

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Горбачев Александр Вячеславович

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКОСДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
С. И. Вольфсон

Казань - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	17
1.1. Полимерные композиционные материалы с растительными наполнителями	17
1.1.1. Определение и классификация.....	17
1.1.2. Современное состояние рынка полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями	18
1.1.3. Практическое применение полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями	19
1.1.5. Растительные наполнители для полимерных композиционных материалов на основе термопластов.....	20
1.1.6. Особенности межфазного взаимодействия полипропилена с рисовой шелухой.....	26
1.2. Современные подходы к модификации растительных наполнителей	27
1.1.4. Свойства полимерных матриц для полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями	28
1.2.1. Физические методы обработки растительных наполнителей.....	31
1.2.2. Химические методы обработки растительных наполнителей	34
1.2.3. Биологические методы модификации поверхности натуральных волокон: механизмы и перспективы применения	37
1.3. Влияние добавок на свойства полимерных композитов на основе полимера и растительного наполнителя.....	40
1.4. Выводы по главе 1	43
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1. Объекты исследования	44
2.1.1. Полипропилен	44
2.1.2. Рисовая шелуха	44
2.1.3. Агенты для биологической и химической модификации.....	46
2.1.4. Совместители	47
2.1.5. Технологические смазки	48
2.1.6. Стабилизаторы	49

2.2. Методы исследования.....	50
2.2.1. Инфракрасная спектроскопия.....	50
2.2.2. Экстракция.....	50
2.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия	51
2.2.4. Синхронный термический анализ	51
2.2.5. Микроскопия	51
2.2.6. Определение свободной поверхностной энергии	52
2.2.7. Определение текучести расплава.....	53
2.2.8. Определение реологических свойств	53
2.2.9. Определение размеров частиц.....	54
2.2.10. Определение степени кристалличности	54
2.2.11. Методы исследования физико-механических свойств	55
2.2.12. Климатические испытания.....	56
2.3. Методика получения композиционных материалов	57
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ДОЗИРОВКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА.....	61
3.1. Подготовка композитов на основе полипропилена с различными размерами частиц и дозировками рисовой шелухи.....	61
3.2. Физико-механические испытания композитов на основе полипропилена с различными размерами частиц рисовой шелухи	63
3.3. Физико-механические испытания композитов на основе полипропилена с различными дозировками наполнителя	65
3.4. Определение фактического содержания наполнителя методом экстракции	69
3.5. Исследование кристалличности композитов на основе полипропилена с рисовой шелухой.....	70
3.6. Определение термостойкости композитов.....	72
3.7. Испытания на водопоглощение композитов на основе полипропилена с рисовой шелухой.....	75
3.8. Реологические испытания композитов на основе полипропилена с рисовой шелухой.....	77
3.9. Микроскопия композитов на основе полипропилена, наполненного рисовой шелухой с различными размерами частиц и дозировками.....	81
3.10. Выводы по главе 3	83

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ.....	84
4.1. Исследование влияния высокосдвиговой деформации	84
4.1.1. Определение оптимального режима обработки рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций	84
4.1.2. Влияние высокосдвиговой деформации рисовой шелухи на физико-механические и эксплуатационные свойства.....	89
4.2. Ферментативная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации.....	91
4.2.1. Определение оптимального режима ферментативной модификации рисовой шелухи	91
4.2.2. Влияние ферментативной модификации рисовой шелухи на физико-механические характеристики	95
4.2.3. Определение свободной поверхностной энергии	98
4.2.4. Химический анализ до и после ферментативной модификации .	100
4.2.5. Оптическая микроскопия композитов до и после ферментативной модификации	101
4.3. Щелочная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации.....	102
4.3.1. Влияние щелочной модификации рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации на физико-механические свойства.....	103
4.3.2. Определение свободной поверхностной энергии до и после щелочной обработки.....	107
4.3.3. Химический анализ до и после щелочной обработки.....	108
4.4. Выводы по главе 4	110
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ФЕРМЕНТНЫМ ПРЕПАРАТОМ.....	112
5.1. Влияние совместителей на физико-механические свойства композитов	112
5.2. Влияние технологических смазок на реологические, физико-механические и эксплуатационные свойства.....	117
5.3. Техничко-экономическое обоснование применения ферментативно модифицированной рисовой шелухи.....	124
Вывод по главе 5	127

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ВСД — высокосдвиговая деформация
- ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК — инфракрасная спектроскопия
- L/D — отношение длины шнека к диаметру
- NaOH — гидроксид натрия
- ПКМ — полимерные композиционные материалы
- ПЛА — полилактид
- ПП — полипропилен
- ПС — полистирол
- ПТР — показатель текучести расплава
- ПЭ — полиэтилен
- ПВХ — поливинилхлорид
- РШ — рисовая шелуха
- РЭМ — растровая электронная микроскопия
- СЭМ — сканирующая электронная микроскопия
- SiO₂ — диоксид кремния
- СПЭ — свободная поверхностная энергия
- η — вязкость
- $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одним из перспективных направлений в области химической технологии является разработка композиционного материала на основе термопласта, таких как полипропилен, используемых в качестве связующего для получения строительных материалов, с применением дешевых и доступных отходов растительного происхождения, в частности рисовой шелухи. В России ежегодно образуется 360 тыс. тонн таких отходов, что делает их использование не только экономически выгодным, но и экологически значимым. Это способствует решению проблемы утилизации крупнотоннажных отходов и снижению нагрузки на окружающую среду [1].

Актуальность разработки полимерных композиционных материалов на основе полипропилена с рисовой шелухой обусловлена рядом факторов. Во-первых, это возможность создания материалов с улучшенными механическими, термическими и эксплуатационными характеристиками, что расширяет их применение в различных отраслях промышленности, включая строительство, автомобилестроение и производство упаковки [2-3]. Во-вторых, использование возобновляемых растительных ресурсов позволяет снизить зависимость от ископаемого сырья, что соответствует принципам устойчивого развития и экологической безопасности [4]. В-третьих, внедрение таких материалов способствует решению проблемы утилизации отходов сельскохозяйственного производства, что особенно важно для регионов с развитым аграрным сектором [5].

