суток ( $Y_8$ ), %	$Y_8 = 0,2 \cdot Z_1 - 0,29 \cdot Z_2 + 0,68 \cdot Z_3 + 0,05 \cdot Z_2^2 - 0,004 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,005 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,99	2,3

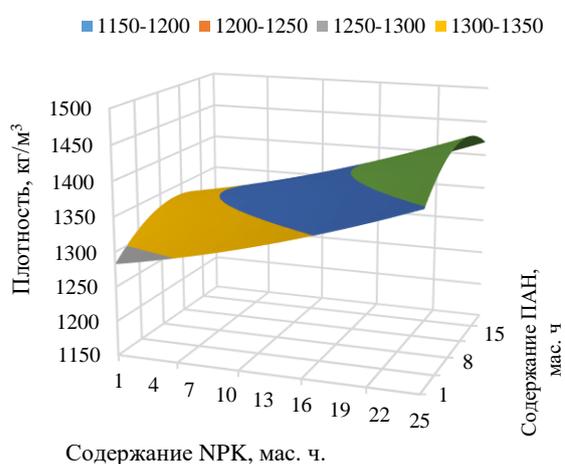


Рисунок 3.13 – Зависимость плотности от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

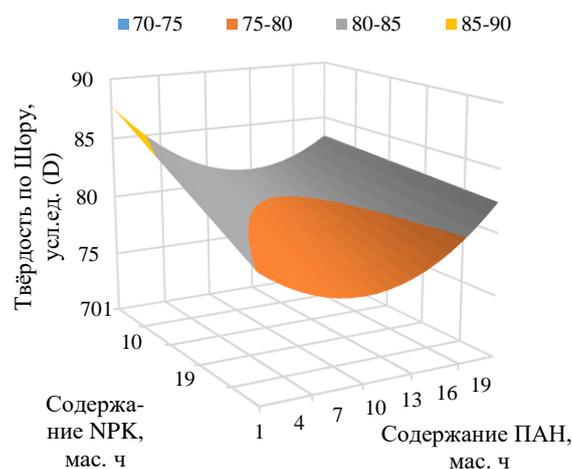


Рисунок 3.14 – Зависимость твердости от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Модуль упругости при изгибе (рисунок 3.16) практически не зависит от содержания в нем ПАН, очевидно, полиакрилат компенсирует собственную низкую жесткость способностью к повышению однородности распределения компонентов

в материале. Присутствие древесной муки в матрице композита оказывает благоприятное влияние на модуль упругости при изгибе. При этом введение минерального наполнителя (НРК) приводит к резкому падению как жёсткости, так и прочности при изгибе (рисунок 3.17). Увеличение содержания лигноцеллюлозного наполнителя (ДМ) также приводит к снижению прочностных характеристик.

Пластичность композитов (рисунок 3.18) снижается пропорционально содержанию относительно жесткого древесного наполнителя, незначительно увеличивается с введением НРК-удобрения и резко возрастает в присутствии ПАН. С высокой пластичностью материала коррелирует его способность к сопротивлению ударным нагрузкам. Таким образом образцы с наибольшим содержанием ПАН обладают наиболее высокой ударной вязкостью (рисунок 3.19). Присутствие древесной муки также увеличивает этот показатель, в то время как введение НРК-удобрения приводит его к резкому снижению. Такое поведение материала при ударных нагрузках может быть объяснено отслаиванием частичек минерального наполнителя и образованием в материале пор и микротрещин, по которым и происходит его разрушение.

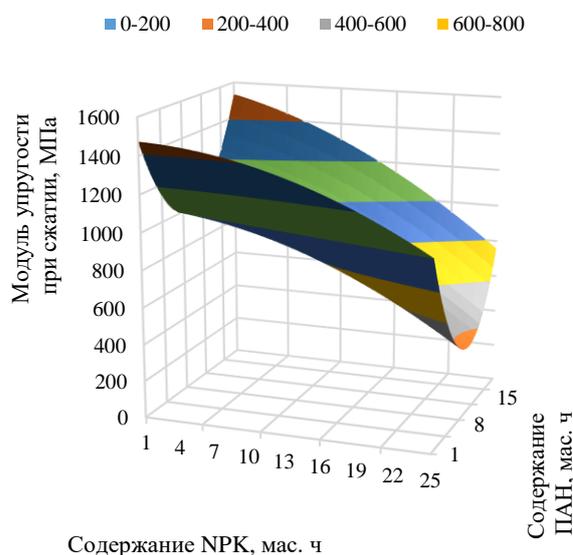


Рисунок 3.15 – Зависимость модуля упругости при сжатии от содержания НРК и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

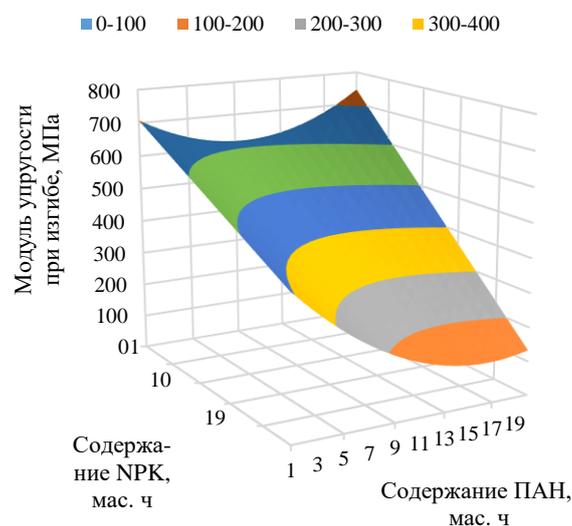


Рисунок 3.16 – Зависимость модуля упругости при изгибе от содержания НРК и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Большинство исследованных композитов (за исключением образца № 16) демонстрируют высокий потенциал к разложению в грунте. Ориентировочный срок полного разложения исследуемых композитов составляет 4-7 месяцев. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что присутствию в полимерной матрице пластифицированного АЦ древесной муки приводит к увеличению степени биоразложения материала (рисунок 3.20). Введение ПАН также повышает биodeградируемость исследуемых композитов. Наибольшее влияние на показатель потери массы после выдержки в грунте оказывает содержание NPK-удобрения, очевидно вследствие его растворимости. Совместное применение ПАН и NPK-удобрения приводит к взаимному усилению влияния компонентов на биodeградацию материала и резкому ускорению его разложению.

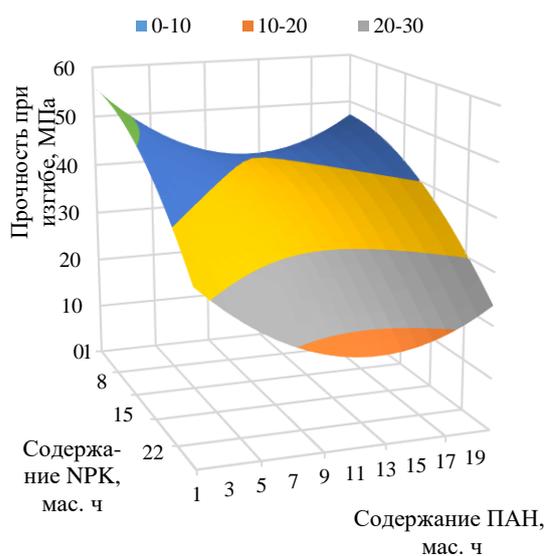


Рисунок 3.17 – Зависимость прочности при изгибе от содержания NPK и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

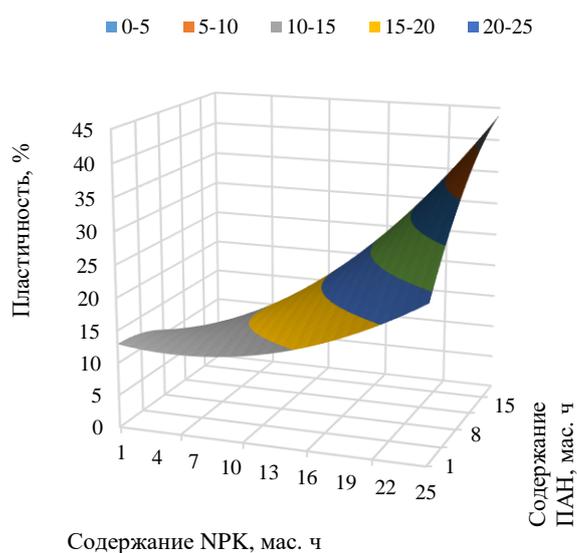


Рисунок 3.18 – Зависимость пластичности от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Показано, что композитные материалы, состоящие из пластифицированного АЦ, древесной муки, NPK-удобрения и полиакрилата натрия, обладают рядом преимуществ. Они характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к механическим воздействиям, а также способностью к разложению в почве.

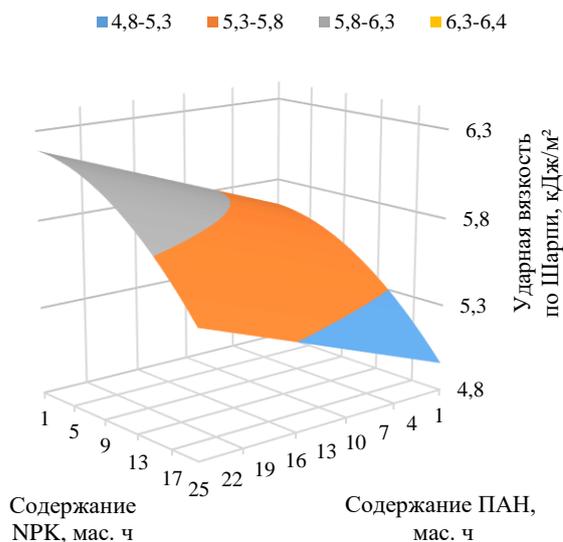


Рисунок 3.19 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

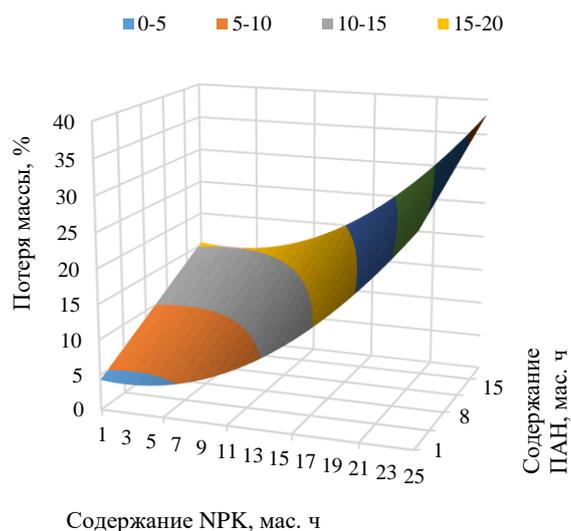


Рисунок 3.20 – Зависимость потери массы после выдержки в грунте в течении 60 суток от содержания NPK-удобрения и ПАН постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

### ***3.7. Исследование стойкости композитов на основе ацетата целлюлозы к воздействию плесневых грибов***

В рамках изучения свойств композитных материалов на основе ацетата целлюлозы была проведена работа, посвящённая исследованию их устойчивости к воздействию плесневых грибов. Исследовалось, как содержание древесной муки и полиакрилата натрия влияет на степень биологического обрастания образцов по ГОСТ 9.048-89. Рецептуры исследованных композитов приведены в таблице 3.15.

Композиты были получены на лабораторных вальцах при рабочей температуре 160 °С. Образцы для испытаний изготавливали прямым прессованием при 5 МПа и 155 °С. В ходе проведения эксперимента оценивали степень обрастания плесневыми грибами поверхности образцов материалов визуально невооруженным глазом и под микроскопом. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» по шести бальной шкале представлены в таблице 3.16

Таблица 3.15 – Рецептуры исследованных композитов

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

Таблица 3.16 – Оценка степени обрастания образцов плесневыми грибами

Оценка, баллов	Критерий оценки
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % испытываемой поверхности

Внешний вид образцов композитов после проведения испытаний на грибостойкость по ГОСТ 9.048-89 представлен на рисунке 3.21.



Рисунок 3.21 – Образцы композитов после 84 суток эксперимента

Наиболее выраженное поражение плесневыми грибами характерно для образцов композитов № 1, 2 (рисунок 3.22), 4, 7, 11 (рисунок 3.23), 12, 13, 15. Для данных образцов невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности. Наибольшее обрастание плесневыми грибами демонстрируют образцы композитов с высоким содержанием древесной муки. На поверхности образцов композитов № 5 и № 14 хорошо различимый мицелий занимает площадь меньшую чем 25 %. На поверхности образцов № 6, № 9 и № 10 мицелий заметен невооруженным глазом, но отчетливо различить его детали можно лишь под микроскопом.

Практически в половине опытов из образцов композитов на ранних стадиях эксперимента (14-25 дней с момента начала) наблюдалось выделение вязкой маслянистой жидкости желтого цвета (рисунок 3.24). Очевидно, по большей части выделяющаяся жидкость состоит из пластификаторов АЦ – триацетина и трифенилфосфата.

Однако ее химический состав требует уточнения с помощью современных методов физико-химического анализа.

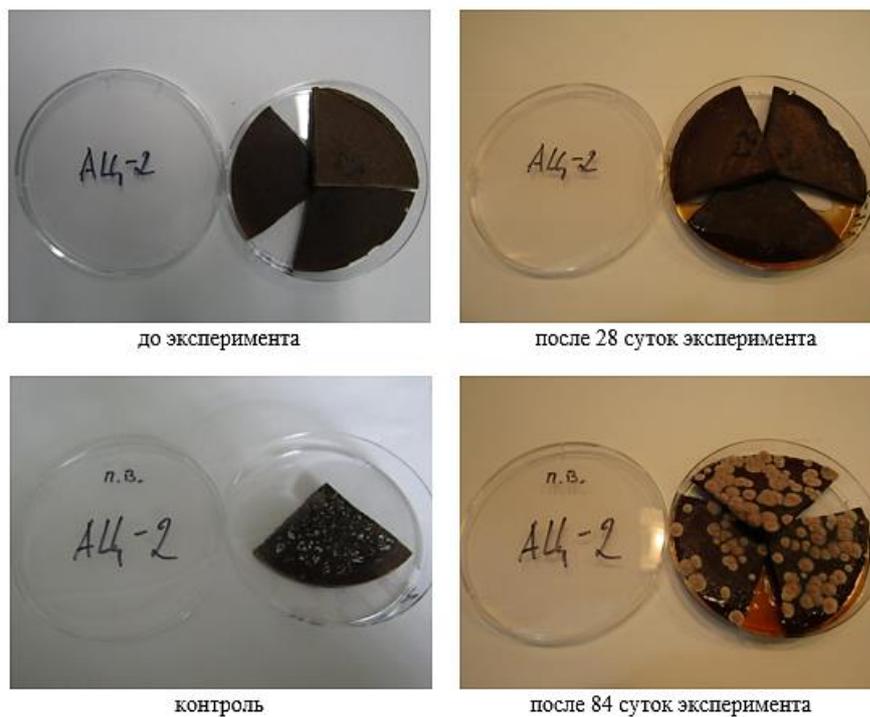


Рисунок 3.22 – Изменение внешнего вида образцов композита № 2

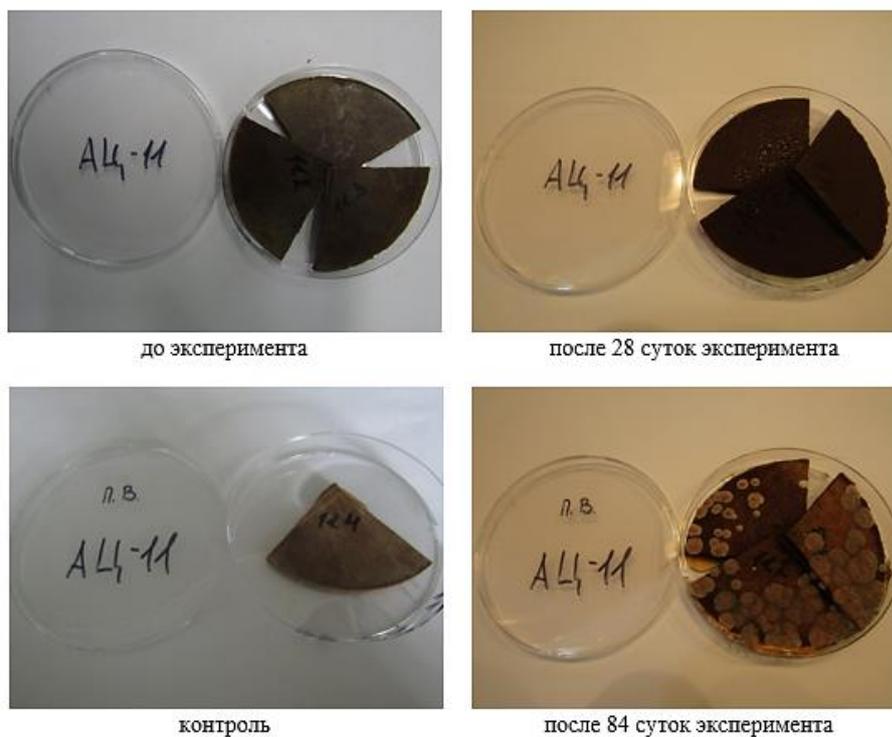


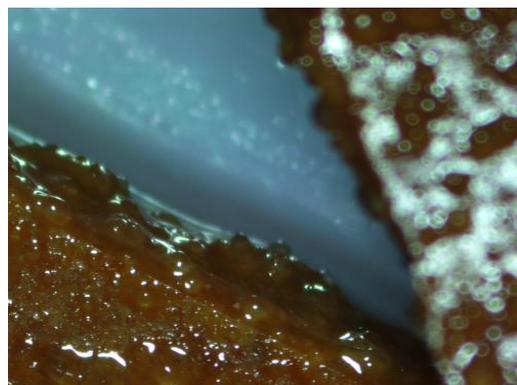
Рисунок 3.23 – Изменение внешнего вида образцов композита № 11



28 суток эксперимента



84 суток эксперимента



Микрофотографии поверхности образца после 28 суток выдержки

Рисунок 3.24 – Выделение жидкости образцом композита № 3 в ходе эксперимента

В течение первых 28 суток эксперимента большинство образцов не проявляли активного роста колоний грибов. Однако композит № 3 стал исключением: уже спустя 2 недели на его поверхности можно было наблюдать развитый мицелий (рисунок 3.25).

