

А.Д. Краев, асп.; Д.А. Бояринцев, магистрант;
У.А. Шестакова, магистрант;
А.А. Бурков, канд. хим. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РЕСУРСОВ

Древесные отходы – это остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе производства основной продукции и утратившие потребительскую стоимость исходного сырья и материалов. По официальным данным только в Кировской области примерно 400 000 тонн древесных отходов образуется за год, а по оценкам исследователей во всей Российской Федерации ежегодно образуется порядка 35,5 млн. м³ таких отходов.

Данный материал является ценным сырьем, поэтому актуальной идеей являются пути переработки, в частности получение биоуглерода.

Биоуглерод – это уголь растительного происхождения, получаемый пиролизом отходов лесопромышленного комплекса и сельского хозяйства: коры, измельченной древесины, в том числе вторичной, в виде паллет, поддонов и прочего, щепы, фрезерной и окорочной стружки, круглых лесоматериалов, опилок, спелой древесины, ореховой скорлупы, тростника, кукурузных кочерыжек и др. Продукт отличается высоким содержанием углерода: 93–99% и отсутствием вредных и токсичных примесей.

Главное, что отличает биоуглерод от других видов угля – это чистота. В нем контролируется содержание вредных примесей. Биоуглерод используется для изготовления углеродного волокна, применяется для электромагнитного экранирования и в 3D-печати, в качестве адсорбента для систем контроля выбросов, для обогащения углеродом в металлургии и для получения карбидов вольфрама, кремния и других, а также в качестве источника углерода при производстве шин, резины и пластмасс [1].

Целью данной работы является получение полимерных композиций на основе полностью возобновляемых ресурсов.

Для создания биоразлагаемой композиции было предложено добавить биоуглерод в полилактид (ПЛА) – природный полимер, наиболее широко применяемый для создания биоразлагаемых композиций. В данном материале биоуглерод выступает в роли наполнителя для улучшения механической прочности, технологических свойств, сни-

жения кристалличности и удешевления материала.

Биоуглерод был получен пироллизом сосновой щепы, далее материал был подвергнут размолу. Размол осуществлялся в мельнице «PM 100 Planetary Ball Mill» в течение 60 минут (биоуглерод 1 серии, сухой размол). Далее в порошок добавляли этанол и проводили размол еще в течение 60 минут (биоуглерод 2 серии, мокрый размол). Данный эксперимент производился с целью получения более мелкодисперсных частиц.

Оценка дисперсности частиц биоуглерода проводилась методом сканирующей электронной микроскопии с последующим построением кривых распределения частиц по размерам. Биоуглерод сухого размола имел преобладающий размер частиц 10–20 мкм, мокрого размола - порядка 1–7 мкм. Показано, что при обработке биоуглерода этанолом частицы мельче и их распределение более равномерное.

Для получения полимерных композитов использовали полилактид марки «Ingeo™ Biopolymer 4043D» и биоуглерод обеих серий. Перед смешением ПЛА предварительно сушили при 105°C в течение 24 часов в термощкафу. Биокompозит был получен с помощью лабораторного микросмесителя типа «Брабендер» со свободным объемом смесительной камеры 100 см³ и четырехлопастными роторами. Смешение проводили при 170°C, в течение 20 минут. Биоуглерод вводили в ПЛА в количестве 0; 0,5; 1; 2,5; 5 и 10 масс. %, принимая во внимание опыт предыдущих исследований [2].

Физико-механические свойства оценивали с помощью испытательной тест-машины Autograph AGS-X 5KN фирмы «Shimadzu», со скоростью движения захвата 100 мм/мин. Образцы в форме стандартных лопаток изготавливали литьем под давлением. Установлено, что с повышением в смеси биоуглерода условная прочность при растяжении возрастает с 51 (исходный ПЛА) МПа и достигает максимума в 62 МПа при дозировке в 1 масс. % в случае с применением биоуглерода 2 серии. Механические характеристики композитов с биоуглеродом 1 серии снижаются с увеличением дозировки наполнителя. Поэтому дальнейшие исследования выполняли с биоуглеродом 2 серии.

Оценка влияния биоуглерода на фазу ПЛА выполнялась с помощью методов дифференциально-сканирующей калориметрии (прибор DSC-60 фирмы «Shimadzu») и термогравиметрии (прибор DTG-60 фирмы «Shimadzu»). Методом ДСК установлено, что с увеличением содержания биоуглерода удельная теплота холодной кристаллизации фазы ПЛА закономерно снижается (с 25,8 до 6,2 Дж/г), удельная теплота плавления также падает (с 27,8 до 9,0 Дж/г). Также закономерно снижается степень кристалличности полимера. Это может быть обу-

словлено тем, что ПЛА формирует более развитую площадь межфазных слоев с биоуглеродом, поэтому подвижность его макромолекул ниже [3]. Из данных предыдущих исследований известно, что введение биоуглерода может отрицательно влиять на термостабильность ПЛА [4]. При анализе кривых ТГА было установлено, что в данном случае этого не происходит, так как контрольные точки изменения массы (5, 10, 50% потери массы) не смещаются в область более низких температур.

Реологическое поведение композиций было исследовано на реометре «StressTech» фирмы «Reologica» при температуре 170 °С в ротационном и осцилляционном режиме. Установлено, что введение биоуглерода приводит к незначительному увеличению вязкости расплава и мнимой составляющей комплексного динамического модуля.

Таким образом, использование биоуглерода, полученного из древесных отходов, позволяет получить биокompозиты на основе ПЛА с улучшенными технологическими свойствами, механическими характеристиками, меньшей хрупкостью. При этом решается проблема утилизации отходов и не снижается способность всего биокompозита к биоразрушению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cuiying L. et al. Biochar-Polylactic Acid Composite Accelerated Reductive Dechlorination of Hexachlorobenzene in Paddy Soils under Neutral pH Conditionr // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2021. – Т. 106. – С. 175–182.
2. Buys Y. F., Aznan A. N. A., Anuar H. Mechanical properties, morphology, and hydrolytic degradation behavior of polylactic acid/natural rubber blends // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2018. – Т. 290. – №. 1. – С. 012077.
3. Zhisheng C. et al. Assessment of a Biochar-Based Controlled Release Nitrogen Fertilizer Coated with Polylactic Acid // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2021. – Т. 21. – С. 2007–2019.
4. Law P. N. et al. Morphological and Thermal Properties of Composites Prepared with Poly(lactic acid), Poly(ethylene-alt-maleic anhydride), and Biochar from Microwave-pyrolyzed Jatropha Seeds // *Bioresources*. – 2021. – Т. 16. – №. 2. – С. 3171–3185.