Тем не менее, создание композиционных материалов с растительными наполнителями связано с рядом ключевых проблем, требующих решения. Одной из них является низкая совместимость гидрофильных растительных наполнителей с гидрофобными полимерными матрицами, что приводит к слабой адгезии на границе раздела фаз и снижению физико-механических свойств композитов. Для улучшения адгезии необходимо использование

совмещающих добавок или компатибилизаторов, а также различные виды обработки растительных наполнителей [6-8].

Степень разработанности. Эффективность введения рисовой шелухи в полимерную матрицу определяется совокупностью взаимосвязанных свойств, ключевыми из которых являются морфология частиц наполнителя, их размер, степень дисперсности, химический состав и характеристики поверхностной энергии. Указанные параметры оказывают существенное влияние на процессы формирования структуры и комплекса физико-механических свойств полимерных композиционных материалов, что подтверждается результатами экспериментальных исследований, представленных в отечественной (В.В. Глухих, Л.А. Зенитова, В.П. Захаров, И.З. Файзуллин и др.) и зарубежной научной литературе (С. Defonseka, S. Turmanova, M.A. Suhot, R. Arjmandi) [9-21].

Вместе с тем анализ опубликованных данных показывает, что информация о взаимосвязи между параметрами рисовой шелухи и функциональными характеристиками композитов носит фрагментарный характер и недостаточно систематизирована. В частности, в литературе ограничено представлены исследования, посвященные комплексному анализу корреляций между морфологическими и поверхностными характеристиками рисовой шелухи и эксплуатационными свойствами получаемых композиционных материалов.

Особый научный и практический интерес представляет изучение возможности применения высокосдвиговой деформации в сочетании с различными методами поверхностной модификации рисовой шелухи, включая биологические (ферментативная модификация) и химические (щелочная модификация). Целью таких исследований является установление влияния интенсивных механических воздействий на кинетику и эффективность протекания ферментативной и щелочной модификации растительного наполнителя.

При этом важной задачей является оценка роли высокосдвиговых деформаций в интенсификации взаимодействия реагентов с волокнистой структурой рисовой шелухи, изменении ее морфологии, свободной поверхностной энергии и, как следствие, в управлении структурой и свойствами модифицированных наполнителей и композиционных материалов на их основе.

Таким образом, реализация данного подхода позволит не только расширить сырьевую базу для производства полимерных композиционных материалов, но и разработать новые эффективные гибридные технологии модификации, сочетающие преимущества механических, биологических и химических методов воздействия.

Цель работы: разработка полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций, с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решались следующие задачи:

1. Исследовать влияние размера частиц и дозировки рисовой шелухи на реологические, физико-механические и эксплуатационные свойства композитов системы «полипропилен/рисовая шелуха».
2. Изучить механизмы влияния высокосдвиговых деформаций на изменение структуры и морфологии лигнин-кремнеземного комплекса рисовой шелухи.
3. Оценить эффективность методов модификации рисовой шелухи (ферментативной и щелочной) в условиях высокосдвиговых деформаций и их влияние на свойства наполнителя и полимерных композиционных материалов на его основе.
4. Исследовать влияние технологических добавок (совместителей, смазок) на процессы переработки, а также на комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик модифицированных композитов.

5. Провести оценку физико-механических и эксплуатационных характеристик разработанных композиционных материалов и осуществить оптимизацию их рецептурно-технологических параметров.

Соответствие паспорту специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно: П.2 — в части «Композиты, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства; процессы и технологии модификации»; П.6 — в части: «Разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов и изделий».

Научная новизна работы. Установлено, что обработка рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации обуславливает механический процесс интенсифицированного изменения природной лигноцеллюлозной матрицы, сопровождающийся разрушением органоминерального поверхностного слоя, включающего лигнин и аморфный диоксид кремния, и формированием развитой пористой структуры поверхности рисовой шелухи.

Показано, что высокосдвиговая деформация интенсифицирует ферментативные и щелочные процессы модификации за счет формирования дефектов структуры и облегчения проникновения щелочных реагентов и ферментных препаратов во внутренние области волокна, что способствует увеличению доступности функциональных групп и обуславливает повышение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полипропилен/рисовая шелуха.

Установлено, что проведение ферментативной модификации в условиях высокосдвиговой деформации приводит к механохимической

интенсификации биокаталитических реакций, сопровождающейся переходом процесса из диффузионно-ограниченного в кинетически контролируемый режим и сокращением продолжительности обработки при сохранении целостности целлюлозного каркаса наполнителя.

Получена количественная корреляционная зависимость между полярной составляющей поверхностной энергии композитов полипропилен/рисовая шелуха и их физико-механическими характеристиками, позволяющая использовать параметры поверхностной энергии в качестве критерия оценки межфазного взаимодействия и научно обоснованного подхода к рецептуростроению композитов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке рецептурно-технологических решений получения полимерных композиционных материалов на основе полипропилена с высоким содержанием модифицированной рисовой шелухи, пригодных для переработки экструзионным и литьевым методами и обладающих улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Разработан композиционный материал на основе полипропилена, содержащий до 50 мас.% ферментативно модифицированной рисовой шелухи, обработанной в условиях высокосдвиговых деформаций, обеспечивающей повышение межфазной адгезии и улучшение прочностных и эксплуатационных свойств композита. Сопоставление характеристик показало повышение прочности при растяжении на 24 %, прочности при изгибе на 21 %, ударной вязкости до 108 %, относительного удлинения на 48 % и показателя текучести расплава на 22 % при практически неизменных значениях модуля упругости и плотности.

Определен оптимальный состав композиционного материала, включающий совместитель, смазку и стабилизирующие добавки, обеспечивающий стабильные реологические характеристики расплава и

воспроизводимость процессов экструзии и литья под давлением. Материал может быть использован для изготовления строительных профилей, облицовочных панелей, настилов и других изделий наружного применения.