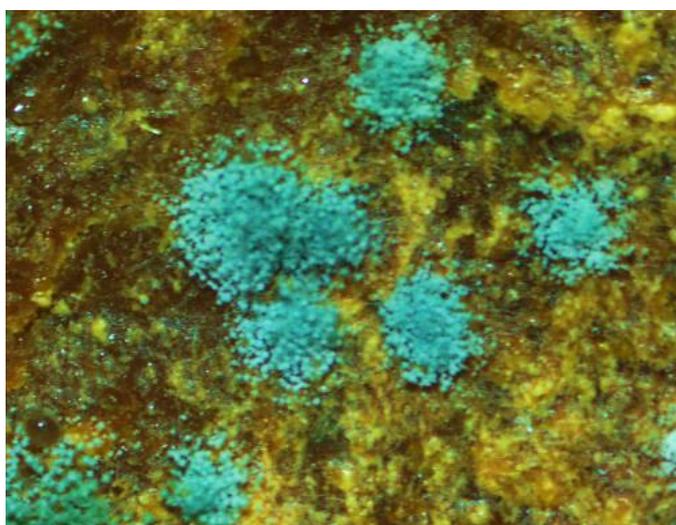


Рисунок 3.25 – Внешний вид образца композита № 3 после 28 суток эксперимента

Результаты определения свойств композитов на основе ацетата целлюлозы, древесной муки и полиакрилата натрия приведены в таблице 3.17. Для установления взаимосвязи между факторами эксперимента был проведен многофакторный корреляционный анализ, результаты которого приведены в таблице 3.18.

Корреляционный анализ подтверждает взаимосвязь между содержанием древесной муки в композите и его степенью обрастания плесневыми грибами (коэффициент парной линейной корреляции между факторами  $r_{xy} = 0,62$ ). Для двух определяемых в работе показателей биостойкости – потери массы при выдержке в грунте и степени обрастания плесневыми грибами наблюдаются противоположные тенденции относительно содержания древесной суки в композите. Так первый показатель снижается с увеличением степени наполнения композита древесной мукой, второй возрастает. Снижение показателя потери массы после выдержки в грунте для образцов с высоким содержанием древесной муки объясняется присутствием большого количества лигнина являющегося природным биоцидом.

Таблица 3.17 – Результаты испытаний свойств композитов

№ Опыта	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Потеря массы за 60 суток выдержки в грунте, %	Степень обрастания образцов плесневыми грибами, баллов	Выделение жидкости из образца в процессе эксперимента
1	1,37	13,9	5	нет
2	1,42	22,7	5	да
3	1,40	28,2	0	да
4	1,40	15,9	5	нет
5	1,40	29,9	4	да
6	1,41	17,6	3	да
7	1,30	20,6	5	нет
8	1,32	10,5	0	нет
9	1,42	28,4	3	да
10	1,40	14,9	3	да
11	1,44	22,2	5	да
12	1,38	16,1	5	да
13	1,34	9,8	5	нет
14	1,35	18,0	4	нет
15	1,34	11,2	5	нет
16	1,32	1,6	0	нет
17	1,34	20,0	0	нет

Наличие древесной муки в композите снижает его стойкость к обрастанию плесневыми грибами, поскольку она является органическим материалом, содержащим целлюлозу и лигнин, которые служат питательной средой для микроорганизмов. Кроме того, древесная мука обладает высокой гигроскопичностью, что способствует накоплению влаги, создавая благоприятные условия для роста плесени. Однако ПАН обладает еще большей гигроскопичностью, но практически не оказывает влияние на степень обрастания композитов грибами. Можно предположить, что ключевой особенностью древесной муки, резко снижающей грибостойкость, наполненной ей композитов, является ее неравномерное распределение в полимерной матрице может привести к образованию микропор и трещин, где оседают споры грибов и задерживается влага. Если древесная мука не обработана антисептическими или гидрофобными добавками, она быстрее разлагается под воздействием микроорганизмов, что дополнительно снижает устойчивость композита к биологическому обрастанию.

Таблица 3.18 – Результаты корреляционного анализа факторов эксперимента

	Содержание ДМ, %	Содержание НРК-удобрения, %	Содержание ПАН, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Потеря массы за 60 сут., %	Степень обрастания, баллов	Выделение жидкости
Содержание ДМ, %	1,00	–	–	–	–	–	–
Содержание НРК-удобрения, %	-0,40	1,00	–	–	–	–	–
Содержание ПАН, %	-0,36	-0,16	1,00	–	–	–	–
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,19	0,59	-0,14	1,00	–	–	–
Потеря массы за 60 суток выдержки в грунте, %	-0,30	0,80	0,28	0,59	1,00	–	–
Степень обрастания, баллов	0,62	-0,05	0,05	0,25	0,10	1,00	–
Выделение жидкости	-0,07	0,69	-0,09	0,82	0,63	0,07	1,00

Выделение жидкости из образцов композитов в ходе эксперимента показывает корреляцию с содержанием полиакрилата натрия в материале ( $r_{xy} = 0,69$ ). Это позволяет предположить, что именно ПАН выступает катализатором миграции пластификаторов из композита. Благодаря своей высокой полярности он образует прочные межмолекулярные ассоциаты с молекулами пластификаторов, способствуя их вытягиванию из межмолекулярного пространства ацетата целлюлозы в полимерной матрице композита.

Проведенные исследования показали, что состав композитных удобрений на основе ацетата целлюлозы, древесной муки и полиакрилата натрия оказывает значительное влияние на их биоразлагаемость и устойчивость к плесневым грибам. Выявлена четкая зависимость между содержанием древесной муки в композитах и их склонностью к грибковому обрастанию: образцы с высокой концентрацией древесного наполнителя демонстрировали наиболее выраженное поражение плесенью. В то же время, повышение содержания полиакрилата натрия способствовало увеличению потери массы образцов в почве, что указывает на его роль в ускорении биодеструкции.

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

Таким образом, использование биоразлагаемых композитных удобрений на основе ацетата целлюлозы и древесной муки перспективно, однако необходимо учитывать влияние наполнителей на устойчивость к биологическому разложению и грибковому поражению. Для повышения долговечности таких материалов могут быть рекомендованы антисептические или гидрофобные добавки, а также оптимизация состава для контроля скорости разложения. Полученные результаты могут быть полезны при разработке новых композитных удобрений с заданными эксплуатационными свойствами.

### **3.8 Оценка эффективности применения биоразлагаемой тары на основе ацетата целлюлозы, полиакрилата натрия, NPK-удобрения и древесной муки**

В рамках развития исследований композитных материалов на основе ацетата целлюлозы, была проведен эксперимент, направленный на изучение эффекта подкормки, оказываемый биоразлагаемой тарой, полученной из рассматриваемых композитов. В эксперименте оценивалось влияние содержания древесной муки, NPK-удобрений и полиакрилата натрия на способность материалов к эмиссии питательных веществ.

Для оценки влияния содержания древесной муки, NPK-удобрения и ПАН на свойства композитов на основе пластифицированного АЦ был составлен математический план трёхфакторного эксперимента (таблица 3.19).

Рецептуры композитов приведены в таблице 3.20. Композиты были получены на лабораторных вальцах при 160 °С. Образцы для испытаний изготавливали прессованием при 10 МПа и 155 °С.

Эффективность применения исследуемых композитов в качестве биоразлагаемой тары для выращивания растений (эффективность эмиссии удобрения в почву, эффективность подкормки) оценивалась по изменению сухой фитомассы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*) после двух месяцев выращивания в стандартном стаканчике из материала, полученного в результате эксперимента (рисунок 3.26).

Тару для испытаний изготавливали методом горячего прессования при 155 °С и 10 МПа. В объеме стакана, наполненного грунтом, подготавливали 10 лунок глубиной от 5 мм до 10 мм. Затем в каждую лунку закладывали по одному семени редьки масличной, после чего лунка засыпалась землей. Влажность почвы поддерживалась на уровне 60 %. Для эксперимента было установлено искусственное освещение фитолампами с интенсивностью света 13000 люкс, световой день составлял 16 часов (рисунок 3.27).

По окончании эксперимента побеги срезались на расстоянии 5 мм от почвы и взвешивались, после чего высушивались до постоянной массы при 105 °С и снова взвешивались.

Таблица 3.19 – Матрица планирования эксперимента

№ Опыта	Кодированные значения факторов			Натуральные значения факторов		
	Содержание ДМ	Содержание NPK	Содержание ПАН	Содержание ДМ, мас. ч	Содержание NPK, мас. ч	Содержание ПАН, мас. ч
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
1	1,00	-1,00	1,00	36,0	4,5	14,4
2	1,00	1,00	-1,00	35,1	17,5	3,5
3	-1,00	1,00	-1,00	12,0	23,8	4,8
4	1,67	0,00	0,00	40,8	10,2	8,2
5	-1,00	1,00	1,00	10,5	20,8	16,6
6	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
7	0,00	0,00	1,67	23,3	11,6	18,6
8	0,00	-1,67	0,00	29,4	0,0	11,8
9	0,00	1,67	0,00	22,7	22,7	9,1
10	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
11	1,00	1,00	1,00	31,7	15,9	12,7
12	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
13	1,00	-1,00	-1,00	40,3	5,1	4,1
14	-1,00	-1,00	1,00	12,4	6,2	19,7
15	0,00	0,00	-1,67	28,6	14,3	0,0
16	-1,00	-1,00	-1,00	14,6	7,3	5,8
17	-1,67	0,00	0,00	0,0	17,2	13,8

Контрольный опыт был проведён без использования биоразлагаемой тары. Масса побегов редьки масличной составила 5,66 г.

Результаты определения эффективности подкормки по изменению фито-массы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*) для биоразлагаемой тары на основе пластифицированного ацетата целлюлозы, полиакрилата натрия, NPK-удобрения и древесной муки представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.20 – Рецептуры исследованных композитов

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



Рисунок 3.26 – Внешний вид стандартных стаканчиков, используемых для определения величины эффекта подкормки



Рисунок 3.27 – Определение эффективности подкормки по изменению сухой фитомассы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*)

Таблица 3.21 – Фитомасса побегов *Raphanus sativus oleiformis*

№ Опыта	Фитомасса побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> , г	Фитомасса высушенных побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> , г
1	8,2	3,4
2	7,9	3,4
3	7,6	3,1
4	7,5	3,1
5	11,2	4,4
6	6,3	2,7
7	9,7	4,1
8	8,4	3,8
9	9,0	3,6
10	10,9	4
11	9,7	4,4
12	8,7	3,1
13	6,2	2,5
14	15,1	6,3
15	6,5	2,1
16	6,9	2,5
17	7,7	2,7

В ходе исследования были разработаны статистические модели, которые описывают, влияние состава композитов на фитомассу побегов *Raphanus sativus oleiformis*. Результаты исследования представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Экспериментально-статистические модели влияния содержания ДМ ( $Z_1$ , мас. ч.), NPK-удобрения ( $Z_2$ , мас. ч.) и ПАН ( $Z_3$ , мас. ч.) на фитомассу побегов

№	Свойство ( $Y_i$ )	Уравнение регрессии	Значимость F	Коэф. детерминации $R^2$	Ст. ош.
1	Фитомасса побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> ( $Y_1$ ), г	$Y_1 = 6,25 - 0,56 \cdot Z_2 + 0,63 \cdot Z_3 + 0,013 \cdot Z_2^2 + 0,013 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,014 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	0,003	0,75	1,3
2	Фитомасса побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> после сушки ( $Y_2$ ), г	$Y_2 = 2,34 - 0,32 \cdot Z_2 + 0,29 \cdot Z_3 + 0,0086 \cdot Z_2^2 + 0,0063 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0053 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	0,0003	0,83	0,5

Установлено, что зависимость фитомассы побегов *Raphanus sativus oleiformis* от содержания NPK-удобрения в композите носит экстремальный характер (рисунки 3.28-3.29) с минимумом в области 12-14 мас. ч. содержания удобрения. Наибольший рост побегов наблюдается при максимальном наполнении композитов NPK-удобрением. При этом влияние содержания ПАН на рост побегов *Raphanus sativus oleiformis* выражено гораздо сильнее чем действие удобрения. Действие ПАН способствует лучшему росту корней и усвоению питательных веществ растениями, повышает качество почвы за счёт улучшения её структуры (уменьшения плотности и повышения пористости), аэрации и водоудерживающей способности. Высокое содержание ПАН, также обеспечивает уровень биоразложения материала, необходимый для эмиссии удобрения и его эффективного действия.

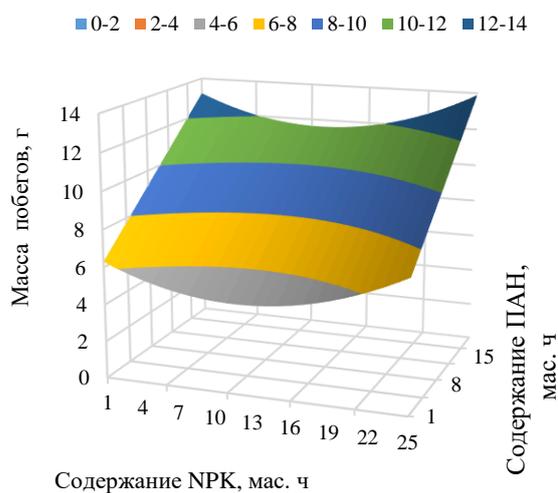


Рисунок 3.28 – Зависимость фитомассы побегов *Raphanus sativus oleiformis* от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

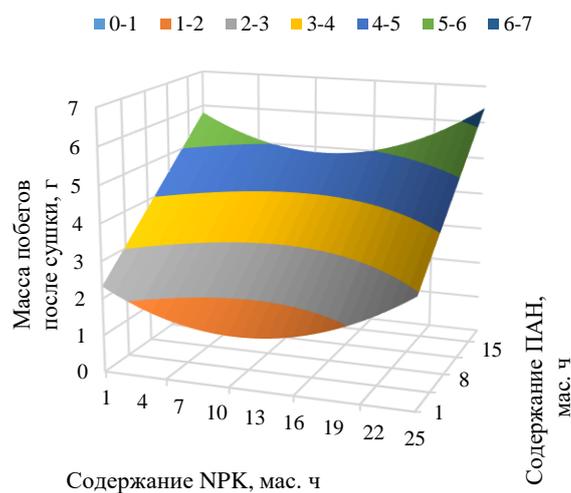


Рисунок 3.29 – Зависимость фитомассы побегов *Raphanus sativus oleiformis* после сушки от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Исследуемые композиты демонстрируют удовлетворительный уровень физико-механических свойств обладают высоким потенциалом к разложению в грунте, а при использовании в качестве биоразлагаемой тары стимулируют рост побегов *Raphanus sativus oleiformis*.

## 4. КОМПОЗИТЫ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### *4.1 Исследования свойств композитов с полимерной фазой карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы*

В рамках изучения влияния состава композиционных материалов на основе простых эфиров целлюлозы, таких как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и этилцеллюлоза (ЭЦ) с лигноцеллюлозным наполнителем было проведено исследование ключевых физико-механических свойств таких композитов, включая твердость, модуль упругости при сжатии, водопоглощение и степень биоразложения [121-122]. Рецептуры полученных композитов приведены в таблице 4.1.

Для полученных композитов были определены показатели следующих свойств: твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии и водопоглощение за 24 часа и биоразложение за 180 суток.

Для показателей твердости по Бринеллю и модуля упругости при сжатии (жесткости) композитов в рассматриваемом интервале характерен рост с увеличением содержания карбоксиметилцеллюлозы. Содержание этилцеллюлозы не оказывает влияния на твердость и жесткость образцов композитов. Зависимости показателей твердости и жесткости представлены на рисунок 4.1 – 4.2.

