



ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОИЗВОДСТВО
ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Научная статья

УДК 006.82

DOI: 10.37482/0536-1036-2023-4-155-168

Получение биокмпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования

А.Е. Шкуро[✉], канд. техн. наук, доц.; *ResearcherID*: [A-2772-2014](https://orcid.org/0000-0002-0469-2601),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0469-2601>

В.В. Глухих, д-р техн. наук, проф.; *ResearcherID*: [A-2418-2014](https://orcid.org/0000-0001-6120-1867),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6120-1867>

К.А. Усова, инж.-исследователь; *ResearcherID*: [GOJ-9248-2022](https://orcid.org/0000-0002-6237-955X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6237-955X>

Д.Д. Чирков, инж.-исследователь; *ResearcherID*: [GOJ-9173-2022](https://orcid.org/0000-0002-8027-1753),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8027-1753>

П.С. Захаров, аспирант; *ResearcherID*: [GOJ-9111-2022](https://orcid.org/0000-0003-4016-2269),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4016-2269>

А.В. Вураско, д-р техн. наук, проф.; *ResearcherID*: [AAC-5594-2021](https://orcid.org/0000-0002-9471-085X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9471-085X>

Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия, 620100; shkuroae@m.usfeu.ru[✉], gluhihvv@m.usfeu.ru, usovaka@m.usfeu.ru, chirkovdd@m.usfeu.ru, zaharovps@m.usfeu.ru, vurasko2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.08.22 / Одобрена после рецензирования 02.11.22 / Принята к печати 05.11.22

Аннотация. С ростом цен на синтетические термопластичные полимеры, получаемые из нефтяного и газового сырья, ожидается увеличение объемов практического применения древесно-полимерных композитов природных возобновляемых полимеров и их производных (биокмпозитов). Необходимость замены в композиционных материалах таких синтетических полимеров, как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и других, связана и с их экологической опасностью в связи с низкой степенью разложения в природных средах (грунте, воде, воздухе). Дополнительной проблемой для производителей древесно-полимерных композитов являются требования законодательных актов организации самостоятельного обезвреживания всех отходов производства. Одними из перспективных материалов для практического применения в производстве древесно-полимерных композитов являются связующие на основе пластифицированных ацетатов целлюлозы. Отечественными и зарубежными учеными изучено влияние степени ацетилирования ацетатов целлюлозы на свойства полимерных материалов без лигноцеллюлозных наполнителей. Нет сведений об использовании для получения древесно-полимерных композитов отходов ацетатов целлюлозы. В данной статье представлены результаты исследования по получению горячим прессованием

биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы различной степени ацетилирования и наполнителями: древесной мукой и отходами ацетатной фотопленки. Разработаны адекватные для доверительной вероятности более 0,9 экспериментально-статистические зависимости влияния степени ацетилирования ацетатов целлюлозы и содержания наполнителей в биокомпозитах на их свойства: разложение в активированном грунте, водопоглощение, прочность при изгибе, твердость по Бригеллю и др. По некоторым показателям полученные биокомпозиты не уступают эталонному древесно-полимерному композиту с фазой полиэтилена высокой плотности с содержанием древесной муки 50 %. Выведенные зависимости позволяют прогнозировать изменения свойств биокомпозитов при разных степенях ацетилирования пластифицированного ацетата целлюлозы и содержания в них наполнителя, а также решать задачи по выбору оптимального химического состава древесно-полимерного композита для изготовления методом горячего прессования конкретного изделия.

Ключевые слова: композиты, биокомпозиты, ацетаты целлюлозы, древесная мука, отходы ацетатной пленки, свойства биокомпозитов, экспериментально-статистические модели свойств

Благодарности: Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

Для цитирования: Шкуро А.Е., Глухих В.В., Усова К.А., Чирков Д.Д., Захаров П.С., Вураско А.В. Получение биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 4. С. 155–168. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-4-155-168>

Original article

Deriving Biocomposites of Polymer Phase Plasticised Cellulose Acetates with Varying Degrees of Acetylation

Aleksey E. Shkuro[✉], Candidate of Engineering., Assoc. Prof.;

ResearcherID: [A-2772-2014](https://orcid.org/0000-0002-0469-2601), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0469-2601>

Victor V. Glukhikh, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [A-2418-2014](https://orcid.org/0000-0001-6120-1867),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6120-1867>

Kristina A. Usova, Research Engineer; ResearcherID: [GOJ-9248-2022](https://orcid.org/0000-0002-6237-955X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6237-955X>

Denis D. Chirkov, Research Engineer; ResearcherID: [GOJ-9173-2022](https://orcid.org/0000-0002-8027-1753),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8027-1753>

Pavel S. Zakharov, Postgraduate Student; ResearcherID: [GOJ-9111-2022](https://orcid.org/0000-0003-4016-2269),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4016-2269>

Alesya V. Vurasko, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [AAC-5594-2021](https://orcid.org/0000-0002-9471-085X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9471-085X>

Urals State Forest Engineering University, ul. Sibirsky Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; shkuroae@m.usfeu.ru[✉], gluhihvv@m.usfeu.ru, usovaka@m.usfeu.ru, chirkovdd@m.usfeu.ru, zaharovps@m.usfeu.ru, vurasko2010@yandex.ru

Received on August 23, 2022 / Approved after reviewing on November 02, 2022 / Accepted on November 05, 2022