Применение разработанного материала позволяет частично заместить полимерную матрицу возобновляемым растительным наполнителем и повысить их долговечность за счет улучшенных ударных и прочностных характеристик, что подтверждает целесообразность промышленного внедрения. Практическая значимость полученных результатов подтверждается наличием патента Российской Федерации на изобретение «Состав полимерного композиционного материала» (патент РФ № 2835429).

Результаты диссертационной работы прошли опытно-промышленную апробацию на базе ООО «Строительные Инновации Групп». Изготовлена опытная партия композиционного материала с использованием рисовой шелухи, прошедшей ферментную модификацию в условиях высокосдвиговой деформации. Полученные изделия строительного назначения соответствуют требованиям ГОСТ Р 59555-2021, что подтверждено техническим актом (исх. № 191 от 12.03.2026, Приложение 1).

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние размера частиц и дозировки рисовой шелухи на термоокислительную стабильность, степень кристалличности, а также физико-механические и реологические свойства композитов системы полипропилен/рисовая шелуха.

2. Режимы высокосдвиговой деформации рисовой шелухи, обеспечивающие повышение степени диспергирования наполнителя и улучшение адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей.

3. Закономерности влияния щелочной и ферментативной модификации рисовой шелухи, реализуемой в условиях высокосдвиговых деформаций, на морфологию поверхности наполнителя, его совместимость с полипропиленовой матрицей и физико-механические свойства получаемых композиционных материалов.

4. Влияние технологических добавок (совместителей, смазок и стабилизирующих компонентов) на процессы переработки, а также на реологические, физико-механические и эксплуатационные характеристики композитов системы полипропилен/рисовая шелуха.

5. Комплексная оценка взаимосвязи структуры и свойств композитов системы полипропилен/рисовая шелуха в зависимости от метода модификации растительного наполнителя в условиях высокосдвиговой деформации, позволяющая целенаправленно управлять их эксплуатационными характеристиками.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования являются современные представления о структуре, свойствах и закономерностях формирования полимерных композиционных материалов, в том числе композитов на основе термопластичных полимеров, наполненных растительными дисперсными наполнителями. В работе использован системный подход, предусматривающий комплексное изучение взаимосвязи состава, структуры, условий переработки и эксплуатационных свойств полимерных композитов.

Исследование основных физико-механических, реологических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов выполнено с применением современных стандартных методов испытаний, а также с обоснованным привлечением физико-химических и структурных методов анализа, обеспечивающих достоверную оценку влияния модификации растительного наполнителя и режимов высокосдвиговой деформации на свойства разрабатываемых материалов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных, применением сертифицированных и взаимодополняющих методов анализа, использованием современного аналитического, испытательного и технологического оборудования, а также корректной статистической обработкой результатов измерений.

В ходе выполнения работы применялись стандартные и апробированные методы физико-химического, термического, реологического, физико-механического и структурного анализа с использованием современного лабораторного и полупромышленного оборудования. Подготовка композиционных материалов осуществлялись в контролируемых условиях с применением двухроторного смесителя закрытого типа Measuring Mixer 350E и двухшнекового экструдера KraussMaffei ZE 25×60, а формование образцов - на термопластавтомате Cronplex Zeres V 900/210.

Экспериментальные данные получены методом многократных измерений с последующей статистической обработкой, что обеспечивает надежность и воспроизводимость полученных результатов. Установленные закономерности находятся в хорошем согласии с данными отечественных и зарубежных научных публикаций, посвященных исследованию полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями.

Для проведения исследований использовались: Фурье-ИК-спектрометр Spectrum 100 с приставкой ATR (PerkinElmer, Уолтем, США); дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Зельб, Германия); синхронный термический анализатор STA 6000 (PerkinElmer, Уолтем, США); прибор для определения показателя текучести расплава MFI 2322S (ООО «Смартест», Москва, Россия); капиллярный реометр Smart RHEO 1000 (CEAST, Пьянецца, Италия); универсальная испытательная машина ТРМ-П 50 С1 (ООО «Тестпрессмаш», Москва, Россия); маятниковый копер ТМК-1 50Р-Ц (АО «Точприбор», Иваново, Россия); дюрометр ТВР-АЦ (АО «Точприбор», Иваново, Россия); оптический микроскоп Jenaval (Carl Zeiss, Йена, Германия); сканирующий электронный микроскоп REM-100U (Москва, Россия); весовой анализатор влажности АВГ-60 (ООО «Вибротех», Санкт-Петербург, Россия); катетометр КМ-8 (АО «Красногвардеец», Санкт-Петербург, Россия).

Личный вклад автора. Личное участие автора заключается в сборе и анализе литературных данных, участии в постановке задач, в проведении экспериментальных исследований, обсуждении результатов, в формулировании выводов по работе, подготовке материалов публикаций.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были апробированы и обсуждены на международных и всероссийских научных конференциях, в том числе: на XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения. Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 2022 г.); 86-й, 87-й и 88-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета (г. Минск, Республика Беларусь, 2022-2024 гг.); Международной конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (г. Воронеж, 2022 г.); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2023 г.); Международной научной студенческой конференции «Наука. Наследие. Университет» (г. Чебоксары, 2022-2023 г.).

Результаты исследований были отмечены наградой на региональном конкурсе на соискание премии имени Арбузовых за выдающиеся исследования в области фундаментальной и прикладной химии среди молодых ученых (2022 г.). Практическая значимость и инновационный потенциал полученных результатов подтверждены грантовой поддержкой Фонда содействия инновациям (2023 г.) на выполнение научно-исследовательской работы в области разработки полимерных композиционных материалов на основе полипропилена и модифицированных растительных наполнителей.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в научных журналах, индексируемых в

международных базах данных (Scopus), а также 14 публикаций в сборниках трудов всероссийских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы, включающего 125 наименования. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 45 таблиц и 34 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»: доценту, к.т.н. И. З. Файзуллину - за ценные советы при планировании исследования и участие в обсуждении полученных результатов, а также профессору А. В. Канарскому - за помощь в обсуждении плана работы при исследовании ферментных препаратов.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Полимерные композиционные материалы с растительными наполнителями

1.1.1. Определение и классификация

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с растительными наполнителями представляют собой перспективный класс многокомпонентных систем, в которых полимерная матрица, как правило, основанная на термопластах или реактопластах, взаимодействует с диспергированными в ней растительными наполнителями [22]. Эти наполнители, среди которых можно выделить волокна, частицы и наночастицы, извлекаемые из возобновляемых природных ресурсов (таких как древесина, лен, конопля, рисовая шелуха, хлопок, бамбук и другие), играют ключевую роль в определении структуры и функциональных свойств композитов [23].

