

К. А. Усова, А. Е. Шкуро, А. В. Артемов,
В. В. Глухих

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ШЕЛУХИ ОВСА

Ключевые слова: этилцеллюлоза, шелуха овса наполнитель, физико-механические свойства, вальцевание.

Этилцеллюлоза – это важное производное целлюлозы, находящее широкое применение в лакокрасочной, фармацевтической и пищевой промышленности. Она обладает способностью к разложению под действием биологических факторов и требует существенно меньшего расхода пластификаторов для переработки по сравнению с другими эфирами целлюлозы, что делает её экологически более безопасной. Для улучшения физико-механических свойств и биodeградации этилцеллюлоза может быть компаундирована с лигноцеллюлозными наполнителями растительного происхождения, такими как древесная мука. В данном исследовании в качестве наполнителя использовалась измельченная шелуха овса. Композиты были получены методом вальцевания, что позволило установить зависимости между их свойствами и содержанием наполнителя. Увеличение содержания шелухи овса приводило к повышению плотности (ρ), ударной вязкости и водопоглощения, в то время как твёрдость и жёсткость снижались. По сравнению с материалами на основе этилцеллюлозы и древесной муки, композиты с измельчённой шелухой овса имели меньшую плотность (порядка 1100-1200 кг/м³) и жёсткость (модуль упругости при сжатии – 180-250 МПа), но более высокую ударопрочность (до 14,7 кДж/м²). Эти свойства делают их перспективными для создания биоразлагаемой тары и упаковки, что особенно важно в условиях растущего интереса к устойчивому развитию и охране окружающей среды. Таким образом, использование этилцеллюлозы в сочетании с лигноцеллюлозными наполнителями растительного происхождения (шелуха овса, древесная мука) открывает новые возможности для разработки экологически чистых и долговечных упаковочных материалов. Это не только способствует снижению углеродного следа, но и поддерживает устойчивое сельское хозяйство, обеспечивая переработку отходов сельскохозяйственного производства.

К. А. Usova, A. E. Shkuro, A. V. Artemov,
V. V. Glukhikh

RESEARCH OF PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED ON ETHYL CELLULOSE AND OAT HUSK

Keywords: ethyl cellulose, oat husk filler, physical and mechanical properties, rolling.

Ethyl cellulose is an important cellulose derivative widely used in the paint and varnish, pharmaceutical and food industries. It is biodegradable and requires significantly less plasticizer for processing than other cellulose ethers, making it more environmentally friendly. To improve its physical and mechanical properties and biodegradation, ethyl cellulose can be compounded with lignocellulosic fillers of plant origin, such as wood flour. In this study, ground oat husk was used as a filler. The composites were obtained by rolling, which made it possible to establish relationships between their properties and filler content. An increase in the oat husk content resulted in an increase in density (ρ), impact strength and water absorption, while hardness and rigidity decreased. Compared with materials based on ethyl cellulose and wood flour, composites with crushed oat husk had a lower density (about 1100-1200 kg/m³) and rigidity (compressive modulus of elasticity - 180-250 MPa), but higher impact resistance (up to 14.7 kJ/m²). These properties make them promising for the creation of biodegradable containers and packaging, which is especially important in the context of growing interest in sustainable development and environmental protection. Thus, the use of ethyl cellulose in combination with lignocellulosic fillers of plant fillers (oat husk, wood flour) opens up new opportunities for the development of environmentally friendly and durable packaging materials. This not only helps reduce the carbon footprint, but also supports sustainable agriculture by recycling agricultural waste.

Введение

Этилцеллюлоза (ЭЦ) – этиловый эфир целлюлозы с общей формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_x]_n$ является одним из важнейших производных целлюлозы. Это белый или светло-серый порошок без вкуса и запаха плотностью 1,1-1,2 г/см³. ЭЦ обладает гидрофобными свойствами и характеризуется высокой полидисперсностью. ЭЦ имеет преимущественно аморфную природу с небольшим количеством кристаллических доменов. Степень кристалличности ЭЦ варьируется в зависимости от происхождения целлюлозы и степени замещения [1]. ЭЦ растворима в широком спектре растворителей, что существенно упрощает ее применение. Среди растворителей ЭЦ – сложные эфиры, аромати-

ческие углеводороды, спирты, кетоны и хлорированные углеводороды. Растворимость ЭЦ меняется в зависимости от ее степени замещения (СЗ) [2]. ЭЦ широко используется в лакокрасочной и фармацевтической промышленности в качестве загустителя, связующего вещества, плёнокообразователя, носителя лекарственных средств, стабилизатора и т. д.