Таблица 4.1 – Рецептуры полученных композитов

№ Образца	Содержание компонента в образцах ПКМ, мас. %		
	ДМ	Карбоксиметилцеллюлоза (Z <sub>1</sub> )	Этилцеллюлоза (Z <sub>2</sub> )
1	45,5	27,3	27,3
2	36,1	31,9	31,9
3	45,5	14,4	40,2
4	61,3	19,4	19,4
5	38,5	23,1	38,5
6	38,5	38,5	23,1
7	45,5	27,3	27,3
8	45,5	40,2	14,4
9	55,6	11,1	33,3
10	55,6	33,3	11,1

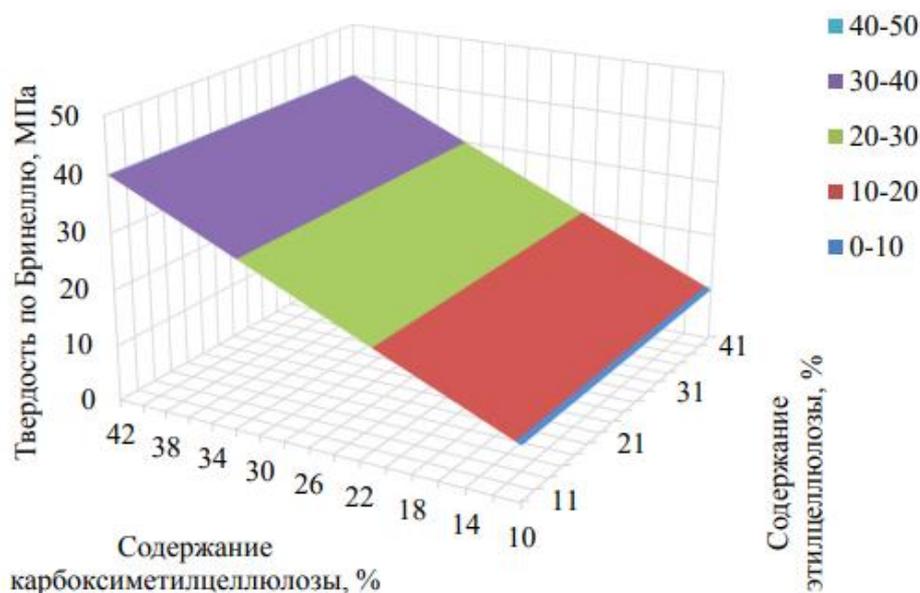


Рисунок 4.1 – Зависимость твердости композитов от содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы

Экспериментально-статистическую зависимость твердости композитов от содержания карбоксиметилцеллюлозы описывает уравнение регрессии  $y = 0,95 \cdot Z_1$ . Коэффициент детерминации ( $R_2 = 0,91$ ) близок к 1, что свидетельствует об очень хорошей адекватности полученного уравнения регрессии. Максимальное значение твердости ПКМ (31,0 МПа) наблюдается у образца №1.

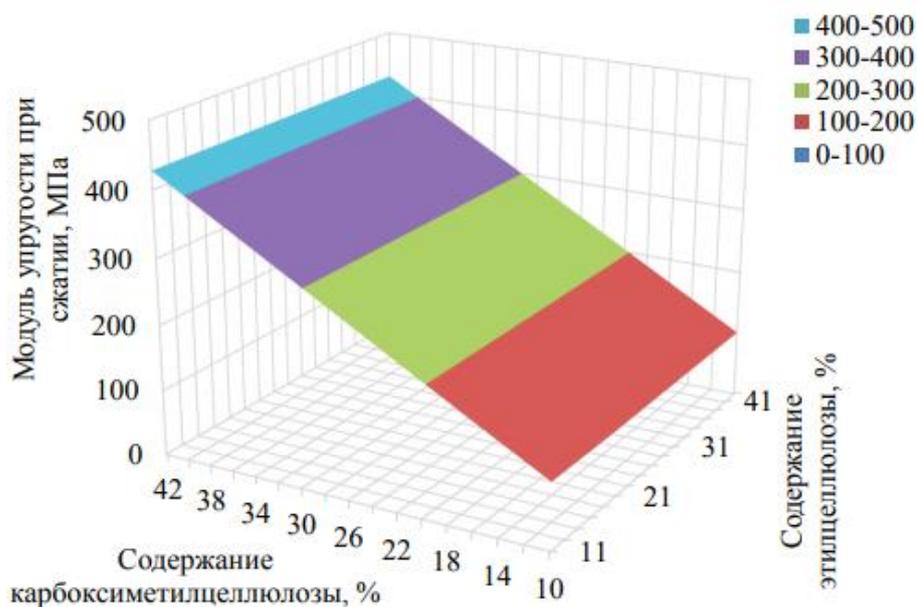


Рисунок 4.2 – Зависимость модуля упругости при сжатии композитов от содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы

Экспериментально-статистическую зависимость модуля упругости при сжатии композитов от содержания карбоксиметилцеллюлозы описывает уравнение регрессии  $Y = 10,19 \cdot Z_1$ . Высокое значение коэффициента детерминации ( $R_2 = 0,91$ ) подтверждает высокую значимость полученного уравнения регрессии. Максимальное значение жесткости (339 МПа) наблюдается у образца №1.

Зависимость водопоглощения за 24 часа композитов от содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы представлена на рисунке 4.3. Для показателя водопоглощения за сутки образцов характерен незначительный рост с увеличением содержания КМЦ. С увеличением содержания ЭЦ водопоглощение уменьшается. Данное явление объясняется тем, что карбоксиметилцеллюлоза гигроскопична и растворима в воде в отличие от этилцеллюлозы, которая в воде не растворяется. Высокие значения показателей водопоглощения за 24 часа выдержки говорят о высоком потенциале композитов на основе карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы, наполненных древесной мукой, к биоразложению в грунте.

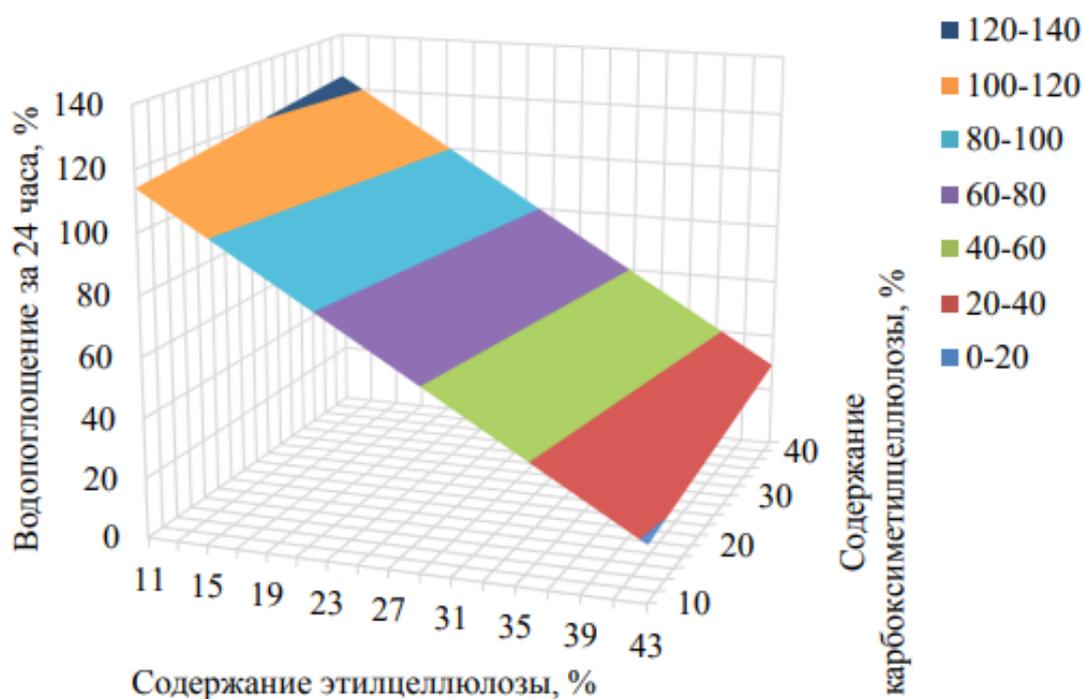


Рисунок 4.3 – Зависимость показателя водопоглощения за 24 часа от содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы

Экспериментально-статистическую зависимость водопоглощения за 24 часа композитов от содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы описывает уравнение регрессии  $Y = 143,53 + 0,33 \cdot Z_1 - 2,98 \cdot Z_2$ . Коэффициент детерминации ( $R_2 = 0,86$ ) показывает, что полученная модель регрессии адекватна данным. Минимальное значение водопоглощения за 24 часа (29,9 %) наблюдается у образца № 9.

Высокое водопоглощение композитов на основе карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы, наполненных древесной мукой, является индикатором способности материала к биоразложению, что подтверждается графиком потери массы после выдержки в активном грунте в течение 180 суток (рисунок 4.4).

Биоразложение композитов увеличивается прямо пропорционально содержанию в них карбоксиметилцеллюлозы. При увеличении содержания этилцеллюлозы биоразложение незначительно изменяется. Это может быть связано с тем, что карбоксиметилцеллюлоза является более биodeградируемым материалом в отличие от этилцеллюлозы. Максимальное значение биоразложения образцов ПКМ за 180 суток (45,0 %) наблюдается у образца № 1.

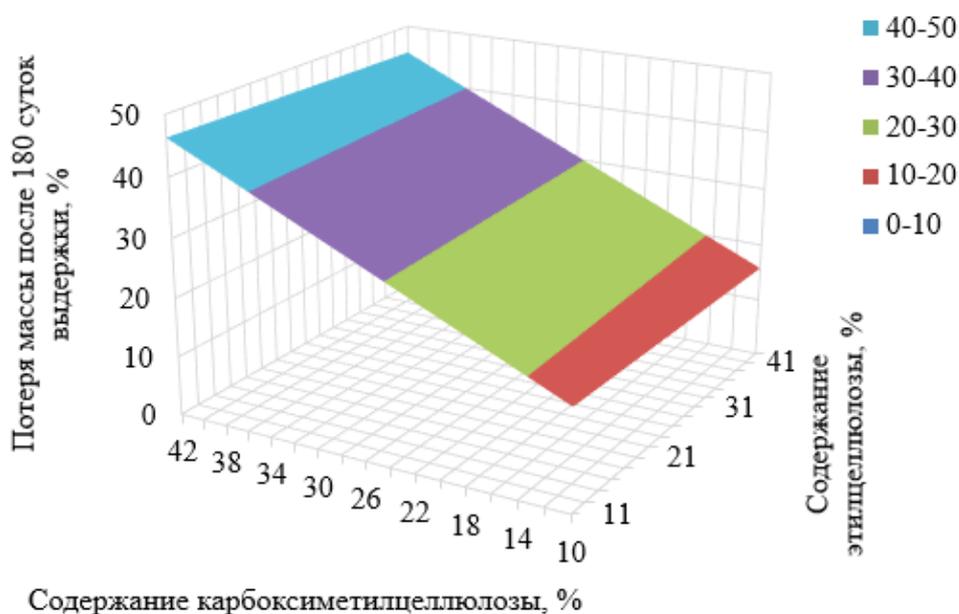


Рисунок 4.4 – Зависимость потери массы образцами композитов после выдержки в грунте в течение 180 суток от содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы

Карбоксиметилцеллюлоза влияет на твердость и жесткость образцов композитов, но обладает слишком высокой водопоглощающей способностью. Этилцеллюлоза же в свою очередь эффективно играет роль гидрофобизатора, снижая водопоглощение образцов композитов.

Полученные образцы композитов обладают необходимыми свойствами, следовательно, применение карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы для получения композиционных материалов с высокой скоростью биоразложения является перспективным. Однако этилцеллюлоза обладает более подходящими свойствами для применения в качестве матрицы для композиционных материалов.

#### ***4.2. Исследование свойств композитов с полимерной фазой этилцеллюлозы, полиакрилатом натрия и NPK-Удобрением***

В целях изучения физико-механических характеристик, водоудерживающей способности и способности к биологическому разложению были получены композиционные материалы, состоящие из этилцеллюлозы, древесной муки, NPK-удобрения и полиакрилата натрия. Также целью исследования является выявление закономерностей влияния модифицирующих добавок на свойства композиционных материалов на основе этилцеллюлозы.

Для установления закономерностей влияния содержания компонентов на свойства композиционных материалов на основе этилцеллюлозы был составлен математический план трёхфакторного эксперимента (таблица 4.2)

Композиты изготавливались на вальцах марки ПД-320-160/160 при температуре 160 °С градусов Цельсия. Образцы для испытаний были получены прессованием при давлении 5 МПа и температуре 155 °С. Рецептуры композитов приведены в таблице 4.3.

Результаты определения физико-механических свойств и потери массы после 60 суток экспонирования в активном грунте для образцов композитов на основе ЭЦ приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.2 – Матрица планирования эксперимента

№ Опыта	Кодированные значения факторов			Натуральные значения факторов		
	Содержание ДМ	Содержание НРК	Содержание ПАН	Содержание ДМ, мас. ч	Содержание НРК, мас. ч	Содержание ПАН, мас. ч
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
1	1,00	-0,00	1,00	36,0	4,5	14,4
2	1,00	1,00	-1,00	35,1	17,5	3,5
3	-1,00	1,00	-1,00	12,0	23,8	4,8
4	1,67	0,00	0,00	40,8	10,2	8,2
5	-1,00	1,00	1,00	10,5	20,8	16,6
6	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
7	0,00	0,00	1,67	23,3	11,6	18,6
8	0,00	-1,67	0,00	29,4	0,0	11,8
9	0,00	1,67	0,00	22,7	22,7	9,1
10	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
11	1,00	1,00	1,00	31,7	15,9	12,7
12	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
13	1,00	-1,00	-1,00	40,3	5,1	4,1
14	-1,00	-1,00	1,00	12,4	6,2	19,7
15	0,00	0,00	-1,67	28,6	14,3	0,0
16	-1,00	-1,00	-1,00	14,6	7,3	5,8
17	-1,67	0,00	0,00	0,0	17,2	13,8

Таблица 4.3 – Рецептуры композитов

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

Таблица 4.4 – Результаты испытаний свойств композитов

№ Опыта	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Твёрдость (Шор шкала D)	Ударная вязкость Шарпи кДж/м <sup>2</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости изгиб, МПа	Пластичность, %	Модуль упругости при сжатии, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %	Потеря массы за 60 суток, %
1	1263	76	5,7	21	493	31	983	>100	34
2	1308	77	4,4	20	290	37	514		56
3	1275	66	7,2	16	169	46	296		27
4	1319	77	4,2	19	376	35	697		19
5	1293	71	10,3	17	106	55	242		74
6	1302	70	7,4	20	218	33	586		43
7	1198	73	5,9	28	277	33	616		51
8	1217	68	7,3	16	457	32	721		26
9	1311	74	6,8	10	102	48	320		70
10	1288	72	10,0	20	176	41	390		37
11	1326	77	6,4	19	226	39	509		55
12	1267	72	7,9	20	219	42	370		40
13	1238	77	5,5	21	421	35	738		24
14	1241	72	7,5	23	238	37	493		22
15	1236	78	6,2	25	276	32	784		28
16	1205	65	11,2	19	109	39	374		15
17	1236	69	8,4	19	132	49	288		49

По общему уровню физико-механических свойств композиты на основе ЭЦ существенно уступают аналогам на основе пластифицированного ацетата целлюлозы [123], в частности по показателям жесткости и прочности при изгибе. Поэтому рассматриваемые композиты могут быть отнесены к материалам общетехнического назначения. Важным преимуществом композиционных материалов на основе ЭЦ является их плотность, в среднем на 15% меньшая чем у аналогов на основе ацетата целлюлозы. Также достоинством композитов с этилцеллюлозной полимерной матрицей является значительно большая стойкость к ударным воздействиям (ударная вязкость). Кроме того, по сравнению с наполненными ацетилцеллюлозными этролами, композиты на основе ЭЦ и рассмотренных модифицирующих добавок значительно быстрее разлагаются в грунте [124].

Все исследованные в работе образцы композитов характеризуются чрезвычайно высоким уровнем водопоглощения. Так во всех экспериментах водопоглощение при полном погружении за 24 часа превысило 100 % от массы образца. Такой уровень водопоглощения многократно превышает показатели композитов на

основе ЭЦ и древесной муки без добавления ПАН [124] и, очевидно, является следствием введения полиакрилата в состав материала. Экстремально водопоглощение и разбухание ПАН, а также частичное вымывание из композита водорастворимого NPK-удобрения приводило к частичной деструкции композитов, что в свою очередь затрудняло более точное определение показателя водопоглощения.

В ходе исследования были разработаны статистические модели, описывающие, влияние компонентного состава материалов на их свойства. Результаты анализа приведены в таблице 4.5. Выявленные закономерности, показаны на рисунках 4.5-4.12.

Вследствие высокой собственной плотности древесной муки ( $\sim 1450 \text{ кг/м}^3$ ) и NPK-удобрения ( $\sim 2000 \text{ кг/м}^3$ ) и хорошей сочетаемости с полимерной фазой ЭЦ увеличение содержания этих компонентов в составе композита приводит к значительному увеличению его плотности (рисунке 4.5). Влияние содержания ПАН на плотность материала носит экстремальный характер: первичный рост (до 13 мас. ч. ПАН в составе образца) обусловлен компатибилизирующим эффектом добавки, обеспечивающим более однородное распределение наполнителей и модифицирующих добавок в полимерной фазе ЭЦ. При дальнейшем увеличении ПАН определяющим фактором становится его относительно низкая плотность ( $1220 \text{ кг/м}^3$ ) и плотность материала начинает снижаться.