Abstract. It is anticipated that the creation of wood-polymer composites (WPC) made of naturally renewable polymers and their derivatives (biocomposites) would have a significant practical use due to the rise in prices for synthetic thermoplastic polymers derived from oil and gas. Furthermore, the necessity to replace synthetic polymers such as polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, and others as components of composite materials is also associated with environmental hazards caused by their low degradation rate in the natural media (soil, water, and air). A further problem for manufacturers of WPC is the legislative requirement for autonomous neutralisation of production waste. One of the potential materials for practical application in the production of WPC are binders based on plasticised cellulose acetates. Russian and foreign scientists have studied the influence of the degree of acetylation of cellulose acetate on the properties of polymeric materials that do not contain lignocellulose fillers. There is no information found concerning the secondary use of cellulose acetate waste for the production of WPC. This article presents the results of an investigation into the hot pressing of biocomposites with a polymer phase of plasticised cellulose acetates of varying degrees of acetylation and fillers: wood flour and waste acetate photographic film. An experimental and statistical dependence of the effect of the degree of acetylation of cellulose acetate and filler content in the biocomposite on its properties was developed, sufficient to exceed a confidence level of 0.9. The experimental specifications included decomposition in activated soil, water absorption, bending strength, Brinell hardness, etc. Some test results showed that the derived biocomposites have the same level of properties as the reference WPC, which consists of a high-density polyethylene phase with a wood flour content of 50 %. The derived dependencies allow us to predict changes in the properties of biocomposites at different degrees of acetylation of plasticised cellulose acetate and filler content. Moreover, they solve the problem of choosing the optimal chemical combination for WPC for manufacturing a specific product by hot pressing.

Keywords: composites, cellulose acetates, wood flour, acetate film waste, properties, experimental-statistical models of properties

Acknowledgments: the authors are grateful to the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for financial support in the framework of the scientific project FEUG-2020-0013.

For citation: Shkuro A.E., Glukhikh V.V., Usova K.A., Chirkov D.D., Zakharov P.S., Vurasko A.V. Deriving Biocomposites of Polymer Phase Plasticised Cellulose Acetates with Varying Degrees of Acetylation. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2023, no. 4, pp. 155–168. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-4-155-168>

Введение

Прогнозируют [7, 11, 12, 14, 15, 17, 19], исходя из анализа экономической и экологической ситуации, рост производства изделий из композиционных материалов с полимерными связующими, полученными на основе природных термопластичных полимеров и их производных (биокомпозитов), для применения в медицине, при водоочистке, в теплоэнергетике, для упаковки, в аэрокосмической промышленности, для автомобильных конструкционных деталей, строительных материалов и мебели.

В зависимости от области использования биокомпозитов существуют противоположные требования к скорости их разложения под воздействием окружающей среды. Так, например, для применения в строительстве материалы и изделия, непосредственно контактирующие с грунтом, водой, микроорганизмами, солнечным светом, должны иметь минимальную скорость

разложения. Для материалов и изделий, применяемых в качестве одноразовой упаковки, требуются необходимый потенциал разложения и заданная скорость разложения в грунте, воде, компостной среде. В связи с ужесточением в России и ряде стран законодательства в области экологической безопасности отходов производства и потребления продукции возникает спрос на изделия из полимерных композиционных материалов с конкретными скоростью разложения в различных средах и показателями физико-механических свойств.

В настоящее время в больших объемах производят различную продукцию с использованием термопластичных производных целлюлозы, в том числе ацетатов целлюлозы (АЦ). АЦ применяют как основные компоненты материалов для изготовления фильтров, мембран, пленок, текстиля, пластика.

Установлено влияние степени ацетилирования АЦ на их физико-механические свойства и способность к биоразложению [4, 7, 13, 19, 21]. Замена гидроксильных групп целлюлозы на ацетильные изменяет термические, химические, физические и механические характеристики полимера, его способность к разложению [1, 13–16, 20]. Известно, что целлюлоза нерастворима в большинстве традиционных растворителей [9]. Диацетат целлюлозы растворим в ацетоне или тетрагидрофуране, а триацетат целлюлозы – в дихлорметане и других хлорсодержащих растворителях [8].

Согласно [10], физико-механические свойства целлюлозы и ее производных во многом зависят от их молекулярной, надмолекулярной и морфологической структуры. Перспективным методом изучения морфологии производных целлюлозы является сканирующая электронная микроскопия. Так, с ее помощью установили [5], что снижение степени ацетилирования АЦ приводит к росту количества фибрилл в структуре материала. Образцы с более низкими степенями ацетилирования имеют структуру, похожую на структуру целлюлозы. Образцы АЦ с более высокими степенями ацетилирования характеризуются меньшим фибриллированием поверхности с тенденцией к образованию поверхностей губчатого типа. Авторы также отмечают, что степень кристалличности АЦ снижается пропорционально росту степени ацетилирования.

В работах [18, 21] представлены результаты исследования разных свойств пластифицированных АЦ и условий их разложения в различных средах и по различным методикам, что затрудняет сравнение полученных данных. В [13] предложен механизм биодegradации АЦ с разными степенями ацетилирования. Авторы отмечают, что разложение (деполимеризация) АЦ грибами возможно только при достижении определенной степени ацетилирования (не более 2,0), снижающейся под действием эстераз, группы ферментов, катализирующих гидролитическое расщепление сложных эфиров. При этом для АЦ со степенью ацетилирования выше 2,5 действие эстераз оказывается заблокировано стерическими преградами, образованными ацетильными группами. Таким образом, АЦ с высокими степенями ацетилирования оказываются защищены от биоразложения на уровне синтетических термоластичных полимеров.