ЭЦ обладает рядом преимуществ. Так она обладает хорошей совместимостью с другими полимерами и для её переработки требуется значительно меньше пластификаторов, чем для других эфиров целлюлозы. Это позволяет использовать ЭЦ в производстве пластмасс и полимерных композитов. Такие композиты можно получать с помощью валковых машин или экструде-

ров. Они обладают высокой механической прочностью, устойчивостью к химическим воздействиям и термической стабильностью [3, 4].

Токопроводящие композиты на основе ЭЦ и Са-НРО₄ могут быть получены методом золь-гель синтеза [5]. Они обладают бактерицидным эффектом и демонстрирует высокий потенциал в области очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов.

В работе [6] рассматривается процесс создания испарителей с композитными мембранами на основе ЭЦ. В состав этих мембран включены усилители поглощения света. Эти испарители предназначены для генерации пара и опреснения воды с использованием солнечного света. При использовании композитных мембран для опреснения концентрированной соленой воды (21 мас. % NaCl) скорость испарения составила около 79% от скорости испарения пресной воды. Композитные мембраны обладают высокой прочностью благодаря термомеханической стабильности полимера даже в условиях генерации пара. Полученные мембраны демонстрируют потенциал к многократному использованию.

В связи с тем, что ЭЦ обладает высокой водостойкостью и прозрачностью, её можно использовать в качестве подложки для электроники. В исследовании [7] описываются способы изготовления электродов из композита, включающего серебро и ЭЦ. Такие электроды могут быть использованы в различных электронных устройствах.

В работе [8] были рассмотрено получение микросфер состава ЭЦ-полианилин методом микрокапсулирования. Ядра микросфер получали полимеризацией анилина, а оболочку в условиях испарения растворителя из раствора ЭЦ. Композит имеет развитую поверхность и рекомендуется авторами исследования для применения микроэлектронике.

В работе [9] был разработан и создан проводящий биокомпозит, в котором в качестве матрицы использовалась ЭЦ, а в качестве наполнителя – карбонизированная кофейная гуща. Композит, содержащий 70% наполнителя, продемонстрировал электропроводность $6,79 \times 10^1$ См/м и краевой угол смачивания водой 104° . Кроме того, карбонизированная кофейная гуща обладает экранирующим эффектом и композит с высоким содержанием такого наполнителя может стать эффективным материалом для производства защиты от электромагнитных помех.

ЭЦ является одним из наиболее часто применяемых в пищевой промышленности производных целлюлозы [10]. ЭЦ практически не влияет на сенсорные свойства продуктов, на которые нанесена, поэтому ее применяют для решения следующего круга задач:

- защиты пищевых продуктов от окисления;
- сохранения их вкуса и аромата;
- инкапсулирования активных веществ;
- предотвращения миграции влаги;
- создания съедобных покрытий.

В работе [11] изучена пластификация плёнок на основе ЭЦ с помощью полиолов, извлеченных из растительных масел. Выявлено, что использование полиолов позволяет повысить относительное удлинение, однако прочность при растяжении уменьшилась.

Композиты на основе ЭЦ и крахмала могут применяться для создания биоразлагаемой тары. В работе

[12] проводится сравнение эффективности применения этиленгликоля и глицерина для пластификации крахмала при получении таких материалов. Выявлено, что глицерин оказывает больший пластифицирующий эффект, а компаундирование крахмала с ЭЦ позволяет получать материалы с улучшенными механическими свойствами. Оптимальным содержанием ЭЦ в композите авторы считают 5-10 мас. %.

Работа [13] посвящена исследованию композитов на основе полилактида, ЭЦ и хитозана. В качестве пластификаторов использовали полиэтиленгликоль и полидецен. Сообщается, что полидецен не оказывает влияния на механические свойства композитов, а полиэтиленгликоль ускоряет их биodeградацию.