Твердость композитов на основе ЭЦ (рисунок 4.6) в рассматриваемых интервалах содержания компонентов возрастает при увеличении содержания всех трех добавок – ДМ, NPK-удобрения и ПАН. Первые два компонента характеризуются относительно высокой собственной твердостью, а полиакрилат повышает этот показатель также благодаря оказываемому им компатибилизирующему эффекту. Сходные тенденции характерны для показателя модуля упругости при сжатии (рисунок 4.7).

Таблица 4.5 – Экспериментально-статистические модели влияния содержания ДМ ( $Z_1$ , мас. ч.), NPK-удобрения ( $Z_2$ , мас. ч.) и ПАН ( $Z_3$ , мас. ч.) на свойства композитов

№	Свойство ( $Y_i$ )	Уравнение регрессии	Значимость F	Коэф. детерминации $R^2$	Ст. ошибка
1	Плотность ( $Y_1$ ), кг/м <sup>3</sup>	$Y_1 = 1095,11 + 2,38 \cdot Z_1 + 5,053 \cdot Z_2 + 9,89 \cdot Z_3 - 0,39 \cdot (Z_3^2)$	0,002	0,73	24,6
2	Твёрдость ШОР D ( $Y_2$ ), усл. ед.	$Y_2 = 62,86 + 0,008 \cdot Z_1^2 + 0,026 \cdot Z_3^2 + 0,012 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,013 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	0,90	1,5
3	Прочность при изгибе ГОСТ ( $Y_3$ ), МПа	$Y_3 = 20,91 + 1,59 \cdot Z_2 - 2,16 \cdot Z_3 - 0,057 \cdot Z_2^2 + 0,087 \cdot Z_3^2 - 0,016 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,021 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,93	1,3
4	Модуль упругости при изгибе ( $Y_4$ ), МПа	$Y_4 = 131,78 + 12,67 \cdot Z_1 + 10,06 \cdot Z_2 + 0,37 \cdot Z_3^2 - 0,23 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,45 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,057 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,98	23,6
5	Ударная вязкость по Шарпи ( $Y_5$ ), кДж/м <sup>2</sup>	$Y_5 = 13,55 - 0,32 \cdot Z_2 - 0,0038 \cdot Z_1^2 - 0,016 \cdot Z_3^2 + 0,021 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	0,0001	0,83	0,9
6	Потеря массы после выдержки в грунте в течение 60 суток ( $Y_6$ ), %	$Y_6 = 1,63 \cdot Z_1 - 3,94 \cdot Z_2 - 0,028 \cdot Z_1^2 + 0,094 \cdot Z_2^2 + 0,105 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,34 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,0085 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,98	7,9
7	Пластичность ( $Y_7$ ), %	$Y_7 = 42,77 - 1,15 \cdot Z_2 + 0,039 \cdot Z_2^2 - 0,021 \cdot Z_3^2 - 0,019 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,081 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,89	2,7
8	Модуль упругости при сжатии ( $Y_8$ ), МПа	$Y_8 = 560,3 - 57,56 \cdot Z_3 + 0,15 \cdot Z_1^2 + 2,28 \cdot Z_3^2 + 1,25 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,057 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,90	80,4

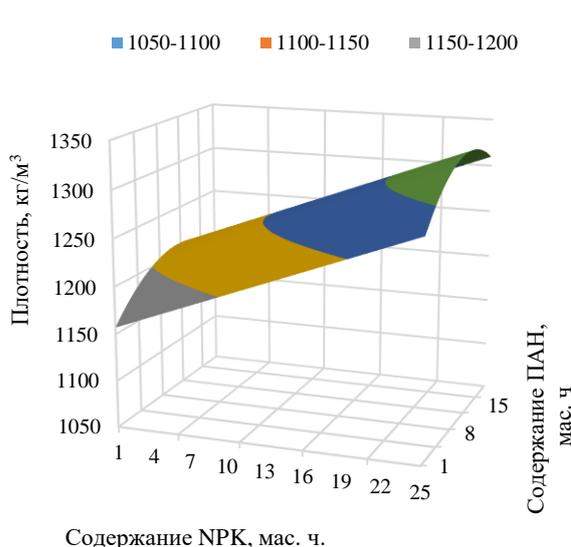


Рисунок 4.5 - Зависимость плотности от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

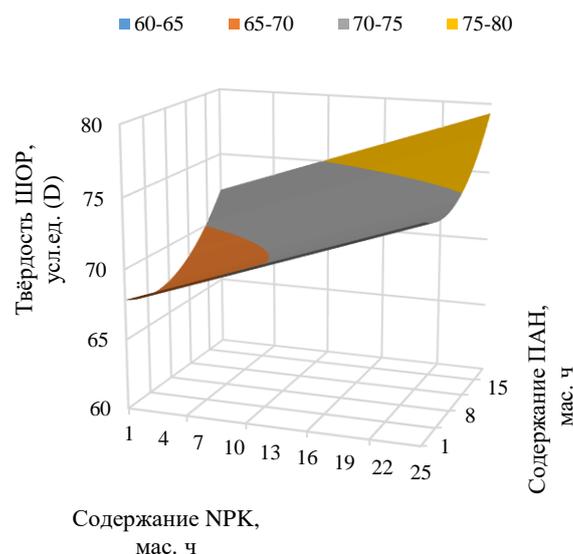


Рисунок 4.6 - Зависимость твердости от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Введение в состав полимерной фазы ЭЦ низкомолекулярного неорганического наполнителя – NPK-удобрения, приводит к падению величины модуля упругости при изгибе (рисунок 4.8). Влияние содержания ПАН в композите на этот показатель меняется в зависимости от присутствия в нем минерального удобрения. В отсутствие удобрения увеличение содержания ПАН приводит к резкому росту жесткости материала. По мере введения NPK эффективность действия ПАН уменьшается, а при максимальном количестве удобрения, полиакрилат оказывает обратный эффект, уменьшая величину модуля упругости при сжатии.

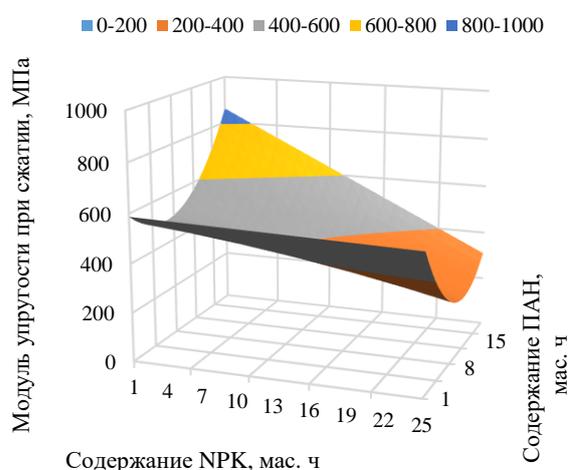


Рисунок 4.7 - Зависимость модуля упругости при сжатии от содержания NPK и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

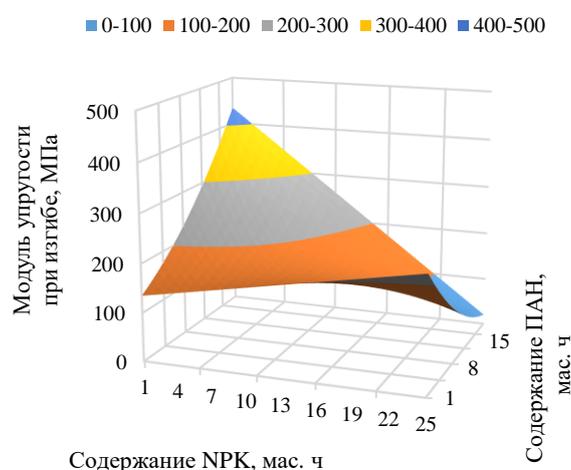


Рисунок 4.8 - Зависимость модуля упругости при изгибе от содержания NPK и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Прочность при изгибе (рисунок 4.9) достигает максимальных значений при содержании удобрения на уровне 10-11 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. Влияние ПАН этот показатель также нелинейно: введение небольшого количества полиакрилата приводит к снижению прочности при минимуме в области 9 мас. ч. Дальнейшее увеличение содержания водоудерживающей добавки повышает показатель прочности при изгибе, очевидно за счет оказываемого ей компатибилизирующего эффекта. Сочетание древесной муки с минеральным NPK-удобрением снижает прочность при изгибе композитов на основе ЭЦ, а с ПАН – увеличивает. В целом влияние содержания древесной муки на показатель прочности при изгибе в рассматриваемых интервалах можно охарактеризовать как незначительное.

В отсутствие минерального наполнителя введение ПАН в полимерную фазу ЭЦ снижает пластичность и повышает упругость материала (рисунок 4.10). При этом даже введение небольшого количества древесной муки не снижает упругих свойств композитов. Присутствие в полимерной фазе композитов NPK-удобрения в сочетании с ПАН приводит к резкому росту пластичности материала. Как правило, высокая пластичность композиционных материалов коррелирует с их способностью к разложению в грунте, однако величина остаточной (пластической) деформации более 60 % от общей деформации образца существенно ограничивает область применения таких материалов.

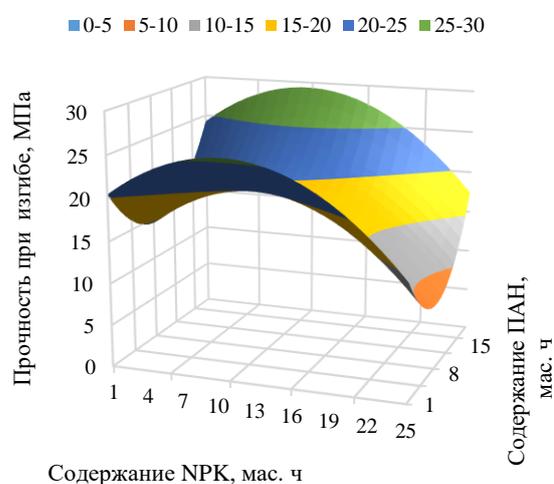


Рисунок 4.9 - Зависимость прочности при изгибе от содержания NPK и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

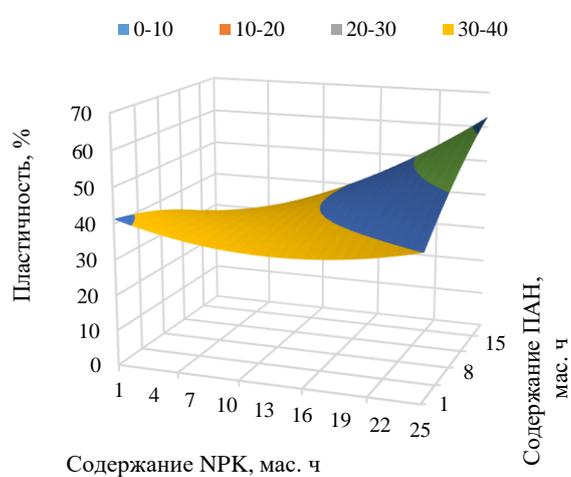


Рисунок 4.10 - Зависимость пластичности от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Содержание в образцах древесной муки практически не оказывает влияния на показатель ударной вязкости композитов (рисунок 4.11). При небольшом содержании ПАН увеличение количества NPK-удобрения в материале резко снижает ударную вязкость. Содержание ПАН увеличивает показатель ударной вязкости и нивелирует негативный эффект от введения удобрения. Высокая ударная прочность является одним из ключевых преимуществ композитов на основе ЭЦ по сравнению с аналогами на основе ацетата целлюлозы.

Все рассмотренные в работе наполнители увеличивают показатель потери массы образцами после выдержки в грунте в течение 60 суток (рисунок 4.12). Особенно выражен синергетический эффект от совместного применения минерального

водорастворимого удобрения и водоудерживающего ПАН. Разработанная математическая модель позволяет предположить, что на основе рассматриваемых добавок и полимерной фазы ЭЦ можно будет изготовить биоразлагаемую тару с эффектом подкормки со сроком разложения в грунте не превышающим 60 суток.

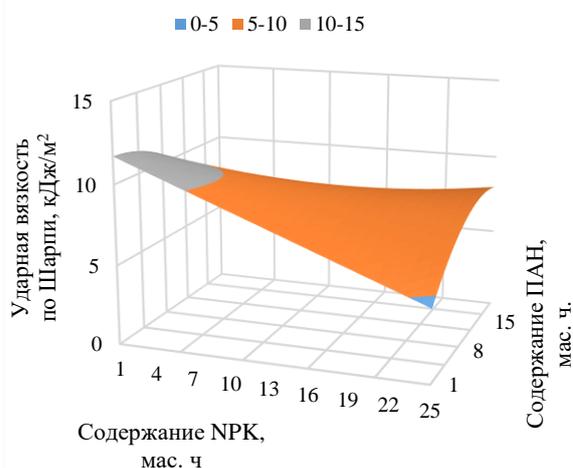


Рисунок 4.11 - Зависимость ударной вязкости по Шарпи от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

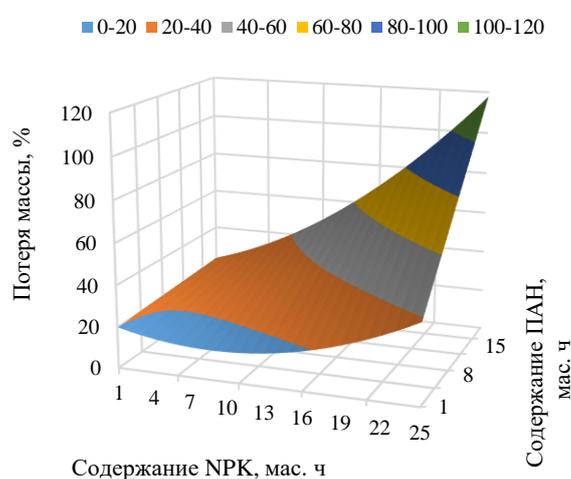


Рисунок 4.12 - Зависимость потери массы после выдержки в грунте в течение 60 суток от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

Полученные результаты свидетельствуют, что композиты на основе ЭЦ, древесной муки, NPK-удобрения и ПАН, обладают рядом преимуществ. Они характеризуются высокой ударной прочностью, низким удельным весом и способностью к разложению в почве.

#### **4.3. Оценка эффективности применения биоразлагаемой тары на основе этилцеллюлозы, полиакрилата натрия, NPK-удобрения и древесной муки**

В продолжении исследований композитов на основе производных целлюлозы, был проведен эксперимент по изучению эффективности эмиссии удобрений из материалов на основе этилцеллюлозы. Основной акцент уделен влиянию состава композитов, содержащих древесную муку, минеральные NPK-удобрения и полиакрилат натрия, на процесс высвобождения питательных веществ и их усвоение растениями.

В рамках исследования анализировалось влияние содержания компонентов на фитомассу побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*), выращенной в биоразлагаемой таре из предложенных композитов. Полученные данные позволяют оценить потенциал таких материалов для применения в сельском хозяйстве, в частности, в производстве экологически безопасной упаковки для рассады.

Для установления закономерностей влияния содержания компонентов на свойства композиционных материалов на основе этилцеллюлозы был составлен математический план трёхфакторного эксперимента (таблица 4.6)

Таблица 4.6 – Матрица планирования эксперимента

№ Опыта	Кодированные значения факторов			Натуральные значения факторов		
	Содержание ДМ	Содержание НРК	Содержание ПАН	Содержание ДМ, мас. ч	Содержание НРК, мас. ч	Содержание ПАН, мас. ч
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
1	1,00	-0,00	1,00	36,0	4,5	14,4
2	1,00	1,00	-1,00	35,1	17,5	3,5
3	-1,00	1,00	-1,00	12,0	23,8	4,8
4	1,67	0,00	0,00	40,8	10,2	8,2
5	-1,00	1,00	1,00	10,5	20,8	16,6
6	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
7	0,00	0,00	1,67	23,3	11,6	18,6
8	0,00	-1,67	0,00	29,4	0,0	11,8
9	0,00	1,67	0,00	22,7	22,7	9,1
10	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
11	1,00	1,00	1,00	31,7	15,9	12,7
12	0,00	0,00	0,00	25,6	12,8	10,3
13	1,00	-1,00	-1,00	40,3	5,1	4,1
14	-1,00	-1,00	1,00	12,4	6,2	19,7
15	0,00	0,00	-1,67	28,6	14,3	0,0
16	-1,00	-1,00	-1,00	14,6	7,3	5,8
17	-1,67	0,00	0,00	0,0	17,2	13,8

Смешение наполнителей с пластифицированной этилцеллюлозой производилось на лабораторных вальцах при температуре 160 °С градусов Цельсия.

Таблица 4.7 – Рецептуры композитов

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

В ходе эксперимента было изучено, как использование контейнеров из предлагаемых композитов на основе ЭЦ влияет на развитие растений. В частности, оценивалось изменение сухой массы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*) после двух месяцев выращивания в стандартных стаканчиках. Стаканчики для испытаний (рисунок 4.13) для испытаний изготавливали методом горячего прессования при 155 °С и 10 МПа. В стаканчиках, было подготов-

лено по 10 углублений глубиной от 5 до 10 мм. В каждое углубление было помещено по одному семени редьки масличной, после чего углубления были засыпаны грунтом. Влажность почвы поддерживалась на уровне 60 %.