Растительные наполнители не только улучшают механические характеристики полимерных материалов, но и способствуют снижению их экологической нагрузки благодаря использованию возобновляемого сырья и уменьшению углеродного следа [23]. Использование таких наполнителей позволяет создать баланс между преимуществами синтетических полимеров, таких как легкость, стойкость к коррозии и простота обработки, и уникальными свойствами природных материалов, включая их доступность, низкую стоимость и экологическую безопасность [24].

Классификация ПКМ (таблица 1.1) с растительными наполнителями может быть выполнена по нескольким критериям, включая тип полимерной матрицы, вид растительного наполнителя, способ производства, структуру, функциональное назначение и т.д. [25-30].

Таблица 1.1 – Классификация ПКМ с растительными наполнителями

Признак классификации	Виды ПКМ	Характеристика и области применения
Тип полимерной матрицы	Термопластичные (полиэтилен, полипропилен, поливинил хлорид и тд)	Возможность многократной переработки; упаковка, строительство, автомобилестроение
	Термореактивные (эпоксидные, полиэфирные, фенольные смолы)	Высокая прочность и термостойкость; электроника, конструкционные элементы
	Эластомерные (каучуки)	Высокая эластичность; уплотнительные и виброгасящие изделия
Тип растительного наполнителя	Волокнистые (лен, конопля, сизаль, бамбук)	Повышение прочности и жесткости композитов
	Частицевые (древесная мука, сельскохозяйственные отходы)	Снижение стоимости, улучшение жесткости
	Гибридные	Комбинирование свойств различных наполнителей
Способ получения	Экструзия, литье под давлением	Высокая производительность, получение изделий сложной формы
	Прессование	Получение изделий с высокой плотностью и прочностью
	Аддитивные технологии	Формирование изделий сложной геометрии
Функциональное назначение	Конструкционные	Строительство, автомобилестроение
	Тепло- и звукоизоляционные	Строительные панели
	Биоразлагаемые и функциональные	Экологичные и специальные материалы

1.1.2. Современное состояние рынка полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями

По данным отчета Natural Fiber Composites Market от Grand View Research, глобальный рынок композитов с природным волокном оценивался в примерно 9,44 млрд USD в 2024 г. и прогнозируется к росту до 18,65 млрд USD к 2030 г. при среднегодовом темпе роста около 12 % в период с 2025 по 2030 г. [31]. Основными причинами роста являются ужесточение экологических норм [10], сокращение зависимости от ископаемых ресурсов и повышение спроса на легкие и прочные материалы в автомобильной, строительной и упаковочной отраслях [32, 33].

Согласно отчетам Allied Market Research 2022 г. [34], наибольшая доля рынка биокompозитов приходится на Северную Америку и Европу, где активно внедряются «зеленые» технологии. В частности, в Европе доля ПКМ с растительными наполнителями в общем объеме полимерных материалов составляет около 15 %, а к 2030 году прогнозируется увеличение до 25 %. В Азиатско-Тихоокеанском регионе, особенно в Китае и Индии, наблюдается значительный рост производства биокompозитов благодаря доступности растительных наполнителей (например, рисовой шелухи, бамбука, джута) и развитию перерабатывающей промышленности.

Рынок полимерных композитов с растительными наполнителями в России находится на этапе формирования и в 2022 году оценивался в \$120 млн, что составляет менее 1 % от мирового рынка (более \$24 млрд) [35]. За период 2017-2023 гг. общий рынок композитов в РФ удвоился, а сегмент биокompозитов демонстрирует ежегодный рост на уровне 15-20 %. Согласно оценке Минпромторга, рынок полимеров с растительными наполнителями в России достиг 15 млрд руб. в 2023 г. с прогнозом до 40 млрд руб. к 2030 г. Основные направления применения включают строительную отрасль (35 % потребления композитов), где продажи изделий из древесно-полимерных композитов выросли на 32 % за 2020-2024 гг., а также автопром и упаковку. Поддержка со стороны программ импортозамещения и переход к устойчивому развитию обеспечивают основу для дальнейшего роста, при этом к 2030 г. планируется увеличить долю России на глобальном рынке композитов до 3 % [36-39].

1.1.3. Практическое применение полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями

В современном материаловедении значительное внимание уделяется разработке и внедрению экологически устойчивых ПКМ, наполненных растительными наполнителями. Особый интерес представляют

сельскохозяйственные отходы, такие как солома, лузга злаковых и масличных культур, жмых, стебли растений и другие растительные отходы, которые обладают высокой доступностью, низкой стоимостью и значительным потенциалом для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств ПКМ [40].

Практическая применимость композитов с растительными наполнителями проявляется прежде всего в строительной индустрии. Композиты на основе отходов рисовой шелухи или льняной костры применяются при изготовлении панелей, изоляционных материалов и декоративных элементов, обладающих улучшенными акустическими и теплоизоляционными свойствами [33]. В автомобилестроении подобные материалы находят применение в производстве интерьерных деталей, таких как облицовочные панели и подлокотники, где сочетание легкости и достаточной механической прочности является критически важным [30].

Несмотря на преимущества, применение растительных наполнителей в ПКМ сопряжено с необходимостью предварительной обработки для улучшения адгезии к полимерной матрице, а также повышенной гигроскопичностью, что может ограничивать эксплуатационные характеристики материала [8].

1.1.5. Растительные наполнители для полимерных композиционных материалов на основе термопластов

Включение растительных наполнителей в термопластичные полимерные матрицы представляет собой перспективное направление в создании композиционных материалов, что подтверждается результатами многочисленных отечественных и зарубежных исследований [56-58].