В обзоре [9] приведены результаты работ по изучению влияния степени ацетилирования на способность АЦ к биодegradации под воздействием

микроорганизмов. Отмечены различные характер и степень биоразложения АЦ в грунте в зависимости от видов микроорганизмов и других параметров грунта. Авторы [21] считают, что при изучении биоразложения материалов в грунте по потере массы происходит оценка их разложения не только под действием микроорганизмов, но и других процессов, связанных с условиями окружающей среды. Поэтому по данной методике оценивают общую деградацию материалов. В работе [6] сказано о важной роли относительной влажности, температуры, содержания и диффузии пластификатора в воду на процессы разложения пластифицированных АЦ.

Получение АЦ и влияние степени их ацетилирования на свойства композиционных материалов с учетом их полимерной фазы и входящих в состав лигноцеллюлозных наполнителей изучены мало. В ранее выполненных исследованиях рассмотрены свойства различных композиционных материалов только на основе диацетатов и триацетатов целлюлозы с неопределенной степенью ацетилирования [1–3].

В число актуальных современных задач включают обезвреживание промышленных отходов, вышедших из потребления продуктов, содержащих АЦ. Одним из наиболее распространенных видов таких отходов являются ацетатные пленки (ОАП).

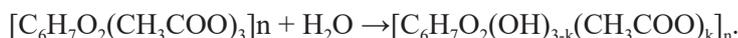
Цель работы – получение методом горячего прессования биокomпозитов с полимерной фазой в виде пластифицированных АЦ и наполнителями (древесной мукой (ДМ), ОАП), а также определение закономерностей влияния химического строения и компонентного состава биокomпозитов на их способность к разложению в активированном грунте и физико-химические свойства. В задачи исследования входило выведение и анализ экспериментально-статистических зависимостей для свойств компонентов полученных биокomпозитов и оценка их потенциала для практического применения.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования стали биокomпозиты в форме дисков толщиной 5 мм и диаметром 90 мм, полученные в лабораторных условиях горячим прессованием в пресс-форме при температуре плит пресса 180 °С и выдержке при максимальном давлении 10 МПа в течении 15 мин с последующим охлаждением до температуры 60 °С. Дополнительными объектами были листы, сформированные из механической смеси компонентов биокomпозитов на лабораторных вальцах при температуре вальцевания 150–160 °С, а также вырезанные из полученных дисков образцы биокomпозитов с требуемыми размерами.

В качестве исходного сырья для биокomпозитов использовали: АЦ со степенью ацетилирования 2,41, произведенный ОАО «Ацетат Химволокно» по требованиям ТУ 6-05-943–75; триацетат глицерина (триацетин); дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат); трибутилфосфат; стеарат кальция; ДМ хвойных пород древесины марки 180, произведенную ООО «Юнайт» по требованиям ГОСТ 16361–87; ОАП, предоставленные Союзом отходообрабатывающих предприятий Уральского федерального округа. Отходы пленки измельчали с помощью высокоскоростной лабораторной мельницы до диаметра частиц не более 0,7 мм.

Образцы АЦ с различной степенью ацетилирования (k) получены щелочным гидролизом триацетата целлюлозы:



Реакцию гидролиза проводили следующим образом. К 15 г измельченного АЦ добавляли 300 мл воды и 315 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия при температуре $20 \pm 0,5$ °С при постоянном перемешивании. Для дальнейшего исследования отбирали пробы через 1, 3, 5 и 10 мин. Изменение химического состава образцов АЦ в процессе щелочного гидролиза подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Для полученных композитов определяли твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, пластичность по ГОСТ 4670–67, прочность при изгибе по ГОСТ 17036–71 и водопоглощение по ГОСТ 19592.

Для изучения способности композитов к биоразложению был использован активированный грунт, полученный по следующей рецептуре: 89 об. % садового грунта (ГОСТ Р 53381–2009), 1 об. % микробиологического препарата «Тамир» (ТУ 9291-002-70213832–2007) и 10 об. % дистиллированной воды. В составе препарата «Тамир» присутствуют бактерии *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*, *Saccaromyces cerevisiae*, сапрофитные микроорганизмы, ферменты и биологически активные вещества, способствующие разложению органических соединений. Степень разложения образцов оценивали по величине потери массы после экспонирования в активированном грунте. Предварительно взвешенные образцы биокомпозитов в виде пластин размером 15×10 мм помещали в емкость с активированным грунтом на глубину 2–3 см в горизонтальном положении. После окончания срока экспонирования образцы извлекали из грунта, очищали этиловым спиртом и сушили в течение суток при температуре 105 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

Для проведения экспериментов необходимо было подобрать универсальный состав пластификаторов, способный обеспечивать достаточную текучесть смеси АЦ с пластификаторами для соединения пластифицированных АЦ с наполнителями биокомпозитов при использовании метода вальцевания. Критерием выбора состава смеси пластификаторов стал показатель текучести расплава (ПТР) пластифицированных АЦ не ниже 0,05 г/мин при нагрузке 5 кгс и температуре 190 °С.

В результате определения ПТР пластифицированных АЦ для дальнейших экспериментов было выбрано следующее постоянное соотношение компонентов полимерного связующего биокомпозитов: 62 мас. ч. АЦ, 30 мас. ч. триацетина, 8 мас. ч. трибутилфосфата. В табл. 1 приведены результаты определения ПТР пластифицированных АЦ с данным массовым соотношением АЦ и пластификаторов.

Для оценки влияния степени ацетилирования целлюлозы на свойства биокомпозита на основе пластифицированного АЦ и ДМ был выполнен эксперимент, в котором для каждой из степеней ацетилирования: 2,41; 2,29; 2,19; 2,07; 1,81 – количество ДМ брали 0; 11,1; 42,9 и 100,0 мас. ч. В этом эксперименте варьировали долю ДМ в составе композита в диапазоне 0–50 %.