В работе [14] приведены результаты исследования свойств композитов на основе пластифицированной ЭЦ и древесной муки. Установлено, что увеличение содержания древесной муки приводит к повышению плотности, прочности, ударной вязкости и водопоглощения. При небольшом содержании наполнителя (до 20 мас. %) также наблюдалось увеличение упругих свойств композита.

В сельском хозяйстве образуется большое количество отходов однолетних растений. Эти отходы можно использовать для производства целлюлозы, но на данный момент их количество превышает потребности производства. Одним из перспективных способов утилизации отходов сельского хозяйства является использование шелухи овса. В ходе предыдущих исследований была продемонстрирована возможность создания композитных материалов на основе измельченной шелухи овса и полилактида. Эти материалы обладают высокими физико-механическими и технологическими свойствами и способны разлагаться в грунте под действием биологических факторов [15].

Целью исследования являлось установление закономерностей влияния содержания измельченной шелухи овса на свойства композитов на основе пластифицированной ЭЦ и проведение сравнительного анализа этих свойств с образцами, полученными с использованием древесной муки в качестве наполнителя.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали ЭЦ марки К-100 (ООО «Фирма Поликон») с массовой долей этоксильных групп 45-47 %. В качестве наполнителя использовали муку шелухи овса, марки 180 (ООО «Композит-основа»). В качестве пластификатора – триацетат глицерина (ТУ 2435-070-00203521-2001). Массовое соотношение между ЭЦ и триацетином составляло 90:10. Смешение компонентов производилось на вальцах марки ПД-320-160/160 при 125 °С. Образцы для испытаний изготавливали прессованием. Рецептуры композитов приведены в таблице 1.

У полученных образцов определяли плотность, твердость (ГОСТ 4670-67), модуль упругости (ГОСТ 4670-67), упругость (как отношение упругой деформации к полной) и пластичность (как отношение пластической деформации к полной), прочность при изгибе (ГОСТ 17036-71), ударную вязкость (ГОСТ 17036-71) и водопоглощение (ГОСТ 19592).

Таблица 1 – Рецептуры композитов

Table 1 – Formulations of composites

Номер образца	Содержание компонента, мас. %	
	Пластифицированная ЭЦ	Шелуха овса
1	100	0
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний свойств композитов на основе ЭЦ и измельченной шелухи овса представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства композитов на основе ЭЦ и шелухи овса

Table 2 – Properties of composite based on EC and oat husk

Свойство	Композит				
	1	2	3	4	5
Плотность, кг/м ³	1054	1136	1164	1132	1203
Твердость, МПа	45,2	17,5	20,0	19,2	23,7
Упругость, %	64,6	59,2	63,8	53,7	63,4
Пластичность, %	35,4	40,8	36,2	46,3	36,6
Модуль упругости при сжатии, МПа	539,4	159,7	191,2	180,5	239,3
Прочность при изгибе, МПа	6,8	20,7	8,7	7,1	17,0
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,7	2,2	2,4	3,9	14,6
Водопоглощение за 24 часа, %	2,9	2,3	3,3	6,0	6,6

Композиты на основе ЭЦ характеризуются плотностью, лежащей в интервале от 1100 до 1200 кг/м³, что сопоставимо с показателя древесно-полимерных композитов на основе полиолефиновых матриц. Относительно низкая плотность является преимуществом по сравнению с материалами на основе поливинилхлорида (1350-1450 кг/м³) или ацетилцеллюлозы (1280-1400 кг/м³). Плотность образцов увеличивается по мере роста содержания в них шелухи овса в связи с высокой истинной плотностью его основных компонентов, входящих в состав частиц наполнителя (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы). По мере роста содержания шелухи овса в композите (рис. 1) скорость увеличения плотности замедляется и достигает. Максимум, согласно предложенной модели, плотность материала достигает при содержании наполнителя порядка 55 мас. %. Это свидетельствует о снижении однородности смешения фаз полимера и наполнителя, приводящему к увеличению «рыхлости» материала, которую уже не может компенсировать высокая плотность шелухи овса.