Эффективное использование отходов сельского хозяйства (рисовой шелухи, волокон льна, конопли, подсолнечной лузги и др.) в композитах на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида требует

обеспечения высокой физико-химической совместимости между наполнителем и полимерной матрицей [56]. Решающую роль в достижении данной совместимости играет применение модифицирующих добавок, способствующих улучшению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер/наполнитель. Как следствие, целенаправленная модификация поверхности растительного наполнителя приводит не только к усилению межфазного взаимодействия, но и к существенному изменению комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств композитов [57].

Экспериментально установлено, что введение растительных наполнителей в термопластичные матрицы способствует увеличению жесткости и прочности материалов при одновременном снижении их плотности, что обуславливает основное технологическое преимущество подобных систем - возможность получения легких конструкционных материалов [6, 58]. При этом механические, термические и эксплуатационные характеристики конечного продукта в значительной степени зависят от вида и природы используемого наполнителя, что объясняется различиями в их химическом составе, степени кристалличности и морфологических характеристиках. Следовательно, целенаправленный подбор и модификация растительного наполнителя являются необходимым условием проектирования полимерных композиционных материалов с заданным комплексом свойств [23, 59].

В таблице 1.2 представлена классификация и химический состав различных типов растительных наполнителей, используемых в полимерных композиционных материалах на основе термопластов [27]. Основными структурными компонентами растительных наполнителей являются целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и кремнезем. Целлюлоза представляет собой основной структурообразующий элемент, формирующий каркас растительного наполнителя и определяющий его высокую механическую прочность [57]. В то же время развитая пористая структура и наличие

большого числа гидроксильных групп обуславливают выраженную гидрофильность целлюлозы и ее склонность к влагопоглощению [58]. Остаточная влага, присутствующая в наполнителе, может выступать в качестве вспенивающего агента в процессе переработки, что приводит к формированию пористой структуры композита и снижению адгезии на границе раздела фаз полимер/наполнитель, отрицательно влияя на физико-механические свойства ПКМ [59].

Таблица 1.2 – Классификация и химический состав различных типов растительных наполнителей, используемых в ПКМ на основе термопластов

Тип растительного наполнителя	Примеры сырья	Основные химические компоненты
Древесные	Опилки, древесная мука, щепа	Целлюлоза (40-50 %), гемицеллюлозы (20-30 %), лигнин (20-30 %), экстрактивные вещества
Лубяные волокна	Костра льна, короткое волокно	Целлюлоза (60-80 %), гемицеллюлозы (10-20 %), лигнин (2-5%)
Стеблевые	Солома злаковых (пшеница, рис)	Целлюлоза (35-45 %), гемицеллюлозы (25-35 %), лигнин (15-20 %), минеральные примеси
Сельскохозяйственные отходы оболочек	Рисовая и гречневая шелуха	Целлюлоза (30-40 %), лигнин (20-30 %), кремнезем SiO ₂ (15-25 %)
Плодовые и семенные оболочки	Скорлупа орехов	Целлюлоза (25-30 %), лигнин (30-40 %), гемицеллюлозы (20-25 %)
Отходы переработки плодов	Косточки плодов (оливка, персик)	Лигнин (30-50 %), целлюлоза (15-25 %), экстрактивные вещества

Термическая деструкция целлюлозы начинается при температурах порядка 200 °С, что соответствует типичным температурным режимам переработки термопластичных ПКМ, в том числе на основе полиэтилена и полипропилена [60].

Лигнин является природным ароматическим полимером, содержащим значительное количество полярных функциональных групп, прежде всего гидроксильных. При нагревании до температур около 180 °С лигнин подвергается термической деструкции, сопровождающейся выделением воды и диоксида углерода, что может приводить к ухудшению структуры и снижению физико-механических характеристик полимерных

композитов [61]. Кроме того, лигнин характеризуется низкой устойчивостью к воздействию света, и под действием ультрафиолетового излучения его деградация сопровождается изменением окраски композитных материалов [62].

Гемицеллюлоза формирует аморфную трехмерную матрицу, окружающую целлюлозные микрофибриллы, и включает в свой состав различные полисахариды, такие как ксиланы, глюкуроноксиланы, арабиноксиланы, глюкоманнаны и ксилоглюканы [59]. По сравнению с целлюлозой гемицеллюлоза обладает меньшей термической стабильностью и подвергается деструкции в температурном диапазоне 160-180 °С. В ходе термического разложения возможно образование уксусной кислоты и других низкомолекулярных соединений, способных оказывать негативное влияние на перерабатывающее оборудование и свойства ПКМ [63].

Кремнезем, присутствующий в составе некоторых растительных наполнителей, образует силикатные структуры, влияющие на влаго- и термостойкость материалов. Наполнители с повышенным содержанием кремнезема, в частности рисовая шелуха, характеризуются пониженным влагопоглощением и повышенной термической стабильностью по сравнению с растительными наполнителями, содержащими преимущественно лигноцеллюлозную фазу [57].

Помимо основных структурных компонентов, растительные наполнители содержат неструктурные вещества, включая смолы, воски и минеральные примеси, которые могут существенно влиять на физико-химические свойства наполнителей и их взаимодействие с полимерной матрицей [58]. Влага, присутствующая в растительных волокнах, играет ключевую роль при формировании межфазного взаимодействия, особенно в системах с гидрофобными полимерными матрицами, где высокая гигроскопичность наполнителя приводит к снижению адгезии и механических характеристик композита [58].

Морфология поверхности растительных наполнителей является одним из определяющих факторов адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей. Многоуровневая структура, включающая микро- и наноразмерные элементы, способствует механическому зацеплению и повышению эффективности межфазного взаимодействия [56]. Наполнители с высоким содержанием целлюлозы, такие как древесная мука и лубяные волокна, характеризуются развитой шероховатостью поверхности и наличием микропор, что положительно сказывается на формировании структуры ПКМ [57]. Рисовая и подсолнечная шелуха, несмотря на относительно более низкое содержание целлюлозы, также находят применение в качестве растительных наполнителей благодаря особенностям химического состава и морфологии поверхности.