Таблица 1

**Показатель текучести расплава образцов пластифицированных АЦ
с различными степенями ацетилирования**

**Fluidity indicator of melting samples of plasticised cellulose acetates
with different degrees of acetylation**

Входной фактор	Числовое значение фактора				
Степень ацетилирования	2,41	2,29	2,19	2,07	1,81
ПТР, г/ мин	32,9	8,9	3,4	2,1	0,7

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

По данным регрессионного анализа для максимального значения доверительной вероятности (но не менее 0,9) были установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости влияния степени ацетилирования АЦ и содержания ДМ на 100 мас. ч. пластифицированного АЦ (Z_1 , мас. ч.) в полученных образцах биокompозитов на их свойства с коэффициентом множественной корреляции R :

плотность, кг/м³:

$$1206 + 0,2636k \cdot Z_1 \quad (R = 0,45);$$

твердость по Бринеллю, МПа:

$$23,9k + 0,619Z_1 \quad (R = 0,92);$$

пластичность, %:

$$40,9k - 0,391Z_1 - 12,6k^2 + 0,00293Z_1^2 \quad (R = 0,89);$$

модуль упругости при сжатии, МПа:

$$226,8k + 8,386Z_1 \quad (R = 0,91);$$

ударная вязкость, кДж/м²:

$$15,5k - 0,1093Z_1 - 3,7k^2 \quad (R = 0,88);$$

прочность при изгибе, МПа:

$$25,8k - 0,0961Z_1 \quad (R = 0,92);$$

водопоглощение за сутки, мас. %:

$$109,5 - 100,1k + 0,5269Z_1 - 0,215k \cdot Z_1 + 23,2k^2 \quad (R = 0,85);$$

водопоглощение за 30 сут., мас. %:

$$24,4 - 8,9k + 0,177Z_1 \quad (R = 0,94);$$

потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 90 сут., %:

$$23,0 - 6,7k - 0,062k \cdot Z_1 + 0,00133Z_1^2 \quad (R = 0,55);$$

потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 120 сут., %:

$$26,1 - 7,4k - 0,074k \cdot Z_1 + 0,0016Z_1^2 \quad (R = 0,58).$$

Изменение величин исследованных входных факторов (степени ацетилирования АЦ и содержания в биокompозитах ДМ) отражается на всех свойствах полученных композитов.

Плотность биокompозитов возрастает пропорционально увеличению значений обоих входных факторов.

На степень разложения полученных биокomпозитов в активированном грунте наибольшее влияние оказывает изменение степени ацетилирования АЦ. Ее повышение приводит к уменьшению степени разложения биокomпозитов (рис. 1). Влияние на это свойство содержания в полученных биокomпозитах ДМ имеет экстремальный характер: при невысоких степенях наполнения способность материала к биоразложению в грунте снижается, достигая минимума при содержании ДМ порядка 50 мас. ч.; при дальнейшем увеличении количества ДМ способность материала к разложению в активированном грунте возрастает.

Повышение степени ацетилирования АЦ уменьшает также водопоглощение полученных биокomпозитов (рис. 2), но существенно увеличивает их модуль упругости при сжатии и прочность при изгибе (рис. 3).

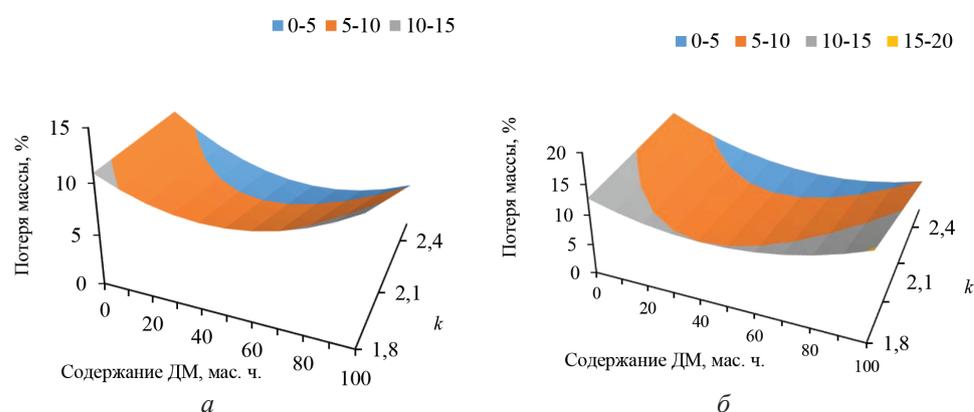


Рис. 1. Зависимость разложения биокomпозитов от содержания в них древесной муки и степени ацетилирования АЦ при выдержке в активированном грунте: *a* – 90 сут.; *б* – 120 сут.