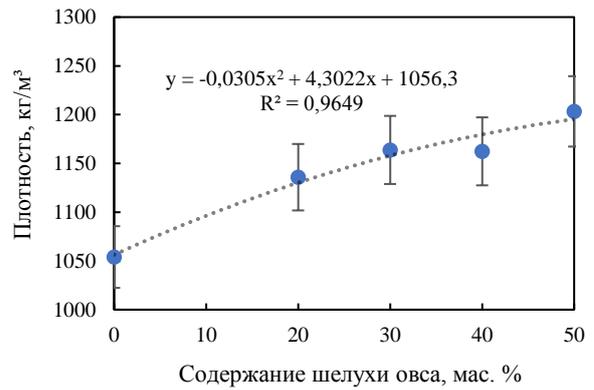


Рис. 1 – Зависимость плотности материала от содержания шелухи овса

Fig. 1 – Dependence of density on oat husk content

Введение шелухи овса в полимерную фазу ЭЦ приводит к снижению жесткости (модуля упругости) и твердости материала (рис. 2). Отчасти это объясняется компонентным составом наполнителя: относительно низким содержанием лигнина (19 мас. %) и относительно высоким гемицеллюлоз (41 мас. %). В тоже время резкое снижение этих показателей при небольших уровнях наполнения сигнализирует о низком качестве смешения фаз наполнителя и полимера. Из-за высокого содержания гемицеллюлоз в наполнителе, композиты на основе ЭЦ и шелухи овса существенно уступают по показателям твердости и жесткости аналогам с наполнителем древесного происхождения [10].

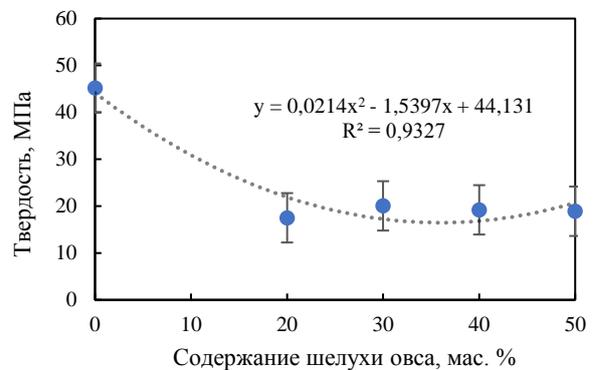


Рис. 2 – Зависимость твердости по Бринеллю от содержания шелухи овса

Fig. 2 – Dependence of Brinell hardness on oat husk content

Главным преимуществом применения лигноцеллюлозного сырья недревесного происхождения в качестве наполнителя для ЭЦ представляется увеличение ударной прочности материала, ярко проявляющийся при высоких (более 40 мас. %) степенях наполнения (рис. 3). Этот эффект характерен и для древесной муки, однако выражен гораздо слабее (ударная вязкость композита, содержащего 50 мас. % древесной муки составляет 3,4 кДж/м² [10]). Увеличение ударной прочности материала позволяет нивелировать этот ключевой недостаток пластмасс на основе ЭЦ.

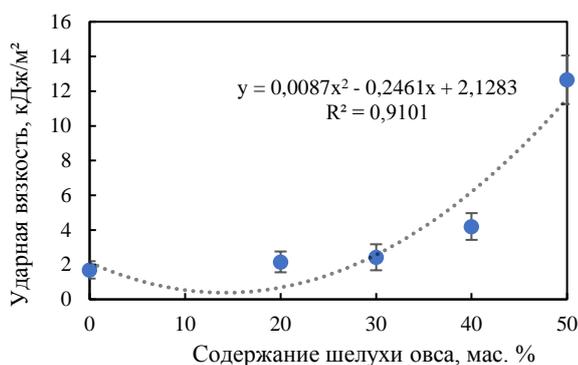


Рис. 3 – Зависимость ударной вязкости от содержания шелухи овса

Fig. 3 – Dependence of the Impact strength on oat husk content

Кроме увеличения ударной вязкости и плотности материала по мере увеличения содержания шелухи овса в композите возрастал показатель водопоглощения при полном погружении за 24 часа. При увеличении содержания наполнителя от 0 до 30 мас. % водопоглощение композитов изменялось незначительно (рис. 4).