Особый интерес среди перечисленных растительных наполнителей представляет рисовая шелуха, которая, помимо лигноцеллюлозной природы, характеризуется повышенным содержанием кремнезема, что определяет специфику ее взаимодействия с термопластичными матрицами и влияние на эксплуатационные свойства композитов [58]. В связи с этим в литературе уделяется значительное внимание не только химическому составу и морфологии рисовой шелухи, но и выбору рациональной степени ее наполнения в полимерной матрице [59].

Анализ результатов экспериментальных исследований композитов на основе полипропилена, наполненных рисовой шелухой, показывает, что дозировка является одним из ключевых факторов, определяющих физико-механические и технологические характеристики материала [51]. Установлено, что при увеличении содержания наполнителя до 40-50 мас.% наблюдается рост модуля упругости и прочности при растяжении и изгибе, что связано с формированием более жесткого каркаса за счет дисперсной фазы [51]. В ряде работ подчеркивается, что в этом диапазоне достигается наиболее сбалансированное сочетание прочностных характеристик и

жесткости композитов на основе полипропилена и растительных отходов [15, 16].

Вместе с тем дальнейшее повышение степени наполнения свыше 50 мас.% приводит к ухудшению структуры материала: возрастает пористость, усиливается агломерация частиц наполнителя и ухудшается смачивание их полимерной матрицей, что сопровождается снижением прочности и ударной вязкости композита [60]. Кроме того, при высоком содержании рисовой шелухи существенно ухудшается перерабатываемость расплава, увеличивается вязкость и возрастает вероятность дефектов формования, что ограничивает практическое применение таких систем [12, 15].

С другой стороны, уменьшение доли наполнителя ниже 40-50 мас.% приводит к росту содержания полимерной матрицы, являющейся более дорогостоящим компонентом композиции. При этом улучшение механических характеристик по сравнению с композитами, содержащими 50 мас.% рисовой шелухи, как правило, носит ограниченный характер и не компенсирует увеличение себестоимости материала [15, 16]. В обзорных работах по природно-наполненным термопластам подчеркивается, что высокие степени наполнения позволяют существенно снизить стоимость композитов при сохранении приемлемого уровня эксплуатационных свойств [6, 28].

Таким образом, на основании анализа литературных данных можно заключить, что содержание рисовой шелухи на уровне 50 мас.% в композитах на основе полипропилена является компромиссным и технологически обоснованным, обеспечивая оптимальный баланс между физико-механическими характеристиками материала и экономическими показателями [12, 51].

Несмотря на преимущества растительных наполнителей в ПКМ, важным направлением является разработка методов улучшения совместимости растительных наполнителей с полимерной матрицей, что

позволяет повышать физико-механические и эксплуатационные свойства, включая стойкость к атмосферным воздействиям [7, 8].

1.1.6. Особенности межфазного взаимодействия полипропилена с рисовой шелухой

Среди растительных наполнителей рисовая шелуха занимает особое положение вследствие выраженной органо-минеральной природы поверхности частиц. В отличие от древесной муки и лубяных волокон, поверхность которых преимущественно представлена лигноцеллюлозной фазой, оболочка рисовой шелухи содержит значительное количество аморфного диоксида кремния, локализованного во внешнем эпидермальном слое [10, 13]. В результате формируется гетерогенная поверхность, включающая углеводные, ароматические и силикатные участки с различной поверхностной энергией [15].

Полипропилен относится к неполярным полиолефинам и характеризуется преимущественно дисперсионным типом межмолекулярных взаимодействий; в его макромолекулах отсутствуют функциональные группы, способные к образованию водородных связей [25]. Поверхность рисовой шелухи, напротив, содержит значительное количество гидроксильных групп целлюлозы и гемицеллюлоз, что определяет гидрофильность растительного наполнителя и его склонность к влагопоглощению [58]. Различие полярности фаз приводит к ограниченному смачиванию поверхности наполнителя расплавом полимера и формированию межфазных дефектов структуры, что является типичной проблемой для натуральных волокон в матрицах термопластов [28].

Дополнительным фактором является кремнеземная оболочка частиц. Аморфный SiO_2 обладает высокой поверхностной энергией и формирует развитый минеральный поверхностный слой, который частично экранирует органическую часть наполнителя [15]. Вследствие этого контакт полипропилена с наполнителем в значительной степени реализуется через минерально-органическую границу, что усложняет формирование прочного

межфазного слоя в отсутствие целенаправленной модификации [16]. В исследованиях композитов полипропилен/рисовая шелуха неоднократно подчеркивается связь межфазного состояния (смачивания, пористости и дефектности) с уровнем механических характеристик и устойчивостью структуры при переработке [15, 51].

Лигнин является природным ароматическим полимером, содержащим как полярные функциональные группы, так и менее полярные ароматические фрагменты, что может повышать совместимость с полиолефинами по сравнению с чисто углеводной поверхностью [60]. Однако природное распределение лигнина по поверхности частиц неоднородно, а вклад гидрофильных компонентов (целлюлоза/гемицеллюлозы) и кремнезема, как правило, остается определяющим, что отражается на необходимости применения методов повышения совместимости растительных наполнителей с полимерными матрицами [2, 6].

Таким образом, межфазное взаимодействие в системе полипропилен - рисовая шелуха определяется сочетанием трех факторов: гидрофильности углеводной фазы, высокой полярности кремнеземной оболочки и наличия участков поверхности, обогащенных лигнином [58]. Указанные особенности обуславливают необходимость применения технологических подходов к улучшению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер/наполнитель, включая поверхностные обработки и использование модифицирующих добавок (совместителей и связующих агентов) [7, 8].

1.2. Современные подходы к модификации растительных наполнителей

Одним из ключевых особенностей при разработке ПКМ с растительными наполнителями является обеспечение совместимости между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильными растительными наполнителями. Для достижения этой цели применяются методы физической и химической модификации поверхности наполнителей, а также введение

совместителей. Эти подходы позволяют улучшить адгезию на границе раздела фаз, что, в свою очередь, способствует повышению эксплуатационных характеристик композитов и расширяет их область применения.