Fig. 1. Dependence of degradation of biocomposites on the content of wood flour and the degree of acetylation of cellulose acetates when held in activated soil: *a* – for 90 days; *б* – for 120 days

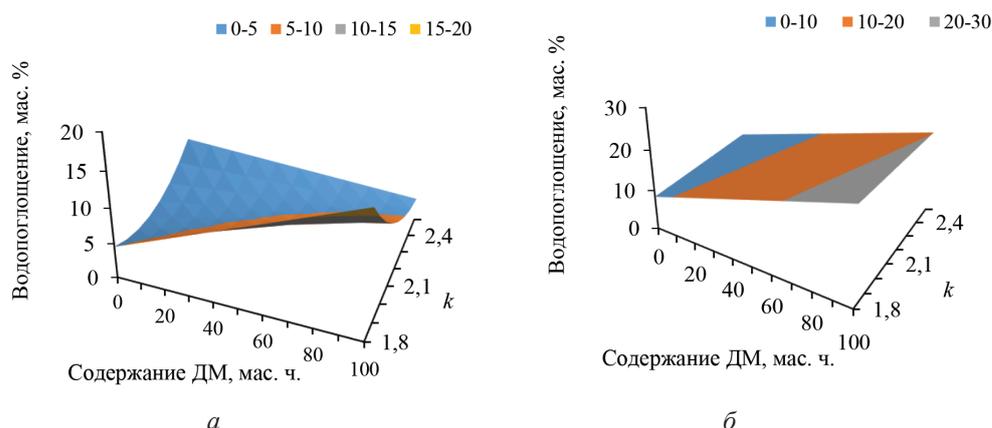


Рис. 2. Зависимость водопоглощения биокomпозитов от содержания в них древесной муки и степени ацетилирования АЦ: *a* – за 1 сут.; *б* – за 30 сут.

Fig. 2. Dependence of water absorption of biocomposites on the content of wood flour and the degree of acetylation of cellulose acetates: *a* – for 1 day; *б* – for 30 days

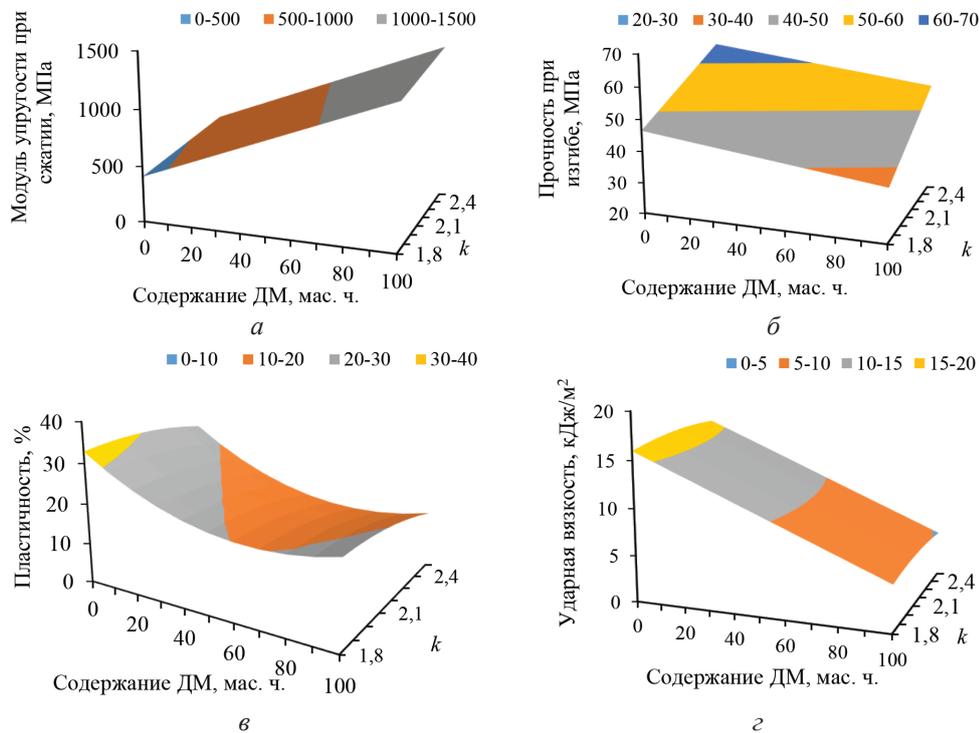


Рис. 3. Зависимость показателей свойств биокomпозитов от содержания в них ДМ и степени ацетилирования АЦ: *a* – модуль упругости при сжатии; *б* – прочность при изгибе; *в* – пластичность; *з* – ударная вязкость

Fig. 3. Dependence of the properties of biocomposites on the content of wood flour in them and the degree of cellulose acetates acetylation: *a* – modulus of elasticity at compression; *б* – flexural rigidity; *в* – ductility; *з* – impact strength

Рост показателей физико-механических свойств биокomпозитов при этом обусловлен снижением интенсивности образования водородных связей между макромолекулами АЦ в образцах с более высокими степенями ацетилирования, что, в свою очередь, позволяет получать биокomпозиты с более равномерным распределением наполнителя в полимерной фазе АЦ. Увеличение содержания в композиции ДМ повышает модуль упругости при сжатии, но уменьшает прочность при изгибе, пластичность и ударную вязкость биокomпозита (рис. 4).

По показателям ударной вязкости и прочности при изгибе полученные биокomпозиты во всем исследованном диапазоне степени ацетилирования пластифицированного АЦ и содержания ДМ существенно превосходят эталонный древесно-полимерный композит с фазой полиэтилена высокой плотности с содержанием древесной муки 50 %, у которого значения этих показателей соответственно равны 3,5 кДж/м² и 40,3 МПа.

Для изучения возможности совместного использования ДМ и ОАП в качестве наполнителей для пластифицированного триацетата целлюлозы ($k = 2,41$) были получены горячим прессованием образцы биокomпозитов в форме дисков, рецептуры представлены в табл. 2. При приготовлении смеси всех компонентов биокomпозитов вальцеванием массовое соотношение между триацетатом целлюлозы и пластификаторами (триацетином и трибутилфосфатом)

не меняли – 667 : 266 : 67 мас. ч. Содержание в композите ДМ варьировали от 0,9 до 29,1 %, ОАП – от 0,9 до 29,1 %, а содержание лубриканта (стеарата кальция) было постоянным – 1,5 %.