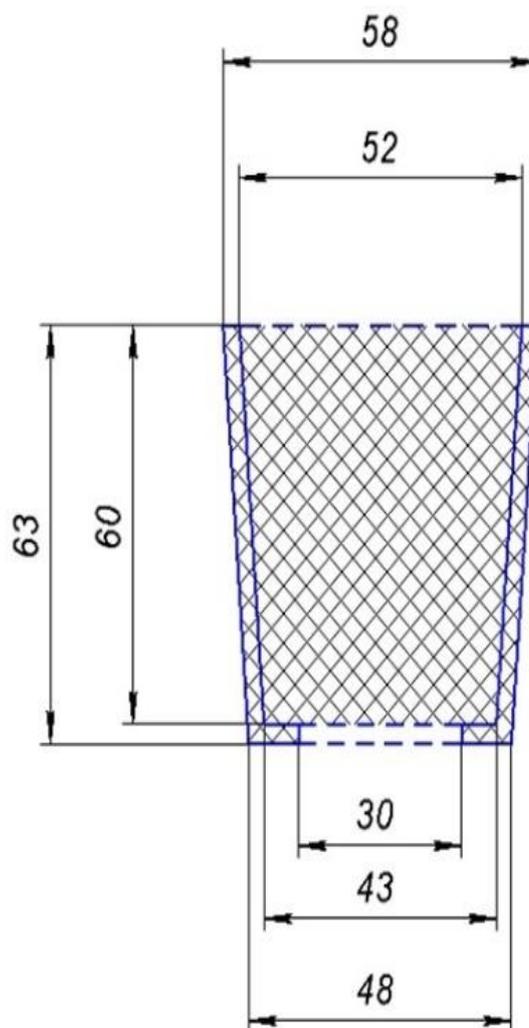


Рисунок 4.13 – Внешний вид и размеры стандартного стаканчика для определения величины эффекта подкормки

По окончании эксперимента побеги срезались на расстоянии 5 мм от почвы и взвешивались, после чего высушивались до постоянной массы при 105 °С и снова взвешивались.

Для проведения эксперимента было использовано искусственное освещение с помощью фитоламп, интенсивность освещения составляла 13000 люкс, а продолжительность светового дня – 16 часов (рисунок 4.14).



Рисунок 4.14 – Определение эффективности подкормки по изменению фитомассы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*) для биоразлагаемой тары на основе ЭЦ

Контрольный опыт был проведён без использования биоразлагаемой тары. Масса побегов редьки масличной составила 5,66 г.

Результаты определения эффективности подкормки по изменению фитомассы побегов редьки масличной (*Raphanus sativus oleiformis*) для биоразлагаемой тары на основе ЭЦ представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Фитомасса побегов *Raphanus sativus oleiformis*

№ Опыта	Фитомасса побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> , г	Фитомасса высушенных побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> , г
1	7,5	3,0
2	6,8	2,8
3	6,6	2,6
4	7,3	2,9
5	11,5	4,4
6	6,5	2,7
7	12,5	5,1
8	7,6	3,3
9	7,2	2,8
10	7,6	2,7
11	9,1	4,0
12	6,9	2,4
13	6,9	2,7
14	12,1	4,9
15	5,4	1,7
16	5,6	1,9
17	6,4	2,2

В ходе исследования были разработаны статистические модели, описывающие, влияние компонентного состава материалов на фитомассу побегов (*Raphanus sativus oleiformis*). Результаты анализа приведены в таблице 4.9.

Установлено, что фитомасса высушенных побегов *Raphanus sativus oleiformis* в отсутствие добавки ПАН практически не зависит от содержания минерального удобрения (рисунок 4.15). В присутствии ПАН между компонентами наблюдается взаимоусиливающий эффект и резкий рост фитомассы за время эксперимента.

Присутствию ПАН в матрице композита активирует действие NPK-удобрения за счет разрыхления структуры композиционного материала, обеспечения контакта с водой и эмиссии компонентов удобрения в грунт. Кроме того, известно о собственном благотворном влиянии ПАН на качество почв: он помогает корням растений лучше

расти и усваивать питательные вещества. Он также улучшает качество почвы, делая её более рыхлой и пористой. Это способствует лучшей аэрации и удержанию влаги. Введение лигноцеллюлозного наполнителя в небольших количествах также увеличивает фитомассу высушенных побегов *Raphanus sativus oleiformis*.

Таблица 4.9 – Экспериментально-статистические модели влияния содержания ДМ ( $Z_1$ , мас. ч.), NPK ( $Z_2$ , мас. ч.) и ПАН ( $Z_3$ , мас. ч.) на фитомассу *Raphanus sativus oleiformis*

№	Свойство ( $Y_i$ )	Уравнение регрессии	Значимость F	Коэф. детерминации $R^2$	Ст. ош.
1	Фитомасса побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> ( $Y_1$ ), г	$Y_1 = 5,35 + 0,099 \cdot Z_1 - 0,34 \cdot Z_2 + 0,011 \cdot Z_2^2 + 0,024 \cdot Z_3^2 - 0,012 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,00067 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,93	0,7
2	Фитомасса высушенных побегов <i>Raphanus sativus oleiformis</i> ( $Y_2$ ), г	$Y_2 = 1,86 + 0,049 \cdot Z_1 - 0,19 \cdot Z_2 + 0,0068 \cdot Z_2^2 + 0,01 \cdot Z_3^2 - 0,0046 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,00031 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,92	0,4

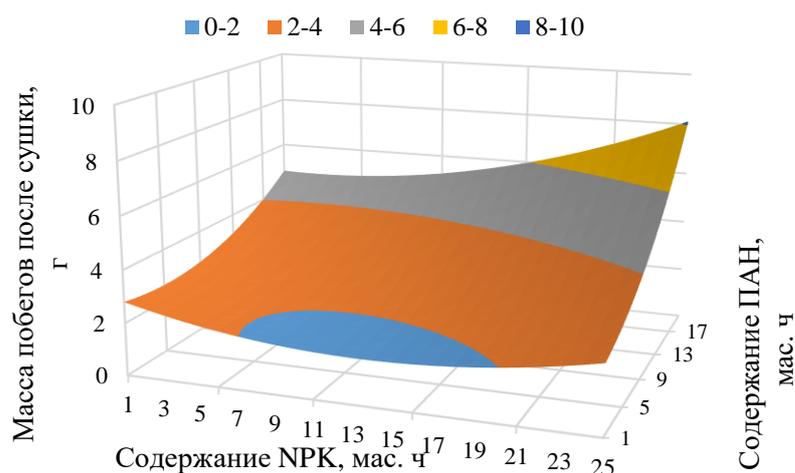


Рисунок 4.15 – Зависимость фитомассы высушенных побегов *Raphanus sativus oleiformis* от содержания NPK-удобрения и ПАН при постоянном содержании древесной муки 20 мас. ч.

В результате проведения исследования установлено, что композиты на основе ЭЦ и древесной муки с добавками NPK-удобрений и ПАН могут обеспечивать эмиссию питательных веществ ускоряя рост фитомассы. Установлено, что продукты разложения изученных композитов способствуют увеличению скорости роста побегов редьки масличной и могут быть использованы в качестве сырья для производства биоразлагаемых контейнеров для рассады.

## 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На данный момент в сельскохозяйственной отрасли существует проблема кратковременности действия удобрений и низкой эффективности полива, что связано с быстрой вымываемостью питательных веществ из почв, повторное же введение удобрений ведет к их перерасходу и загрязнению грунтовых вод нитратами и фосфатами, которые помимо отравляющего действия могут вызвать эвтрофикацию водоемов (заболачивание).

Также с введением федерального закона 212, согласно которому, расчищенные леса, должны быть восстановлены в равной площади появилась необходимость в большом количестве тары для высадки деревьев. На данный момент высадка деревьев производится по следующей схеме:

1. Высадка саженцев в питомнике в пластиковые ячейки
2. Выращивание дерева в течении трех месяцев
3. Извлечение саженца из пластиковой ячейки и пересадка в открытый грунт с использованием удобрения.

Данная схема используется не только для высадки деревьев, а также для декоративных растений. Главным недостатком данной схемы является высокие трудозатраты на извлечение саженцев из формочек, необходимость дополнительного удобрения при пересадке, а также высокий риск повредить саженец.

Одним из способов, решающих указанные выше проблемы является применение биоразлагаемой тары, которая сохранит прочность на первых месяцах использования, однако затем разложиться в открытом грунте. При этом эта же тара будет содержать в себе необходимые удобряющие вещества и водоудерживающие агенты, позволяющие предотвратить вымывание удобрений и уменьшить расход воды.

Существующие на данный момент решения такие как торфяные горшочки или пластиковые биоразлагаемые ячейки не решают проблем с высокими трудозатратами на пересадку, а также обладают высокой стоимостью.

В ходе выполнения научно-исследовательских работ были подобраны пластификаторы и их оптимальное соотношение для полимерных матриц биоразлагаемой тары – ацетата целлюлозы и этилцеллюлозы, было подобрано азотно-фосфорно-калийное удобрение и водоудерживающий агент полиакрилат натрия. Также были разработаны принципиальная и технологическая схемы производства биоразлагаемой тары методом литья под давлением. Получен патент на полезную модель – горшочек для выращивания рассады RU 226558 U1.

### ***5.1. Свойства готовой продукции***

Биоразлагаемая тара с эффектом подкормки и водоудерживающими свойствами позволит решить несколько проблем:

- высокие трудозатраты на пересадку растений;
- высокий расход воды;
- перерасход удобрений.

К данной таре предъявляются следующие требования:

- высокие показатели твёрдости, жесткости, ударной вязкости;
- удовлетворительные показатели прочности при изгибе и модуля упругости при изгибе;
- отсутствие раковин, трещин, расслаиваний.

Числовые значения характеристик, предъявляемых к таре представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Требования, предъявляемые к таре

Свойство	Значение
Твёрдость по Шору D не менее, усл. ед.	75
Модуль упругости при сжатии (жесткость) не менее, МПа	780
Ударная вязкость не менее, кДж/м <sup>2</sup>	5
Прочность при изгибе не менее, МПа	28
Модуль упругости при изгибе не менее, МПа	275
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1380

На основании информации, изложенной в частях 3 – 4 и соответствии требованиям была выбрана рецептура со следующим составом: древесная мука – 25%, NPK-удобрение – 17,5 %, полиакрилат натрия – 17,5 %, пластифицированный ацетат целлюлозы – 40 %.

На рисунке 5.1 изображена предпочтительная форма данной тары для высадки деревьев, однако так как материал изготовления термопластичен возможная форма может быть любой. Технология получения данной тары методом литья под давлением представлена в разделе 5.2.

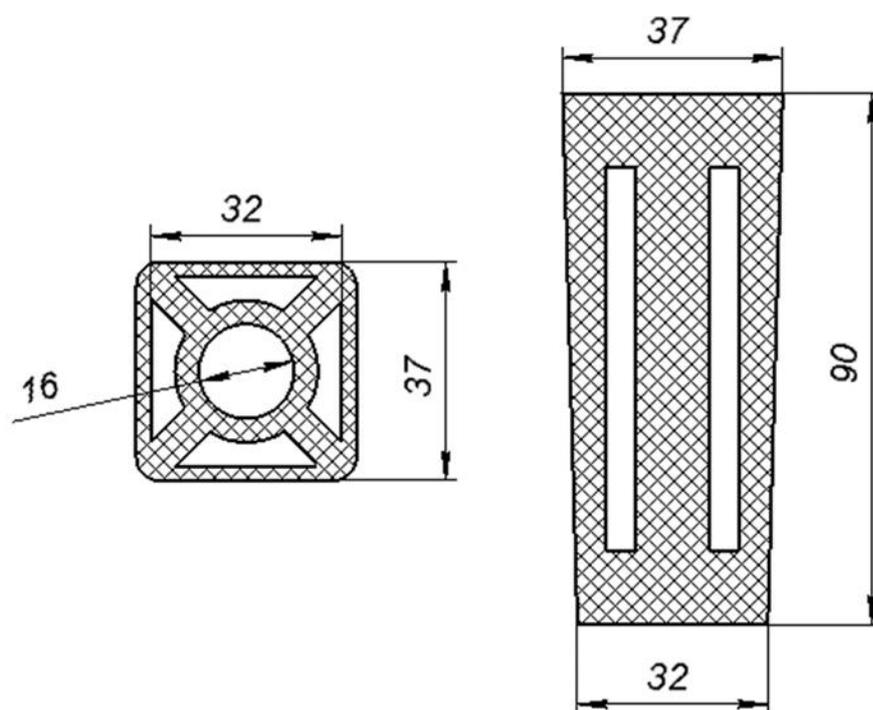


Рисунок 5.1 – Схема биоразлагаемой тары

### ***5.2. Технология получения биоразлагаемой тары***

Для получения биоразлагаемой тары были разработана следующая принципиальная схема (рисунок 5.2).

Согласно разработанной принципиально технологической линии, происходит смешение ацетата целлюлозы  $E_1$  с пластификаторами и наполнителями с получением влажной смеси ПАЦ. Далее смесь экструдирована и гранулируется с получением ПАЦ<sub>2</sub>. На завершающем этапе происходит литье под давлением с получением готового продукта (тары). Более подробно процесс получения тары представлен на рисунке 5.3.

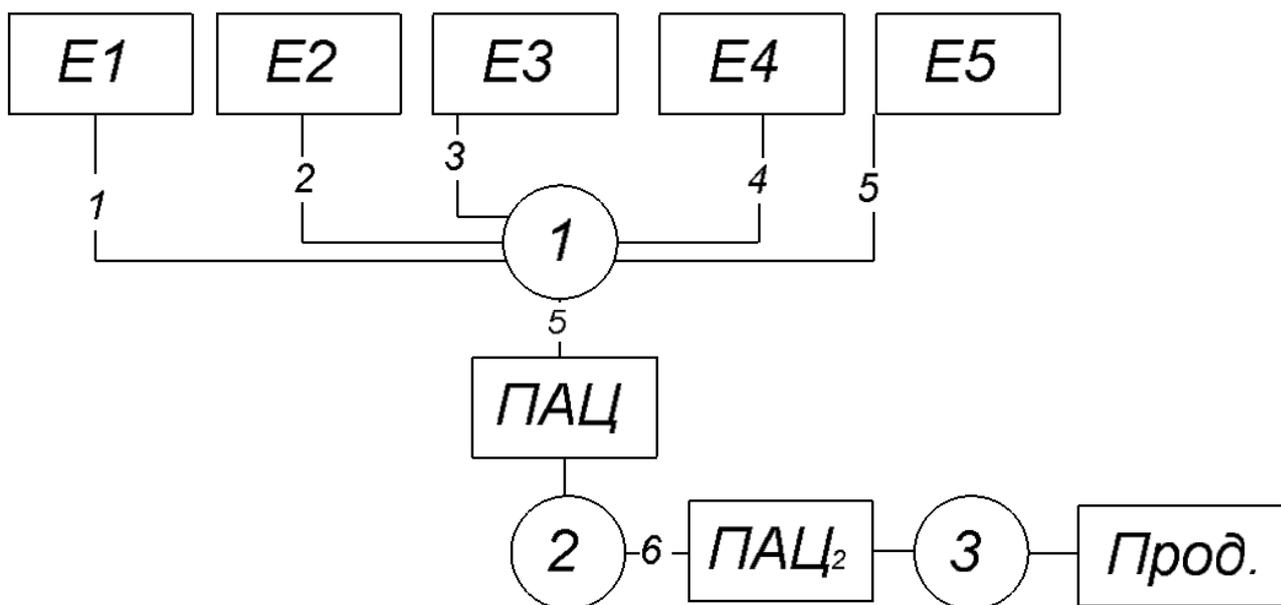


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема получения биоразлагаемой тары

$E_1$  – ёмкость с ацетатом целлюлозы,  $E_2$  – ёмкость с пластификаторами (триацетин, триэтилцитрат)  $E_3$  – ёмкость с древесной мукой,  $E_4$  – ёмкость с удобрением (NPK),  $E_5$  – ёмкость с полиакрилатом натрия. Стадии: 1 – Смешение, 2 – экструзия и гранулирование, 3 – литье под давлением

Ацетат целлюлозы ( $E_1$ ), древесная мука ( $E_3$ ), NPK-удобрение ( $E_4$ ), полиакрилат натрия ( $E_5$ ) доставляются пневмотранспортом в смеситель, жидкая смесь пластификаторов ( $E_2$ ) доставляется центробежным насосом. После смешивания смесь с помощью конвейера, шнекового транспортера или пневмотранспорта доставляется в бункер экструдера-гранулятора (ЭК). После экструзии гранулят пневмотранспортом попадает в бункер термопластавтомата (ТПА) где формируется в готовую тару.

В данной технологической схеме используются пневмотранспорты (рисунок 5.4) или шнековые транспортер так как используется сыпучее сырье, для реализации данной схемы был выбран пневмотранспортер ПТ-3, характеристики которого представлены в таблице 5.2.