Развитие технологий модификации растительных наполнителей является одной из ключевых тенденций в данной области. Физические методы, такие как измельчение и термическая обработка, химические методы, включая обработку щелочами и силикатами, а также биохимические подходы с использованием ферментных препаратов, направлены на улучшение адгезии между наполнителем и полимерной матрицей [6, 8, 20, 23]. Это позволяет повысить физико-механические и термические характеристики ПКМ, что расширяет области их применения. Далее рассмотрены физические, химические и биологические методы обработки растительных наполнителей.

1.1.4. Свойства полимерных матриц для полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями

В настоящее время в качестве полимерной матрицы для ПКМ с растительными наполнителями применяются термопласты, терморезистивные смолы и биополимеры [40]. В качестве матричных материалов для композитов с растительными наполнителями используются такие термопласты, как полипропилен, полистирол, полиэтилен и поливинилхлорид. Важными преимуществами термопластичных матриц с растительными наполнителями являются их технологичность при переработке и экономическая эффективность по сравнению с другими классами полимерных материалов [41].

Полиэтилен занимает особое положение среди термопластичных полимеров благодаря сочетанию доступности, технологичности переработки и комплекса эксплуатационных характеристик, определяющих его широкое

применение в промышленности [42]. В зависимости от условий синтеза и молекулярной архитектуры в промышленной практике используются различные структурные модификации полиэтилена, существенно различающиеся по физико-механическим и эксплуатационным свойствам [43]. Полиэтилен низкой плотности характеризуется разветвленной макромолекулярной структурой, что обуславливает его высокую эластичность, деформационную стойкость и устойчивость к ударным нагрузкам. При этом материал отличается химической инертностью и хорошими оптическими свойствами, однако уступает другим модификациям полиэтилена по уровню механической прочности и стойкости к фото- и термоокислительной деструкции [44]. Полиэтилен высокой плотности, обладающий преимущественно линейной структурой макромолекул и повышенной степенью кристалличности, характеризуется увеличенной жесткостью, прочностью и термической стабильностью [44]. Совокупность указанных свойств определяет его использование при изготовлении изделий, эксплуатируемых в условиях повышенных механических нагрузок и воздействия агрессивных сред. Материал демонстрирует пониженную газо- и влагопроницаемость и повышенную устойчивость к ультрафиолетовому излучению, однако отличается меньшей гибкостью по сравнению с полиэтиленом низкой плотности [45]. Полиэтилен средней плотности занимает промежуточное положение среди полиолефинов, сочетая умеренные показатели механической прочности и эластичности. Его эксплуатационные характеристики в значительной степени определяются параметрами синтеза и степенью кристалличности, что обуславливает возможность целенаправленного подбора материала под конкретные области применения [45].

Полипропилен относится к числу наиболее распространенных термопластичных полимеров, широко применяемых в качестве матричных материалов для полимерных композиционных систем, при этом его эксплуатационные свойства в значительной степени определяются

структурными особенностями и способом получения [46]. Гомополимер полипропилена, состоящий исключительно из пропиленовых звеньев, характеризуется жесткостью и прочностью, что обуславливает его использование при производстве упаковочных материалов, автомобильных компонентов и изделий бытового назначения [47]. Сополимеры полипропилена подразделяются на статистические и блочные, различающиеся характером распределения мономерных звеньев в макромолекулярной цепи и, как следствие, совокупностью физико-механических свойств [48]. Статистические сополимеры полипропилена обладают повышенной ударной вязкостью и эластичностью по сравнению с гомополимером, что расширяет области их применения в изделиях, эксплуатируемых в условиях динамических и ударных нагрузок [49]. Блочные сополимеры полипропилена сочетают высокую прочность с улучшенной ударостойкостью и термостойкостью, что обеспечивает их применение в изделиях, предназначенных для эксплуатации при пониженных температурах и в условиях повышенных механических воздействий [50, 51].

Поливинилхлорид (ПВХ) относится к числу наиболее технологичных и широко применяемых конструкционных термопластов, используемых в строительстве и технических областях, включая композиционные материалы с растительными наполнителями [52, 53]. Его особое положение обусловлено возможностью целенаправленного регулирования комплекса свойств в широком диапазоне за счет варьирования состава и типа вводимых стабилизаторов, пластификаторов, наполнителей и других функциональных добавок [54]. ПВХ характеризуется высокой механической прочностью, твердостью и жесткостью, что связано с высокой когезионной плотностью материала и наличием выраженных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных полярностью связей C-Cl. Материал проявляет высокую химическую стойкость к маслам, жирам, кислотам и щелочам, а также обладает удовлетворительными диэлектрическими свойствами, что

расширяет области его практического применения [54]. Вместе с тем ПВХ характеризуется пониженной ударной вязкостью, особенно при пониженных температурах, а также ограниченной термостабильностью, обусловленной склонностью к термической деструкции с выделением хлористого водорода при нагреве выше температуры переработки [55]. Указанные недостатки эффективно компенсируются введением стабилизирующих систем и модификаторов ударной вязкости, что позволяет получать материалы с заданными эксплуатационными характеристиками [54]. Жесткий поливинилхлорид находит основное применение при производстве труб, оконных и фасадных профилей, сайдинга и других строительных изделий, для которых критически важны стабильность формы, долговечность и устойчивость к воздействию атмосферных факторов [52].

1.2.1. Физические методы обработки растительных наполнителей

Физические методы модификации растительных наполнителей направлены на изменение их структурно-морфологических и поверхностных характеристик, что способствует повышению адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей и улучшению совместимости в композиционных материалах [62, 63].

Термическая обработка является одним из ключевых методов физической модификации, включающим контролируемый нагрев в диапазоне 100-200 °С для удаления влаги и летучих соединений, снижающих термическую стабильность композита. Частичная карбонизация при пиролизной обработке способствует повышению гидрофобности наполнителя. Основным недостатком данного подхода является сложность управления степенью деструкции лигноцеллюлозных компонентов: перегрев приводит к термическому разложению и снижению механической прочности самого наполнителя, а недостаточная обработка не обеспечивает необходимого уровня гидрофобности [64-69].