Таблица 2

Состав полученных образцов биокompозитов
The composition of the obtained samples of biocomposites

Компонент	Содержание компонента, мас. ч.									
	ДМ	21,9	51,5	36,5	1,0	53,5	27,6	21,9	7,3	18,2
ОАП	21,9	51,5	7,3	5,3	27,6	53,5	21,9	36,5	1,1	18,2

Примечание: Содержание пластифицированного АЦ для всех случаев было равно 100 мас. ч.

По данным регрессионного анализа для максимального значения доверительной вероятности (но не менее 0,9) установлены следующие адекватные экспериментально-статистические зависимости свойств биокompозитов от содержания в них (по отношению к содержанию пластифицированного триацетата целлюлозы) ДМ (Z_1) и ОАП (Z_2) со значениями коэффициента множественной корреляции R :

плотность, кг/м³:

$$1194 - 1,661Z_2 + 0,09659Z_1 \cdot Z_2 - 0588 Z_1^2 (R = 0,86);$$

твёрдость по Бринеллю, МПа:

$$53,6 + 0,018Z_1 \cdot Z_2 (R = 0,69);$$

пластичность, %:

$$30,8 - 0,01344Z_1 \cdot Z_2 + 0,01507Z_1^2 (R = 0,93);$$

прочность при изгибе, МПа:

$$49,6 + 0,3043Z_1 \cdot Z_2 - 0,02138Z_1^2 - 0,01656Z_2^2 (R = 0,93);$$

водопоглощение за сутки, мас. %:

$$1,6 - 0,00619Z_1 \cdot Z_2 + 0,00507Z_1^2 + 0,00252 Z_2^2 (R = 0,95);$$

водопоглощение за 30 сут., мас. %:

$$4,4 + 0,231Z_1 - 0,01171Z_1 \cdot Z_2 + 0,006093 Z_1^2 + 0,004381Z_2^2 (R = 0,99);$$

потеря массы при выдержке в активированном грунте в течение 90 сут., %:

$$5,6 + 0,003114Z_1^2 (R = 0,90).$$

Из данных зависимостей следует, что присутствие в составе биокompозита ОАП статистически значимо влияет на перечисленные свойства биокompозитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы в исследованном диапазоне изменений содержаний в них наполнителей.

На степень разложения биокompозитов при их выдержке в активированном грунте в течение 90 сут. воздействует только содержание ДМ в отличие от композитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы, наполненных ДМ (рис. 1). Оценивая способности к разложению биокompозитов в активированном грунте, следует отметить, что степень разложения композитов, наполненных смесью ДМ с ОАП, растёт с увеличением содержания ДМ и существенно больше по сравнению с биокompозитами, наполненными только ДМ (рис. 4).

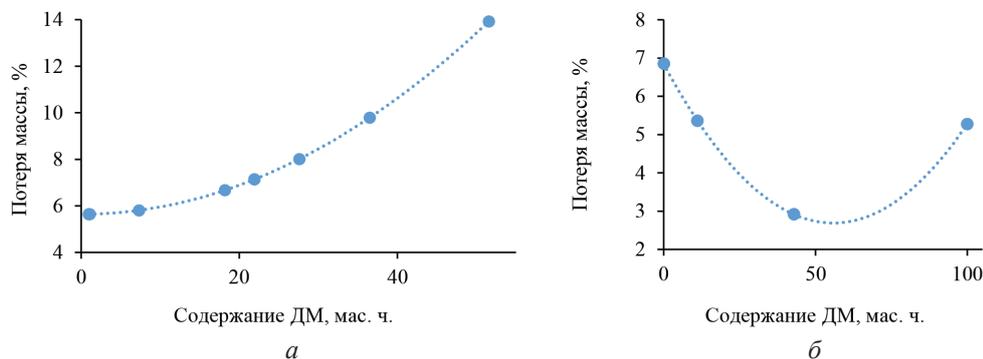


Рис. 4. Зависимость разложение биокompозитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы при выдержке в активированном грунте в течение 90 сут. от содержания ДМ: *a* – композит, наполненный смесью ДМ и ОАП; *б* – композит, наполненный ДМ

Fig. 4. Dependence of the decomposition of biocomposites with a polymeric phase of plasticised cellulose triacetate upon exposure in activated soil for 90 days on the content of wood flour in them: *a* – composite with a mixture of wood flour and acetate films; *б* – composite with wood flour

На водопоглощение и пластичность биокompозитов оказывает влияние доля обоих компонентов наполнителя относительно полимерной фазы пластифицированного АЦ (рис. 5). При минимальном содержании в смеси наполнителей ДМ происходит рост водопоглощения и пластичности композитов с увеличением в них доли ОАП, а при максимальном (≈ 50 мас. ч. относительно пластифицированного АЦ) – наблюдается экстремальный характер влияния доли ОАП на эти свойства.