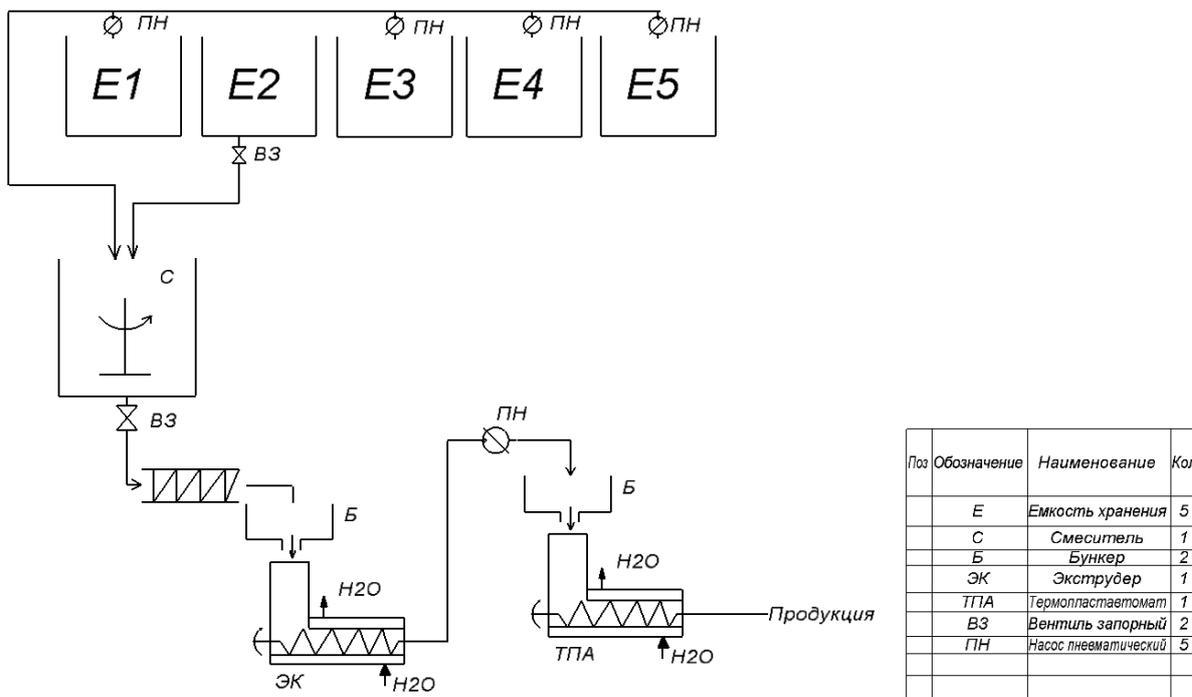


Рисунок 5.3 – Технологическая схема получения биоразлагаемой тары:  
 Е – емкость хранения, С – смеситель, ЭК – экструдер, ТПА – термопластавтомат,  
 Б – бункер, ВЗ – вентиль запорный, ПН – насос пневматический.



Рисунок 5.4 – Пневмотранспортер ПТ-3

В качестве смесителя используется шнековый смеситель (рисунок 5.5-5.6), так как, он обладает большой вместительностью и производительностью и используется в полимерной промышленности для смешивания сыпучих ингредиентов,

также он удобен для загрузки и опорожнения, для реализации данной схемы был выбран шнековый смеситель СГШП-500 характеристики которого представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.2 – Характеристики пневмотранспортера ПТ-3

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Мощность электродвигателя вентилятора, кВт (В)	3 (380)	Диаметр шланга пневмотрассы, мм	150
Пропускная способность, кг/час	до 1000	Длина шланга пневмотрассы для загрузки, м	15
Материал для перемещения	сухой сыпучий продукт	Длина шланга пневмотрассы для выгрузки, м	15
Максимальная влажность материала, %	до 25	Максимальная фракция материала, мм	до 30

Экструдер-гранулятор используется для дополнительного смешения и пластификации эфиров целлюлозы, схема линии грануляции представлена на рисунке 5.7, необходимая производительность экструдера 200 кг/ч и более. Рынок предлагает множество готовых решений для экструзии-грануляции, в данном случае предлагается использовать готовую линию китайского производителя Tengda Machinery с максимальной производительностью 300 кг/ч, так как в данной линии используется 5-зонный экструдер в одно или двух шнековом исполнении и простая в использовании водяная ванна охлаждения экструдата. Данная линия представлена на рисунке 5.8.

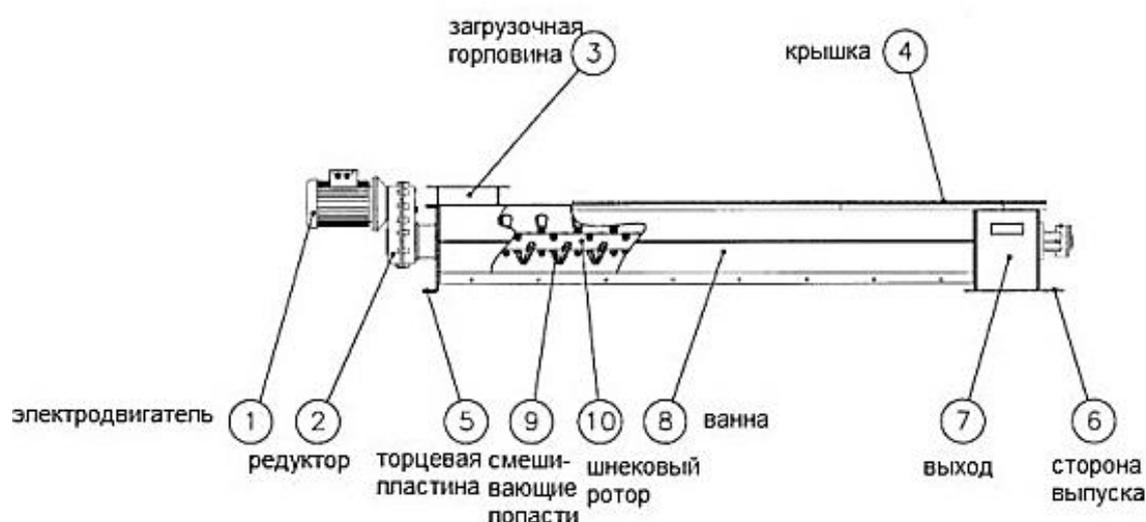


Рисунок 5.5 –Схема шнекового смесителя

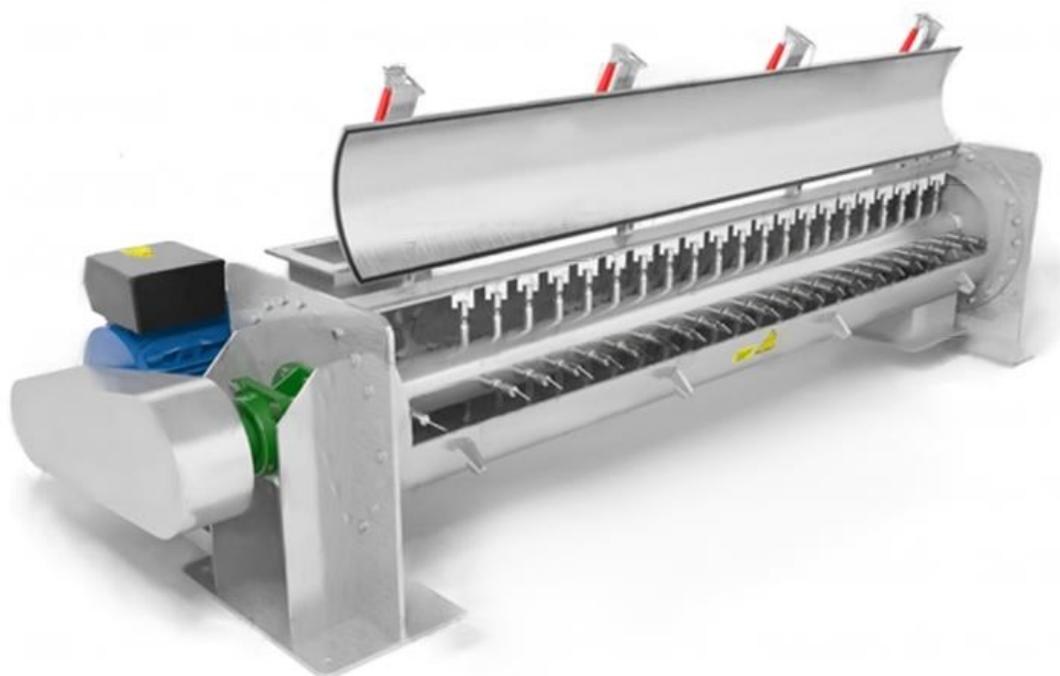


Рисунок 5.6 – Горизонтальный шнековый смеситель СГШП-500

Таблица 5.3 – Характеристики шнекового смесителя

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Мощность электродвигателя привода, кВт	8	Скорость вращения шнека, об/мин	от 18 до 120
Производительность, м <sup>3</sup> /час	до 50	Класс защиты	IP54-IP66
Диаметр трубы смесителя, мм	500	Электропитание, 380В/50Гц	3 Фазы

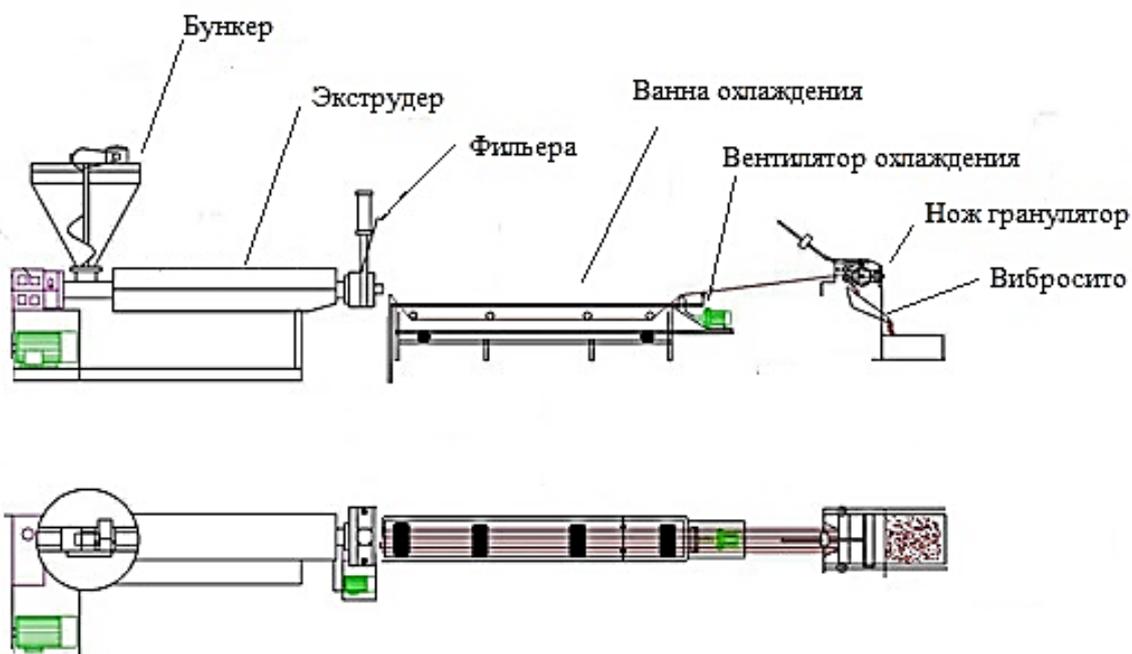


Рисунок 5.7 – Схема линии экструзии-грануляции



Рисунок 5.8 – Линия экструзии-грануляции Tengda Machinery

Для получения конечного биоразлагаемой тары для высадки растений предлагается применять литьевое формование, термопластавтоматы или литьевые машины являются самым высокопроизводительным оборудованием для производства изделий из пластмасс (рисунок 5.9-5.10).

Так как объем тары представленной на рисунке 5.1 составляет  $15 \text{ см}^3$ , рационально объединение в большую литьевую форму размерами  $9 \times 9$  и общим количеством 81, так для стабильной работы при отливке 81 образцов потребуется термопласт автомат с объемом впрыска не менее  $1340 \text{ см}^3$  (запас 10%), представленный на рисунке 5.10 термопластавтомат SIGER 400V обладает необходимыми характеристиками (таблица 5.4).

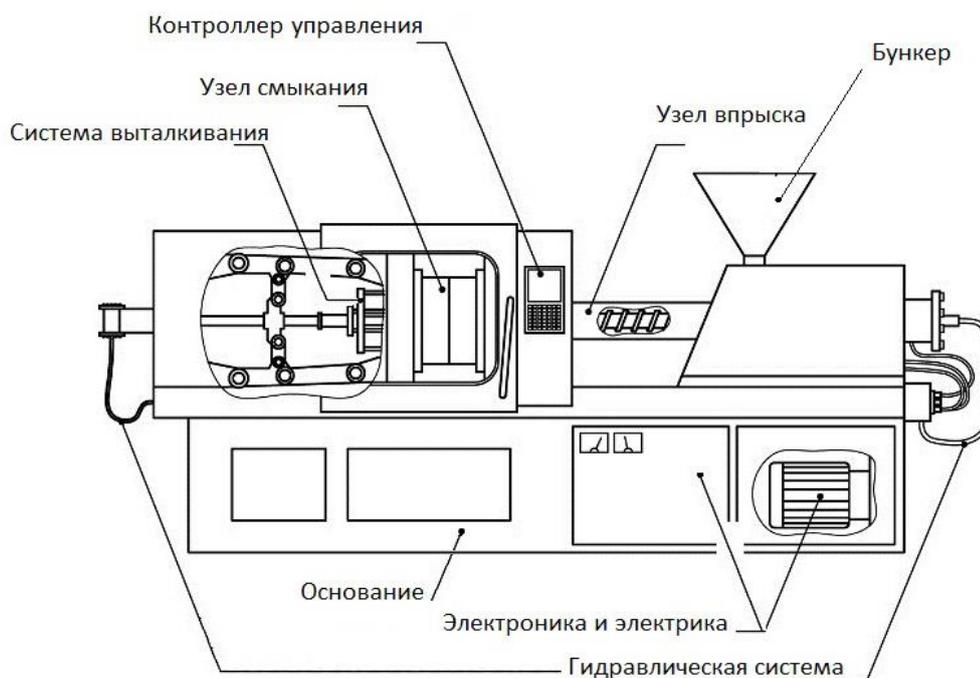


Рисунок 5.9 – Общая схема термопластавтомата



Рисунок 5.10 – Внешний вид термопластавтомата SIGER 400V

Таблица 5.4 – Характеристики термопластавтомата SIGER 400V

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Объем впрыска, см <sup>3</sup>	1480	Усилие смыкания, тонн	400
Давление впрыска, МПа	223	Диаметр шнека, мм	74
Скорость впрыска, см <sup>3</sup> /сек	352	Максимальная скорость вращения шнека, об/мин	152

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

1. Показатель текучести расплава пластифицированного ацетата целлюлозы 24–28 г/10 мин (при температуре 190 °С под нагрузкой 5 кг). Такой уровень ПТР обеспечивает необходимую текучесть композиции для лёгкого и полного заполнения литьевой формы при переработке под давлением;

2. Температура мат. цилиндра в диапазоне 165–175°С с целью обеспечения достаточной текучести материала при минимизации термодеструкции полимера и разложения NPK-удобрения;

3. Температура пресс-формы в пределах 60–80 °С для стабилизации фронта затвердевания и улучшения качества поверхности изделий;

4. Давление впрыска 100–130 МПа. Впрыск материала осуществляется при средней или высокой скорости, что критично для полноценного заполнения полости формы, особенно при многогнездной конфигурации;

5. Давление выдержки в пределах 60–90 МПа, что необходимо для компенсации усадочных явлений в процессе охлаждения;

6. Время выдержки под давлением 10 секунд для изделий объёмом 15 см<sup>3</sup> и до 15–20 секунд при литье совмещённой формы с 81 гнездом (135 см<sup>3</sup>). Время охлаждения варьируется от 15 до 25 секунд;

7. Предварительная сушка композиции при температуре 70–80 °С в течение 3–4 часов является обязательной, учитывая высокую гигроскопичность ацетата целлюлозы;

8. Применение износостойких узлов литьевой машины. Необходимость обусловлена абразивным воздействием наполнителей, что может привести к быстрому износу стандартных компонентов оборудования. Также требуется организация эффективной дегазации или вакуумирования пресс-формы для предотвращения образования воздушных включений и дефектов литья.

После завершения процесса литья, готовый продукт укладывается в коробки, которые формируются в паллеты. Готовая продукция хранится при относительной влажности не более 80 % и не более 36 месяцев со дня изготовления.

### ***5.3. Оценка экономической целесообразности производства***

Рынок биоразлагаемой продукции активно растет: как за счет поддержки государственных экологических программ, так и благодаря растущему осознанию проблем загрязнения пластиком среди целевых потребителей (фермеров, садоводов, компаний ландшафтного дизайна). Темп роста рынка биоразлагаемой тары в мире составляет 10–15% в год. В России этот показатель сопоставим из-за роста интереса к экологическим решениям и расширения инициатив по озеленению.