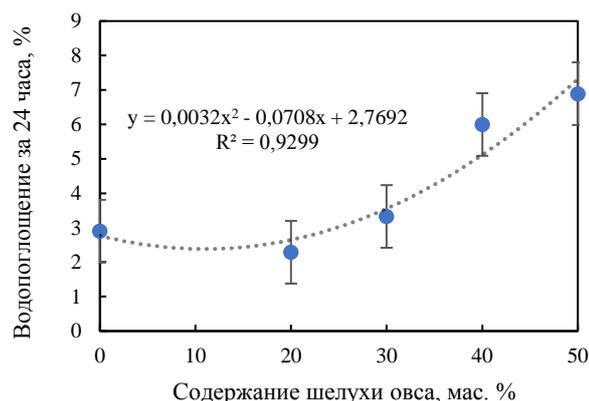


Рис. 4 – Зависимость водопоглощения за 24 часа от содержания шелухи овса

Fig. 4 – Dependence of water absorption in 24 hours on the content of oat husks

Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к резкому росту этого показателя. По сравнению с образцами ЭЦ, наполненной древесной мукой, композиты с измельченной шелухой овса демонстрируют значительно большее водопоглощение, обусловленное меньшей плотностью материала и его большей «рыхлостью». Способность материала поглощать большие объемы жидкости говорит о его склонности к биодegradации

Известно, что ЭЦ подвержена разложению под действием биологических факторов [16]. Поэтому композиты на основе пластифицированной ЭЦ и измельченной шелухи овса представляются перспективными материалами для производства биоразлагаемой одноразовой тары.

Заключение

В результате работы были получены образцы композитов на основе пластифицированной ЭЦ и измельченной шелухи овса. Были определены показатели их физико-механических свойств. Предложено математическое описание зависимостей свойств композитов от содержания наполнителя.

Установлено, что при возрастании содержания измельченной шелухи овса в образце происходит увеличение показателей плотности, ударной вязкости и водопоглощения за 24 часа. Показатели твердости и жесткости при этом уменьшаются. По сравнению с аналогами на основе ЭЦ и древесной муки рассматриваемые композиты являются менее твердыми (твердость по Бринеллю образцов с максимальной степенью наполнения – 23,7 МПа) и жесткими (модуль упругости падает более чем в 2 раза), но значительно более ударопрочными (ударная вязкость возрастает до 10 раз) и плотными (плотность увеличивается до 1200 кг/м³).

Способность ЭЦ к биоразложению в окружающей среде и её потенциал для использования в пищевой промышленности, а также высокая степень водопоглощения, относительно небольшой вес и устойчивость к механическим воздействиям у образцов, полученных в ходе исследования, делают их многообещающим материалом для создания биоразлагаемых контейнеров и упаковочных материалов.

Литература

1. P. Ahmadi, A. Jahanban-Esfahlan, A. Ahmadi, M. Tabibiazar, M. Mohammadifar, *Food Reviews International*, **38**, 4. 685–732 (2022)
2. G. S. Rekhi, S. S. Jambhekar, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **21**, 1 61-77 (1995).
3. V. A. Melezhik, M.M. Filippov; A.E. Romashkin, *Ore Geol. Rev.*, **24**, 135-154. (2004).
4. W. Koch, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 6, 687–690 (1937).
5. F. Mohammad, T. Arfin, H. A. Al-Lohedan, *J. Electron. Mater.* **47**, 2954–2963 (2018).
6. V. Tunsound, T. Krasian, D. Daranarong [et al.], *International Journal of Biological Macromolecules*, **244**, 125390 (2023).
7. S. Kim, H. Lee, D. Kim [et al.], *Surface and Coatings Technology*, **394**, 125898. (2020)
8. F. Yang, Y. Chu, L. Huo, Y. Yang, Y. Liu, *Chemistry Letters* **34**, 3. 388-389. (2005).
9. S. J. Kim, H. E. Nam, H. Lee, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **177**, 107964 (2024).
10. R. Priyadarshi, S. Roy, T. Ghosh, D. Biswas, J.-W. Rhim, *Sustainable Materials and Technologies*, e00353 (2021).
11. Y. Lin, M. Li, J. Xia, H. Ding, L. Xu, X. Yang, S. Li, *Cellulose*, **28**, 4211–4222 (2021).
12. J. Tao, Y. Cui, X. Ji, L. Ma, D. Wo, *Key Engineering Materials*. **334**, 345-348. (2007).
13. С. З. Роговина К. В. Алексанян, А. Я. Горенберг [и др.], *Химия растительного сырья*, 1, 29-39. (2015).
14. Д. Д. Чирков, А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Е. И. Власова, *Вестник Технологического университета*, **25**, 11, 122-127.
15. А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, *Международный научно-исследовательский журнал*, **9**, 147 (2024).
16. E. Palmieri, R. Cancelliere, F. Maita, L. Micheli, L. Maiolo, *RSC Adv.*, **14**, 18103-18108. (2024).