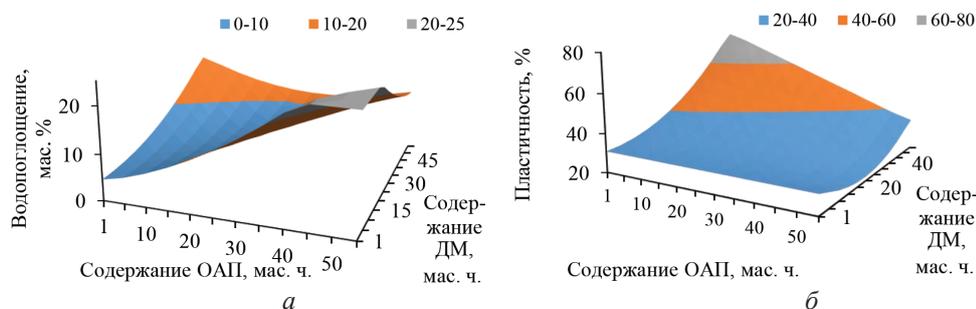


Рис. 5. Зависимости влияния содержания наполнителей в биокompозитах с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы на их водопоглощение за 30 сут. (*a*) и пластичность (*б*)

Fig. 5. Dependences of the influence of the content of fillers in biocomposites with a polymeric phase of plasticised cellulose triacetate on their water absorption for 30 days (*a*) and ductility (*б*)

Противоположные эффекты на твердость по Бринеллю биокompозитов оказывает доля обоих компонентов наполнителя относительно полимерной фазы пластифицированного АЦ (рис. 6). При минимальном содержании в смеси наполнителей ДМ происходит уменьшение твердости по Бринеллю композитов с увеличением в них доли ОАП, а при максимальном – повышение показателей при росте доли ОАП. При минимальном содержании в смеси наполнителей ДМ

также наблюдается уменьшение прочности при изгибе композитов с ростом в них доли ОАП, а при максимальном – экстремальное изменение этих показателей и увеличение доли ОАП. Присутствие в смеси наполнителей ОАП до 10 мас. ч. относительно полимерной фазы пластифицированного триацетата целлюлозы с ростом содержания в композите ДМ приводит к снижению его прочности при изгибе, что не отмечено для биокомпозитов, наполненных только ДМ (рис. 3).

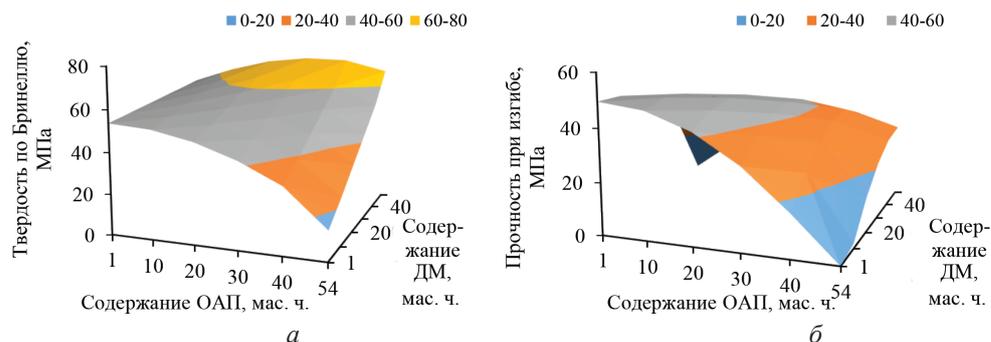


Рис. 6. Зависимости влияния содержания наполнителей в биокомпозитах с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы на их твердость по Бринеллю (а) и прочность при изгибе (б)

Fig. 6. Dependences of the influence of the content of fillers in bio-composites with a polymeric phase of plasticized cellulose triacetate on their Brinell hardness (a) and flexural rigidity (b)

Добавление к ДМ в качестве наполнителя измельченных ОАП приводит к снижению прочности при изгибе биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы, но при содержании в них ОАП до 15 мас. ч. их преимущество перед эталонным древесно-полимерным композитом с фазой полиэтилена высокой плотности с содержанием древесной муки 50 % по ударной вязкости и прочности при изгибе сохраняется. По нашему мнению, это создает перспективы практического применения ОАП для производства биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы.

Заключение

Результаты исследования показали возможность получения методом горячего прессования биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы со степенью ацетилирования 1,81–2,41 и наполнителем древесной мукой хвойных пород древесины марки 180. Выведены экспериментально-статистические зависимости влияния степени ацетилирования пластифицированного ацетата целлюлозы и содержания в композите древесной муки на степень его разложения при выдержке в активированном грунте, водопоглощение и ряд показателей физико-механических свойств. Установлено, что увеличение степени ацетилирования ацетата целлюлозы повышает стойкость композитов, полученных на его основе, при выдержке в активированном грунте и уменьшает их водопоглощение. При этом у биокомпозитов возрастают модуль упругости при сжатии и прочность при изгибе. По этим показателям полученные биокомпозиты во всем изученном диапазоне степени ацетилирования пластифицированного ацетата целлюлозы и содержания древесной муки

существенно превосходят эталонный древесно-полимерный композит с фазой полиэтилена высокой плотности с 50 % древесной муки в составе.

Полученные в ходе исследования данные также позволили выявить возможность использования отходов ацетатной фото пленки с древесной мукой в составе наполнителя для изготовления биокompозитов на основе пластифицированного триацетата целлюлозы. Добавление к древесной муке измельченных отходов ацетатной пленки приводит к снижению прочности при изгибе биокompозитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы, но при содержании в них отходов ацетатной пленки до 15 мас. ч. их преимущество перед эталонным древесно-полимерным композитом в показателях ударной вязкости и прочности при изгибе сохраняется, что создает перспективы практического применения отходов ацетатной фото пленки для производства биокompозитов с полимерной фазой пластифицированного триацетата целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / под ред. Ю. Лонг. Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 464 с.

Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Sources. Ed. by Yu. Long. Translated from English. Saint Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2013. 464 p. (In Russ.).

2. Готлиб Е.М., Голованова К.В., Селехова А.А. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы. Казань: КНИТУ, 2011. 132 с.

Gotlib E.M., Golovanova K.V., Selexhova A.A. *Ways of Creating Biodegradable Polymeric Materials and Their Production Based on Plasticised Cellulose Diacetates*. Kazan, KNRTU Publ., 2011. 132 p. (In Russ.).