Проектная мощность представленной технологической линии составляет до 5 тыс. единиц готовой продукции в час или до 3 млн. единиц в месяц при производительности 200 кг/ч.

Согласно данным Рослесхоза в 2022 году на всей территории России было высажено более 103 миллионов деревьев, а ежегодные обязательства по компенсационному лесовосстановлению составляют в среднем 150 тыс. га. в год.

Месячная выработка одной данной технологической линии позволит закрыть потребность в таре для саженцев при высадке леса на 1,5 тыс. га., при средней плотности высадки 2 тыс. саженцев на один гектар.

Благодаря невысокой себестоимости производства, определяемой дешевизной компонентов и эффективностью технологии литья под давлением, продукция способна конкурировать как с пластиковыми формами, так и с торфяными горшками, ориентировочная себестоимость производства одной единицы тары составит 10 рублей, при этом тара обладает высокой механической прочностью, водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки.

При поддержке венчурного фонда Саратовской области для рассмотренной на рисунке 5.3 схемы производства был разработан финансовый план на 3 года, плановые экономические показатели которого показали достижение рентабельности в 3,6% на третий год реализации проекта. Основные плановые экономические показатели (расходы на производство, прибыль, чистая прибыль, рентабельность выпускаемого продукта) за 3 года реализации проекта представлены в таблицах 5.5-5.6. Поквартальный план движения денежных средств представлен в таблицах 5.7-5.9.

Соответственно применение биоразлагаемой тары с эффектом подкормки и водоудерживающими свойствами является экономически обоснованным и выгодным решением. Оно отвечает растущему спросу на экологически устойчивые продукты, способствует оптимизации затрат потребителей и поддерживает выполнение природоохранных инициатив.

Представленные данные показывают, что на старте реализации 250 тыс. единиц в месяц ожидаемая выручка составит 30 млн рублей в год, с возможностью увеличения до 400 млн рублей при расширении производства и реализации 3 млн. штук в месяц

Таблица 5.5 – Основные экономические показатели реализации проекта

Наименование показателя	2025 год	2026 год	2027 год
Выручка от реализации продукции / услуг (рублей)	0,00	4 125 000,00	7 830 000,00
в т. ч. разработанных с использованием средств Фонда	0,00	4 125 000,00	7 830 000,00
Расходы на производство (рублей)	3 060 000,00	4 765 860,00	7 546 600,00
Прибыль до налогообложения (рублей)	-3 060 000,00	-393 360,00	283 400,00
Чистая прибыль (рублей)	-3 060 000,00	-640 860,00	-186 400,00
Рентабельность реализованной продукции (%)	–	-9,54%	3,62%
Прирост выручки (%)	–	–	89,81818182
Внеоборотные активы (рублей)	0,00	0,00	0,00
Нематериальные активы (рублей)	0,00	0,00	0,00
Выработка на человека по годам реализации проекта (рублей)	0,00	1 031 250,00	1 957 500,00
Среднесписочная численность работников организации, всего (человек)	3	4	4
Среднемесячная заработная плата 1 работника (рублей)	39 444,44	24 583,33	29 166,67
Расходы на оплату труда (рублей)	1 420 000,00	1 180 000,00	1 400 000,00
Начисления на заработную плату (рублей)	428 840,00	356 360,00	422 800,00

Таблица 5.6 – Расчёт себестоимости единицы продукции

Наименование показателя	за 1 год (рублей)	%	за 2 года (рублей)	%	за 3 года (рублей)	%
Структура себестоимости на 1 ед. продукции:	3 060 000,00	100	14,44	100	13,01	100
– заработная плата	1 848 840,00	60,42	4,66	32,24	3,14	24,15
– сырье и материалы	600 000,00	19,61	7,00	48,47	7,50	57,64
– арендная плата	0,00	0,00	0,73	5,04	0,41	3,18
– работы соисполнителей	251 160,00	8,21	0,00	0,00	0,00	0,00
– реклама	0,00	0,00	0,17	1,15	0,21	1,59
– электроэнергия, вода, тепло	0,00	0,00	0,29	2,04	0,25	1,91
– другие расходы	360 000,00	11,76	1,60	11,07	1,50	11,53

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

– введение древесной муки и NPK-удобрения оказывает негативное влияние на жёсткость, прочность при изгибе и ударную вязкость. Падение ударной вязкости и прочности при изгибе может быть частично нивелировано введением ПАН, за счет оказываемого им компатибилизирующего эффекта;

– увеличение содержания ДМ, ПАН и NPK-удобрения приводит к росту показателей плотности, твёрдости и потери массы после выдержки в грунте;

– наибольшую потерю массы после выдержке в грунте показали образцы, содержащие наибольшее количество ПАН (16,6 мас. ч.) и NPK-удобрения (12,8 мас. ч.). Потеря массы за 60 суток для образца на основе АЦ составила 29,9 %, а для образца на основе ЭЦ – 74,0 %;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роль и виды удобрений в сельском хозяйстве / К. М. Потетня, А. А. Садов, О. М. Вырова, Ю. В. Панков // Научно-технический вестник: Технические системы в АПК. – 2019. – № 5(5). – С. 25-33.
2. Капустин, В. П. Органические удобрения и урожайность сельскохозяйственных культур / В. П. Капустин, А. В. Брусенков // Техника и технологии в животноводстве. – 2020. – № 2(38). – С. 86-89.
3. Siddiqov, S. Problems of fertilizer application in developed agriculture and their solution / S. Siddiqov, D. Razoqova // E3S Web of Conferences. – 2024. – Vol. 549. – P. 03025. – DOI 10.1051/e3sconf/202454903025.
4. Малышева, Е. В. Влияние различных видов удобрений на биохимические показатели зерна / Е. В. Малышева, Н. В. Долгополова, А. В. Нагорных // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2021. – № 6. – С. 35-40.
5. Казарян, А. Х. Удобрения для разных почв / А. Х. Казарян // Молодежь и наука. – 2019. – № 12. – С. 4.
6. Большакова, В. С. Объемы производства и применения минеральных и органических удобрений / В. С. Большакова, А. Н. Свинцова // Студенческая наука и XXI век. – 2020. – Т. 17, № 1-1(19). – С. 46-48.
7. Безуглов, В. Г. Минеральные удобрения и свойства почвы / В. Г. Безуглов, Г. Д. Гогмачадзе // АгроЭкоИнфо. – 2009. – № 2(5). – С. 3.
8. Зубкова, В. М. Устойчивое развитие и химизация земледелия / В. М. Зубкова // Ученые записки Российского государственного социального университета. – 2011. – № 4(92). – С. 228-232.
9. Теучеж, А. А. Органические отходы и их использование в качестве удобрения / А. А. Теучеж // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2017. – Т. 13, № 4. – С. 35-39.
10. Состав и эффективность различных видов органических удобрений / В. Н. Босак, Т. М. Серая, В. В. Цвирков, О. Н. Марцуль // Земляробства і ахова раслін. – 2008. – № 6. – С. 39-42.

11. Капустин, В. П. Органические удобрения и урожайность сельскохозяйственных культур / В. П. Капустин, А. В. Брусенков // Техника и технологии в животноводстве. – 2020. – № 2(38). – С. 86-89.
12. Биобезопасная бактериальная технология для улучшения качества растительного сырья / М. Г. Соколова, П. Г. Акимова, О. Б. Вайшля, В. В. Верхотуров // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2012. – № 2(3). – С. 100-104.
13. Алещенкова, З. Микробные удобрения для стимуляции роста и развития растений / З. Алещенкова // Наука и инновации. – 2015. – № 8(150). – С. 66-67.
14. Жук, Е. А. Макро - и микроэлементы в биохимических процессах растений / Е. А. Жук // Основы и перспективы органических биотехнологий. – 2021. – № 4. – С. 6-11.
15. Biofertilizers: A Nexus between soil fertility and crop productivity under abiotic stress / Mahmud A., Upendra S., Srivastava A., Bhojiya A. // Current Research in Environmental Sustainability. – 2021. – Т. 3. DOI: 10.1016/j.crsust.2021.100063.
16. Кравцова, Е. В. Влияние сидератов на продуктивность зерновых культур в условиях южной зоны Ростовской области / Е. В. Кравцова // Зерновое хозяйство России. – 2016. – № 4. – С. 57-60.
17. Hasanova A. O. Composition and amount of nutrients entering the soil with cotton biomass and green manure / A. O. Hasanova // Turkish Journal of Computer and Mathematics Education. – 2021. – Vol. 12, No. 2. – P. 3127-3129. – DOI 10.17762/tur-comat.v12i2.2357.
18. Казарян, А. Х. Удобрения для разных почв / А. Х. Казарян // Молодежь и наука. – 2019. – № 12. – С. 4.
19. Колотова, А. И. Влияние фосфатного уровня на продуктивность сельскохозяйственных культур / А. И. Колотова // Молодежь и наука. – 2016. – № 4. – С. 64.
20. Осипов, А. И. Влияние агрохимикатов на урожай возделываемых культур / А. И. Осипов // Здоровье - основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. – 2023. – Т. 18, № 2. – С. 512-516.

21. Моисеева, М. Н. Сортовая отзывчивость овса на минеральные удобрения в условиях Северного Зауралья / М. Н. Моисеева, Д. И. Еремин // Агропродовольственная политика России. – 2020. – № 5. – С. 12-15.
22. Борисов, В. А. Эффективное применение удобрений / В. А. Борисов, С. С. Литвинов // Картофель и овощи. – 2014. – № 2. – С. 12-14.
23. Окорков, В. В. Некоторые пути повышения эффективности применения удобрений / В. В. Окорков // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2008. – № 3. – С. 64-72.
24. Горовой, С. А. Процессы обработки почвы и внесения удобрений / С. А. Горовой // Научный аспект. – 2023. – Т. 27, № 11. – С. 3292-3298.
25. Фуфаева, В. М. Удобрения пролонгированного действия - новый этап развития рынка удобрений (обзор) / В. М. Фуфаева, Ю. А. Таран, В. О. Стрельникова // Химическая технология. – 2024. – Т. 25, № 3. – С. 86-95. – DOI 10.31044/1684-5811-2024-25-3-86-95.
26. Мерзлая, Г. Е. Агроэкологическая эффективность традиционных и новых органических удобрений / Г. Е. Мерзлая // Российская сельскохозяйственная наука. – 2022. – № 5. – С. 49-53. – DOI 10.31857/S250026272205009X.
27. Климова, Е. В. Агроэкологическая эффективность традиционных и новых видов органических удобрений / Е. В. Климова // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. – 1999. – № 4. – С. 773.
28. Furtak, K. The impact of extreme weather events as a consequence of climate change on the soil moisture and on the quality of the soil environment and agriculture – A review / K. Furtak, A. Wolińska // CATENA. – 2023. – Vol. 231. – P. 107378. – ISSN 0341-8162.
29. Nano hybrid fertilizers: A review on the state of the art in sustainable agriculture / C. Easwaran, S. Christopher, G. Moorthy [et al.] // Science of The Total Environment. – 2024. – Vol. 929. – P. 172533. – ISSN 0048-9697. – DOI: .
30. Vejan P., Khadiran T., Abdullah R., Ahmad N. Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture // Journal of Controlled Release. – 2021. – Vol. 339. – P. 321-334. – ISSN 0168-3659. – DOI: .

31. Rajan A., Shahena S., Chandran V., Mathew L. Controlled release of fertilizers—concept, reality, and mechanism // In: Lewu F.B., Volova T., Thomas S., Rakhimol K.R. (Eds.). *Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture*. – Academic Press, 2021. – P. 41-56. – ISBN 9780128195550. – DOI: .
32. Varadachari, C. Slow-release and Controlled-release Nitrogen Fertilizers / C. Varadachari, H. M. Goertz // In: Singh B. (Ed.). *ING Bulletins on Regional Assessment of Reactive Nitrogen*, Bulletin No. 11. – SCON-ING, New Delhi, 2010. – P. i-iv & 1-42.
33. Tarolli P., Luo J., Park E., Barcaccia G., Masin R. Soil salinization in agriculture: Mitigation and adaptation strategies combining nature-based solutions and bio-engineering // *iScience*. – 2024. – Vol. 27, No. 2. – P. 108830. – doi: 10.1016/j.isci.2024.108830.
34. Towards smart agriculture through nano-fertilizer – A review / J.J. Mim, S.M.M. Rahman, F. Khan [et al.] // *Materials Today Sustainability*. – 2025. – Vol. 30. – P. 101100. – ISSN 2589-2347. – doi: 10.1016/j.mtsust.2025.101100.
35. Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review / C. Wang, D. Luo, X. Zhang [et al.] // *Environmental Science and Ecotechnology*. – 2022. – Vol. 10. – P. 100167. – ISSN 2666-4984. – doi: 10.1016/j.esec.2022.100167.
36. Controlled-release fertiliser: Recent developments and perspectives / S. Govil, N.V.D. Long, M. Escribà-Gelonch, V. Hessel // *Industrial Crops and Products*. – 2024. – Vol. 219. – P. 119160. – ISSN 0926-6690. – doi: 10.1016/j.indcrop.2024.119160.
37. Novel coating of slow-release nitrogen fertilizers: Characterization and assessment / S. El-Hassanin, M.R. Samak, S.M. El-Ashry [et al.] // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2024. – Vol. 101, Issue 1. – P. 101116. – ISSN 0019-4522. – doi: 10.1016/j.jics.2023.101116.
38. Smart fertilizer technologies: An environmental impact assessment for sustainable agriculture / S. Singh, R. Singh, K. Singh [et al.] // *Smart Agricultural Technology*. – 2024. – Vol. 8. – P. 100504. – ISSN 2772-3755. – doi: 10.1016/j.atech.2024.100504.
39. Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and

effect on environmental parameters / H. Jariwala, R. Santos, J. Lauzon [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – Vol. 29. – P. 1-29. – doi: 10.1007/s11356-022-20890-y.

40. Athawale V. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview / V. Athawale, R. Nimbalkar // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2011. – Vol. 88. – P. 159-185. – doi: 10.1007/s11746-010-1668-9.

41. Тертышная, Ю. В. Полимерные материалы в промышленности и сельском хозяйстве / Ю. В. Тертышная, М. В. Подзорова, П. В. Пантюхов // *Плехановский научный бюллетень*. – 2022. – № 2(22). – С. 118-125.

42. ME Trenkel T. Slow-and controlled-release and Stabilized Fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. – International Fertilizer Industry Association (IFA), 2021.

43. Lian J. et al. Effects of microplastics derived from polymer-coated fertilizer on maize growth, rhizosphere, and soil properties // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – T. 318.

44. Shaviv, A. Advances in controlled-release fertilizers / A. Shaviv // *Advances in Agronomy*. – 2001. – Vol. 71. – P. 1–49. – DOI: 10.1016/S0065-2113(01)71011-5.

45. Biopolymer-based formulations: biomedical and food applications / eds. K. Pal, I. Banerjee, P. Sarkar, D. Kim, W. P. Deng, N. K. Dubey, K. Majumder. – Amsterdam: Elsevier, 2020. – 528 p.

46. Dufresne, A., Thomas, S., Pothan, L. A. Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications. – Berlin: Springer, 2013. – 560 p.

47. Plackett, D., Materials, N., Films, S. Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings. – Munich: Hanser, 2011. – 312 p.

48. Johnson, R. M., Mwaikambo, L. Y., Tucker, N. Biopolymers. – 2003. – Vol. 14.

49. Thomas, S., Ninan, N., Mohan, S., Francis, E. Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites. In: *Blends and IPNs*. – 2012. – URL: <https://doi.org/10.1201/b13117>.

50. Kajiwara, K., Miyamoto, T. Progress in Structural Characterization of Functional Polysaccharides. – New York: Springer, 2005. – 392 p.
51. Kukoyi, A. R. Economic Impacts of Natural Polymers. – Cham: Springer International Publishing, 2015. – P. 339–362.
52. Xie, J., Yang, Y., Gao, B., Wan, Y., Li, Y. C., Cheng, D., et al. Magnetic-sensitive nanoparticle self-assembled superhydrophobic biopolymer-coated slow-release fertilizer: fabrication, enhanced performance, and mechanism // ACS Nano. – 2019. – Vol. 13, No. 3. – P. 3320–3333.
53. Naz, M. Y., Sulaiman, S. A. Testing of starch-based carbohydrate polymer coatings for enhanced urea performance // Journal of Coatings Technology and Research. – 2014. – Vol. 11, No. 5. – P. 747–756.
54. Pérez-García, S., Fernandez-Pérez, M., Villafranca-Sanchez, M., Gonzalez-Pradas, E., Flores-Céspedes, F. Controlled release of ammonium nitrate from ethylcellulose coated formulations // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46, No. 10. – P. 3304–3311.
55. Xie, L., Liu, M., Ni, B., Wang, Y. New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51, No. 10. – P. 3855–3862.
56. Xie, L., Liu, M., Ni, B., Wang, Y. Utilization of wheat straw for the preparation of coated controlled-release fertilizer with the function of water retention // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2012. – Vol. 60, No. 28. – P. 6921–6928.
57. Zhang, S., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. C., Liu, Z. Superhydrophobic controlled-released fertilizer coated with bio-based polymer with organosilicone and nanosilica modifications // Journal of Materials Chemistry A. – 2017.
58. Garrison, T. F., Murawski, A., Quirino, R. L. Bio-based polymers with potential for biodegradability // Polymers (Basel). – 2016. – Vol. 8, No. 7. – P. 1–22. – DOI: 10.3390/polym8070262.
59. Qi, T., Lü, S., Zhang, S. F., Bai, X., Chen, J., Huang, M., et al. Zein coated porous carboxymethyl starch fertilizer for iron promoting and phosphate sustainable release // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 258. – P. 120778.