References

1. P. Ahmadi, A. Jahanban-Esfahlan, A. Ahmadi, M. Tabibiazar, M. Mohammadifar, *Food Reviews International*, **38**, 4. 685–732 (2022)
2. G. S. Rekhi, S. S. Jambhekar, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **21**, 1 61-77 (1995).
3. V. A. Melezhik, M.M. Filippov; A.E. Romashkin, *Ore Geol. Rev.*, **24**, 135-154. (2004).
4. W. Koch, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 6, 687–690 (1937).
5. F. Mohammad, T. Arfin, H. A. Al-Lohedan, *J. Electron. Mater.* **47**, 2954–2963 (2018).
6. V. Tunsound, T. Krasian, D. Daranarong [et al.], *International Journal of Biological Macromolecules*, **244**, 125390 (2023).
7. S. Kim, H. Lee, D. Kim [et al.], *Surface and Coatings Technology*, **394**, 125898. (2020)
8. F. Yang, Y. Chu, L. Huo, Y. Yang, Y. Liu, *Chemistry Letters* **34**, 3. 388-389. (2005).
9. S. J. Kim, H. E. Nam, H. Lee, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **177**, 107964 (2024).
10. R. Priyadarshi, S. Roy, T. Ghosh, D. Biswas, J.-W. Rhim, *Sustainable Materials and Technologies*, e00353 (2021).
11. Y. Lin, M. Li, J. Xia, H. Ding, L. Xu, X. Yang, S. Li, *Cellulose*, **28**, 4211–4222 (2021).
12. J. Tao, Y. Cui, X. Ji, L. Ma, D. Wo, *Key Engineering Materials*. **334**, 345-348. (2007).
13. I. C. Z. Rogovina, K. V. Aleksanyan, A. Y. Gorenberg [et al.], *Chemistry of plant raw materials*, 1, 29-39. (2015).
14. D. D. Chirkov, A. E. Shkuro, V. V. Glukhikh, E. I. Vlasova, *Herald of Technological University*, **25**, 11, 122-127.
15. A. E. Shkuro, V. V. Glukhikh, *International Research Journal*, **9**, 147 (2024).
16. E. Palmieri, R. Cancelliere, F. Maita, L. Micheli, L. Maioloa, *RSC Adv.*, **14**, 18103-18108. (2024).

© **К. А. Усова** - аспирант кафедры Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров (ТЦБППП), Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), Екатеринбург, Россия, usova00@bk.ru; **А. Е. Шкуро** – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры ТЦБППП, УГЛТУ, zj@weburg.me; **А. В. Артемов** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры ТЦБППП, УГЛТУ, artemovav@m.usfeu.ru; **В. В. Глухих** - доктор технических наук, профессор кафедры ТЦБППП, УГЛТУ, gluhihvv@m.usfeu.ru.

© **К. А. Usova** – PhD-student, Department of Pulp and Paper Production Technologies and Polymer Processing (PPPT&PP), Ural State Forestry Engineering University (USFEU), Ekaterinburg, Russia, usova00@bk.ru; **A. E. Shkuro** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the PPPT&PP department, USFEU, zj@weburg.me; **A. V. Artemov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the the PPPT&PP department, USFEU, artemovav@m.usfeu.ru; **V. V. Glukhikh** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the the PPPT&PP department, USFEU, gluhihvv@m.usfeu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.01.25.

Дата принятия рукописи в печать – 21.02.25.