3. Ольхов А.А., Хватов А.В., Попов А.А., Заиков Г.Е., Абзальдинов Х.С. Технологические свойства биодеструктурируемых материалов на основе диацетата целлюлозы и соевой муки // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19, № 1. С. 75–79.

Olkhov A.A., Khvatov A.V., Popov A.A., Zaikov G.E., Abzaldinov Kh.S. Technological Properties of Biodegradable Materials Based on Cellulose Diacetate and Soya Flour. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* = Bulletin of the Kazan Technological University, 2016, vol. 19, no. 1, pp. 75–79. (In Russ.).

4. Casarano R., Fidale L.C., Lucheti C.M., Heinze T., Seoud O.A. Expedient, Accurate Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Cellulose Carboxylic Esters: Application of UV–Vis Spectroscopy (Dye Solvatochromism) and FTIR. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, no. 3, pp. 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.035>

5. De Freitas R.R., Senna A.M., Botaro V.R. Influence of Degree of Substitution on Thermal Dynamic Mechanical and Physicochemical Properties of Cellulose Acetate. *Industrial Crops and Products*, 2017, vol. 109, pp. 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.062>

6. Del Gaudio I., Hunter-Sellars E., Parkin I.P. Williams D., Da Ros S., Curran K. Water Sorption and Diffusion in Cellulose Acetate: The Effect of Plasticisers. *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 267, art. no. 118185. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118185>

7. Feng J., Li S., Peng R., Sun T., Xie X., Shi Q. Effects of Fungal Decay on Properties of Mechanical, Chemical, and Water Absorption of Wood Plastic Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, vol. 138, no. 11, art. no. 50022. <https://doi.org/10.1002/app.50022>

8. Ghareeb H.O., Radke W. Characterization of Cellulose Acetates According to DS and Molar Mass Using Two-Dimensional Chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 98, no. 2, pp. 1430–1437. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.061>

9. Kono H., Hashimoto H., Shimizu Y. NMR Characterization of Cellulose Acetate: Chemical Shift Assignments, Substituent Effects, and Chemical Shift Additivity. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 118, pp. 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.004>
10. Krishnamachari P., Hashaikheh R., Tiner M. Modified Cellulose Morphologies and Its Composites; SEM and TEM Analysis. *Micron*, 2011, vol. 42, no. 8, pp. 751–761. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.05.001>
11. Polman E.M.N., Gruter G.M., Parsons J.R., Tietema A. Comparison of the Aerobic Biodegradation of Biopolymers and the Corresponding Bioplastics: A Review. *The Science of the Total Environment*, 2021, vol. 753, art. no. 141953. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953>
12. Rodriguez L.J., Peças P., Carvalho H., Orrego C.E. A Literature Review on Life Cycle Tools Fostering Holistic Sustainability Assessment: An Application in Biocomposite Materials. *Journal of Environmental Management*, 2020, vol. 262, art. no. 110308. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110308>
13. Samios E., Dart R.K., Dawkins J.V. Preparation, Characterization and Biodegradation Studies on Cellulose Acetates with Varying Degrees of Substitution. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 12, pp. 3045–3054. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00868-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00868-3)
14. Senna A.M., Botaro V.R. Biodegradable Hydrogel Derived from Cellulose Acetate and EDTA as a Reduction Substrate of Leaching NPK Compound Fertilizer and Water Retention in Soil. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, 2017, vol. 260, pp. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.06.009>
15. Senna A.M., Menezes A.J., Botaro V.R. Estudo Da Densidade de Ligações Cruzadas Em Géis Superabsorventes Obtidos Do Acetato de Celulose. *Polímeros*, 2012, vol. 23, no. 1, pp. 59–64. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000078>
16. Suvorova A.I., Demchik L.Y., Peshekhonova A.L., Sdobnikova O.A. Chemical Structure of Plasticizers, Compatibility of Components and Phase Equilibrium in Plasticized Cellulose Diacetate. *Die Makromolekulare Chemie*, 1993, vol. 194, no. 5, pp. 1315–1321. <https://doi.org/10.1002/macp.1993.021940506>
17. Takatani M., Ikeda K., Sakamoto K., Okamoto T. Cellulose Esters as Compatibilizers in Wood / Poly (Lactic Acid) Composite. *Journal of Wood Science*, 2008, vol. 54, no. 1, pp. 54–61. <https://doi.org/10.1007/s10086-007-0911-y>
18. Vandermeulen G.W., Boarino A., Klok H.A. Biodegradation of Water-Soluble and Water-Dispersible Polymers for Agricultural, Consumer, and Industrial Applications—Challenges and Opportunities for Sustainable Materials Solutions. *Journal of Polymer Science*, 2022, vol. 60, no. 12, pp. 1797–1813. <https://doi.org/10.1002/pol.20210922>
19. Watanabe S., Takai M., Hayashi J. An X-Ray Study of Cellulose Triacetate. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia*, 2007, vol. 23, no. 2, pp. 825–835. <https://doi.org/10.1002/polc.5070230238>
20. Vinod A., Sanjay M.R., Suchart S., Jyotishkumar P. Renewable and Sustainable Biobased Materials: An Assessment on Biofibers, Biofilms, Biopolymers and Biocomposites. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 258, art. no. 120978. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978>
21. Yadav N., Hakkarainen M. Degradable or Not? Cellulose Acetate as a Model for Complicated Interplay Between Structure, Environment and Degradation. *Chemosphere*, 2021, vol. 265, art. no. 128731. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128731>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article