60. Thomas, S., Durand, D., Chassenieux, C., Jyotishkumar, P. Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks. – Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
61. Mtibe, A., Motloung, M. P., Bandyopadhyay, J., Ray, S. S. Synthetic biopolymers and their composites: advantages and limitations – an overview // Macromolecular Materials and Engineering. – 2021. – Art. 2100130. – P. 1–28.
62. Kliem, S., Kreutzbruck, M., Bonten, C. Review on the biological degradation of polymers in various environments // Materials (Basel). – 2020.
63. Leja, K., Lewandowicz, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review // Polish Journal of Environmental Studies. – 2010. – Vol. 19, No. 2. – P. 255–266.
64. Siracusa, V. Microbial degradation of synthetic biopolymers waste // Polymers (Basel). – 2019. – Vol. 11, No. 6. – Art. 1066.
65. Lenz, R. W. Biodegradable polymers // Advances in Polymer Science. – 1993. – Vol. 107.
66. Rosenkranz, F., Chamy, R., Rosenkranz, F. Biodegradation – Life of Science. – 2013.
67. Azevedo, H. S., Reis, R. L. Understanding enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate. – 2005. – P. 177–202.
68. Siracusa, V. Microbial degradation of synthetic biopolymers waste // Polymers (Basel). – 2019. – Vol. 11, No. 6. – Art. 1066.
69. Kim, M. S., Chang, H., Zheng, L., Yan, Q., Pflieger, B. F., Klier, J., et al. A review of biodegradable plastics: chemistry, applications, properties, and future research needs. – 2022.
70. Dong, L., Changwen, D., Fei, M., Yazhen, S., Ke, W., Jianmin, Z., et al. Interaction between polyacrylate coatings used in controlled-release fertilizers and soils in wheat-rice rotation fields // Agriculture, Ecosystems & Environment. – 2019. – Vol. 286. – February. – P. 1–8.

71. Agarwal, S. Biodegradable polymers: present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2020. – Art. 2000017.
72. Visan, A. I., Popescu-Pelin, G., Socol, G. Degradation behavior of polymers used as coating materials for drug delivery – a basic review // *Polymers (Basel)*. – 2021.
73. Wang, Y., Guo, H., Wang, X., Ma, Z., Li, X., Li, R., et al. Spout fluidized bed assisted preparation of poly(tannic acid)-coated urea fertilizer // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, No. 2. – P. 1127–1133.
74. Majeed, Z., Ramli, N. K., Mansor, N., Man, Z. A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 31, No. 1. – P. 69–95.
75. Vejan, P., Khadiran, T., Abdullah, R., Ahmad, N. Controlled release fertilizer: a review on developments, applications and potential in agriculture // *Journal of Controlled Release*. – 2021. – Vol. 339. – P. 321–334. – DOI: 10.1016/j.jconrel.2021.10.003.
76. Jia, Y., Hu, Z., Ba, Y., Qi, W. Application of biochar-coated urea: controlled loss of fertilizer nitrogen and increased nitrogen use efficiency // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. – 2021. – Vol. 8, No. 1. – Art. 1. – DOI: 10.1186/s40538-020-00205-4.
77. Arnott, J. T., Burdett, A. N. Early growth of planted Western Hemlock in relation to stock type and controlled-release fertilizer application // *Canadian Journal of Research*. – 1988. – Vol. 18. – P. 710–717.
78. Ahmed, S., Stepp, J. R., Kapuscinski, A. R., Méndez, E. Beyond yields: climate change effects on specialty crop quality and agroecological management // *Elementa: Science of the Anthropocene*. – 2016. – Vol. 4. – Art. 000092.
79. Vejan, P., Khadiran, T., Abdullah, R., Ahmad, N. Controlled release fertilizer: a review on developments, applications and potential in agriculture // *Journal of Controlled Release*. – 2021. – Vol. 339. – May. – P. 321–334.
80. Zhao, X., Qi, X., Chen, Q., Ao, X., Guo, Y. Sulfur-modified coated slow-release fertilizer based on castor oil: synthesis and a controlled-release model // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8, No. 49. – P. 18044–18053.

81. Li, Z., Qiu, L., Zhang, T. E. G., Zhang, L., Wang, L., Wu, L., et al. Long-term application of controlled-release potassium chloride increases maize yield by affecting soil bacterial ecology, enzymatic activity and nutrient supply // *Field Crops Research*. – 2023. – Vol. 297.
82. Wang, Y., Guo, H., Wang, X., Ma, Z., Li, X., Li, R., et al. Spout fluidized bed assisted preparation of poly(tannic acid)-coated urea fertilizer // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, No. 2. – P. 1127–1133.
83. Bortoletto-Santos, R., Cavigelli, M. A., Montes, S. E., Schomberg, H. H., Le, A., Thompson, A. I., et al. Oil-based polyurethane-coated urea reduces nitrous oxide emissions in a cornfield in a Maryland loamy sand soil // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 249. – Article 119329.
84. Dong, Z., Qu, N., Jiang, Q., Han, Z., Sun, L., Zhang, T., et al. Preparation and properties of multifunctional eco-friendly slow-release urea fertilizer encapsulated by diatomite filter aid waste-based superabsorbent // *Progress in Organic Coatings*. – 2023. – Vol. 183. – Article 107747.
85. El Bouchtaoui, F., Ablouh, E., Mhada, M., Kassem, I., Hamid, M., Mouhib, S., et al. Methylcellulose/lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers: effect on nutrients management and wheat growth // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – Vol. 221. – P. 398–415. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.194.
86. Sarkar, A., Biswas, D. R., Datta, S. C., Roy, T., Moharana, P. C., Biswas, S. S., et al. Polymer coated novel controlled release rock phosphate formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an inceptisol // *Soil and Tillage Research*. – 2018. – Vol. 180. – P. 48–62.
87. Jungsinyatam, P., Suwanakood, P., Saengsuwan, S. Multicomponent biodegradable hydrogels based on natural biopolymers as environmentally coating membrane for slow-release fertilizers: effect of crosslinker type // *Science of the Total Environment*. – 2022. – Vol. 843. – Article 157050. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157050.

88. Fernández-Escobar, R., Benlloch, M., Herrera, E., García-Novelo, J. M. Effect of traditional and slow-release N fertilizers on growth of olive nursery plants and N losses by leaching // *Scientia Horticulturae*. – 2004. – Vol. 101, No. 1–2. – P. 39–49.
89. Eddarai, E. M., El Mouzahim, M., Ragaoui, B., El Addaoui, S., Boussen, R., Warad, I., et al. Chitosan/Kaolinite clay biocomposite as a sustainable and environmentally eco-friendly coating material for slow release NPK fertilizers: effect on soil nutrients and tomato growth // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 242. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125019.
90. Geng, J., Ma, Q., Zhang, M., Li, C., Liu, Z., Lyu, X., et al. Synchronized relationships between nitrogen release of controlled release nitrogen fertilizers and nitrogen requirements of cotton // *Field Crops Research*. – 2015. – Vol. 184. – P. 9–16.
91. Geng, J., Sun, Y., Zhang, M., Li, C., Yang, Y., Liu, Z. Long-term effects of controlled release urea application on crop yields and soil fertility under rice-oilseed rape rotation system // *Field Crops Research*. – 2015. – Vol. 184. – P. 65–73.
92. Zheng, W., Sui, C., Liu, Z., Geng, J., Tian, X. Long-term effects of controlled-release urea on crop yields and soil fertility under wheat-corn double cropping systems // *Agronomy Journal*. – 2016.
93. Lyu, Y., et al. Impact of fertilization schemes with different ratios of urea to controlled release nitrogen fertilizer on environmental sustainability, nitrogen use efficiency and economic benefit of rice production: A study case from Southwest China // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 293. – Article 126198.
94. Kandulu, J., Thorburn, P., Biggs, J., Verburg, K. Estimating economic impacts of controlled release fertilisers in sugarcane systems: an economic risk case study analysis // *Proceedings of the 39th Conference of the Australian Society of Sugar Cane Technologists*. – 2017. – P. 251–262.
95. Firmanda, A., Fahma, F., Syamsu, K., Suryanegara, L., Wood, K. Controlled/slow-release fertilizer based on cellulose composite and its impact on sustainable agriculture: review // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2022. – Vol. 16. – P. 1909–1930.

96. Chemanalyst. Cellulose Ether Market [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/cellulose-ether-market-740> (дата обращения: 07.06.2024);
97. Eastman Chemical Products. – 309 изд. – Kingsport: Eastman Kodak Co., 1990.
98. Merson, R. L. Polymer Science Technology / R. L. Merson // In: C. J. Malm, G. D. Hiatt (eds.) High Polymers. – 2nd ed. – Vol. 5. – New York: John Wiley & Sons, 1980. – No. 13. – P. 405.
99. Saunders, K. J. Organic Polymer Chemistry / K. J. Saunders. – 1-е изд. – London : Chapman and Hall, 1973. – 265 с.;
100. Исследование физико-механических свойств композиционных материалов с полимерной фазой диацетата целлюлозы и древесной мукой / П. С. Захаров, К. А. Усова, А. Е. Шкуро, В. В. Илюшин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 1. – С. 99-105;
101. Chemical Economics Handbook. – Menlo Park: SRI International, 2001;
102. Nishimura, H., Sarko, A. Mercerization of cellulose. IV. Mechanism of mercerization and crystallite sizes // Journal of Applied Polymer Science. – 1987. – Vol. 33. – P. 867–874.
103. Chemical and Physical Properties of Hercules® Ethylcellulose. – Wilmington, Del.: Hercules Inc., 1982. – 34 p.
104. Tough Ethocel® Ethyl Cellulose Resin. – Midland, Mich.: The Dow Chemical Company, 1974. – 45 p.
105. Sikkema, D. J., Janssen, H. Carboxymethyl cellulose with xanthan gum like rheology // Macromolecules. – 1989. – P. 364–366.
106. Наполнители для полимерных композиционных материалов / А. К. Мазитова, И. И. Зарипов, Г. К. Аминова [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2022. – Т. 14, № 4. – С. 294-299.
107. Шварц О. Переработка пластмасс / О. Шварц – ЦОП Профессия, 2008 – 320 с.

108. Барштейн Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн – Букинист, 1982. – 200с.
109. Шкаева, И. Е., Солнцева, С. А., Никулина, О. С., Николаев, А. И., Дулов, С. А., Земляной, А. В. Токсичность и опасность фталатов // Токсикологический вестник. – 2019. – № 6 (159). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/toksichnost-i-opasnost-ftalatov-analiz-literaturnyh-svedeniy> (дата обращения: 24.03.2025).
110. Исследование физико-механических свойств композитов на основе ди-ацетата целлюлозы и шлифовальной пыли березовой фанеры / П. С. Захаров, К. А. Усова, А. Е. Шкуро, А. В. Артемов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 3. – С. 68-74.
111. Исследование свойств композитов на основе ацетата целлюлозы, полиакрилата натрия и измельченных стеблей подсолнечника / К. А. Усова, А. Е. Шкуро, П. С. Захаров, В. В. Глухих // Системы. Методы. Технологии. – 2025. – № 1(65). – С. 167-172.
112. Grabowska-Polanowska, B., Garbowski, T., Bar-Michalczyk, D. The benefits of synthetic or natural hydrogels application in agriculture: an overview article // Journal of Water and Land Development. – 2021. – No. 51. – P. 208–224.
113. Fengu, W., Manjusri, M., Amar, K. N. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging // Progress in Polymer Science. – 2021. – Vol. 117. – Article 101395.
114. Оценка эффективности применения триацетина в качестве пластификатора для ацетата целлюлозы / А. С. Винокурова, П. С. Захаров, П. С. Кривоногов, А. Е. Шкуро // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : материалы XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 04–15 апреля 2022 года. – Екатеринбург: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет", 2022. – С. 541-544.
115. Усова, К. А. Исследование влияния содержания триацетина и триэтилцитрата на показатель текучести расплава пластифицированного ацетата цел-

люлозы / К. А. Усова, А. Е. Шкуро // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : Материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 01–14 апреля 2024 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2024. – С. 640-643.

116. 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.

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

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

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

120. Исследование физико-механических свойств композитов с полимерной фазой ацетата целлюлозы, сеном луговых трав и полиакрилатом натрия / М. Я. Данчук, А. Е. Шкуро, П. С. Захаров, В. В. Глухих // Системы. Методы. Технологии. – 2024. – № 3(63). – С. 167-172. – DOI 10.18324/2077-5415-2024-3-167-172.

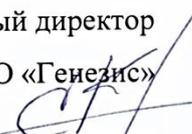
121. Влияние содержания карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы на свойства композиционных материалов / Ш. Р. Мамадгулова, А. Е. Шкуро, П. С. Захаров, В. В. Глухих // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические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

Екатеринбург: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный лесотехнический университет", 2023. – С. 492-497.

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

123. Получение биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, К. А. Усова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2023. – № 4(394). – С. 155-168. – DOI 10.37482/0536-1036-2023-4-155-168.

124. Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе этилцеллюлозы и древесной муки / Д. Д. Чирков, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Е. И. Власова // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 11. – С. 122-127. – doi:10.55421/1998-7072\_2022\_25\_11\_122.

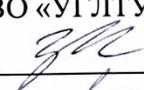
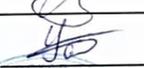
Генеральный директор  
 ООО «Генезис»  
 Калинин В. Е.   
 «04» февраля 2025

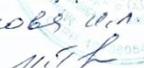
**АКТ О ПРИНЯТИИ К ВНЕДРЕНИЮ**  
 технологического процесса получения и рецептуры биоразлагаемой тары из композитов на основе ацетата целлюлозы с водоудерживающими свойствами и эффектом подкормки

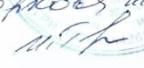
«08» апреля 2025 г. комиссия в составе представителей ООО «Генезис» генерального директора В.Е. Калинина и инженера И. И. Иванова составили настоящий акт о том, что технологический процесс получения и рецептуры биоразлагаемой тары из композитов на основе ацетата целлюлозы, разработанные научной группой в составе представителей ФГБОУ ВО «УГЛТУ» – профессора кафедры ТЦБПиПП Шкуро А. Е., аспирантов Захарова П. С. и Усовой К. А., приняты к внедрению на ООО «Генезис».

Представители  
 ООО «Генезис»  
 В. Е. Калинин  
 И. И. Иванов



Представители  
 ФГБОУ ВО «УГЛТУ»  
 Захаров П. С.   
 Шкуро А. Е.   
 Усова К. А. 

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**  
 Захаров П. С.  
 Ведущий специалист по кадрам  
 Кадрово-правового управления  
 Тешорков М. П. 

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**  
 Шкуро А. Е.  
 Ведущий специалист по кадрам  
 Кадрово-правового управления  
 Тешорков М. П. 

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**  
 Усовой К. А.  
 Ведущий специалист по кадрам  
 Кадрово-правового управления  
 Тешорков М. П. 

Договор → №17890ГУ/2022 от 20.05.2022  
Вн. код 0074461 заявка (У-80537)

УМНИК-21 (в)

24 мес.

500 000 руб.

Разработка удобряющей биоразлагаемой тары с водоудерживающими свойствами



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11)

**226 588**<sup>(13)</sup> **U1**

(51) МПК  
A01G 9/029 (2018.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
A01G 9/0291 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024108887, 03.04.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.04.2024

Дата регистрации:  
11.06.2024

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 03.04.2024

(45) Опубликовано: 11.06.2024 Бюл. № 17

Адрес для переписки:  
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт,  
37, ФГБОУ ВО "УрГЛТУ", патентный отдел,  
Глазырин Владимир Викторович

(72) Автор(ы):  
Шкуро Алексей Евгеньевич (RU),  
Захаров 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: RU 84180 U1, 10.07.2009. RU 2486748  
C1, 10.07.2013. RU 134743 U1, 27.11.2013. RU  
2474107 C1, 10.02.2013. US 2008/0222951 A1,  
18.09.2008. DE 102007013662 A1, 27.03.2008.

(54) Горшочек для выращивания рассады

(57) Реферат:

Полезная модель относится к сельскому хозяйству, в частности к производству горшочков для выращивания рассады растений. Горшочек для выращивания рассады выполнен в виде полой ячейки с открытой горловиной и содержащий боковые стенки и дно, отличающийся тем, что ячейка выполнена из материала в виде

монолитной структуры, которая состоит из: древесной муки - 25%, NPK удобрение - 17,5%, полиакрилата натрия - 17,5%, ацетат целлюлозы - 40%, причем твердость по Шору стенок горшочка составляет 81(шкала D), а их плотность - 1380 кг/м<sup>3</sup>. 1 ил.

RU 226588 U1

RU 226588 U1