Плазменная обработка обеспечивает активацию поверхности за счет образования функциональных групп под воздействием низкотемпературной плазмы, что улучшает адгезию с полимерной матрицей. Исследования показывают, что обработка плазмой в инертных или реакционноспособных газовых средах приводит к очистке поверхности, изменению смачиваемости, воспламеняемости и способности к окрашиванию [70, 71]. Установлено, что плазменная обработка растительных волокон способствует увеличению физико-механических свойств, а также улучшает гидрофильность [66]. Ключевым ограничением метода является его поверхностный характер и нестабильность введенных функциональных групп во времени, что может приводить к снижению эффективности модификации при хранении или последующей переработке. Также процесс трудно масштабировать для объемной обработки сыпучих дисперсных наполнителей, таких как рисовая шелуха, и он требует дорогостоящего вакуумного оборудования [64, 65].

Радиационная модификация представляет собой метод направленного изменения поверхностной энергии и адгезионных свойств материалов посредством воздействия ионизирующего излучения, в частности ультрафиолетового и гамма-излучения.

В качестве экологически безопасного и экономически целесообразного подхода ультрафиолетовое облучение применяется для модификации растительных волокон. Его действие приводит к деструкции гемицеллюлозы и лигнина, что обуславливает изменение физико-химических характеристик волокнистых материалов [72-74]. Исследования демонстрируют, что УФ-обработка влияет на морфологию волокон, а сочетанное воздействие ультрафиолета и озона способствует увеличению поверхностной энергии и улучшению адгезии в полимерных композиционных материалах, содержащих древесные наполнители [73]. Полученные таким образом модифицированные волокна находят практическое применение в текстильной промышленности [71]. Недостатком УФ-обработки является ее

малая проникающая способность, что ограничивает глубину модификации только приповерхностным слоем частиц.

Гамма-излучение, обладающее большей проникающей способностью, индуцирует структурные преобразования на молекулярном уровне, усиливая взаимодействие между субстратом и целлюлозой. Процессы, сопровождающие такое облучение, включают дегидратацию и распад сахаридов [75, 76]. В результате гамма-обработка приводит к увеличению шероховатости поверхности и повышению жесткости растительных волокон [75]. Несмотря на высокую эффективность, широкое применение радиационных методов, особенно с использованием гамма-излучения, сдерживается необходимостью обеспечения строгих мер радиационной безопасности, высокой стоимостью оборудования и сложностью управления процессами деструкции в гетерогенных природных комплексах [64].

Механическая обработка включает измельчение частиц до микронного или нанометрового уровня (например, получение микрофибриллированной целлюлозы или нанокристаллов) с использованием шарового измельчения, дезинтеграторов и ультразвуковой диспергации [77, 78]. Традиционные методы механического измельчения часто носят неспецифический характер и могут приводить к деградации кристаллической структуры целлюлозы, что негативно сказывается на ее армирующем потенциале [78]. В литературе основное внимание уделяется влиянию механической обработки на диспергирование и морфологию наполнителей [65, 66], в то время как фундаментальные механизмы направленного механохимического разрушения сложных природных комплексов и возможности управления этим процессом для интенсификации последующих химических или биологических модификаций остаются недостаточно изученными [67, 68].

1.2.2 Химические методы обработки растительных наполнителей

Химическая обработка природных волокон представляет собой эффективный способ направленного изменения их физико-химических характеристик за счет взаимодействия с активными реагентами. Основной целью таких модификаций является придание волокнистым материалам заданных технических свойств, включая снижение их гидрофильности [79]. А также эти процессы способствуют очистке поверхности волокон от нецеллюлозных компонентов, включая воски, пектины и минеральные примеси, что приводит к увеличению микрорельефа поверхности и улучшению адгезионных свойств [80, 81].

Технологии химической модификации охватывают широкий спектр методов, таких как обработка щелочными растворами, силанизация, ацетилирование, бензоилирование, а также применение пероксидных соединений. Далее рассмотрены методы химической модификации.

Щелочная модификация обеспечивает удаление лигнина, гемицеллюлоз и пектиновых веществ, что приводит к активизации целлюлозных макромолекул на поверхности волокон [82]. Как показано на рисунке 1.1, под действием NaOH происходит ионизация гидроксильных групп с образованием алкоголятов, что существенно повышает химическую активность поверхности. Исследования [83-84] демонстрируют, что оптимальная дозировка щелочного раствора (5 %) способствует снижению гидрофильности волокон и улучшению их адгезии к полимерной матрице. Главным недостатком метода является его низкая селективность и образование большого объема щелочных стоков, требующих дорогостоящей нейтрализации. Кроме того, процесс эффективно протекает в поверхностных слоях, слабо затрагивая внутренние области частиц наполнителя, что ограничивает глубину модификации.

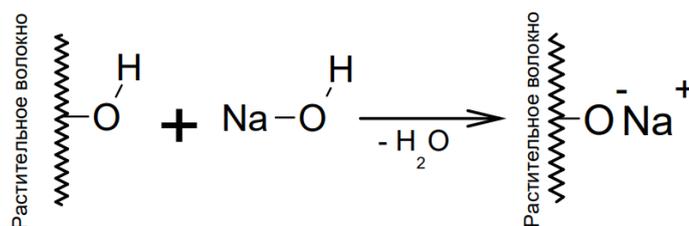


Рисунок 1.1 – Механизм щелочной модификации растительных волокон

Силановые соединения применяются в качестве связующих агентов благодаря их бифункциональной природе [85]. Механизм силанизации (рисунок 1.2) включает гидролиз алкоксисилановых групп с последующим образованием силанольных производных, способных к взаимодействию как с гидроксильными группами волокон, так и с функциональными группами полимерной матрицы. Это приводит к формированию силоксановых мостиков на границе раздела фаз, что значительно улучшает адгезионные характеристики композита [86]. Эффективность силанизации возрастает при предварительной щелочной обработке, которая увеличивает количество реакционных центров на поверхности волокон [87]. Основные ограничения метода связаны с высокой стоимостью силанов, чувствительностью процесса гидролиза к влажности среды, а также сложностью обеспечения равномерного покрытия на развитой поверхности пористых наполнителей.

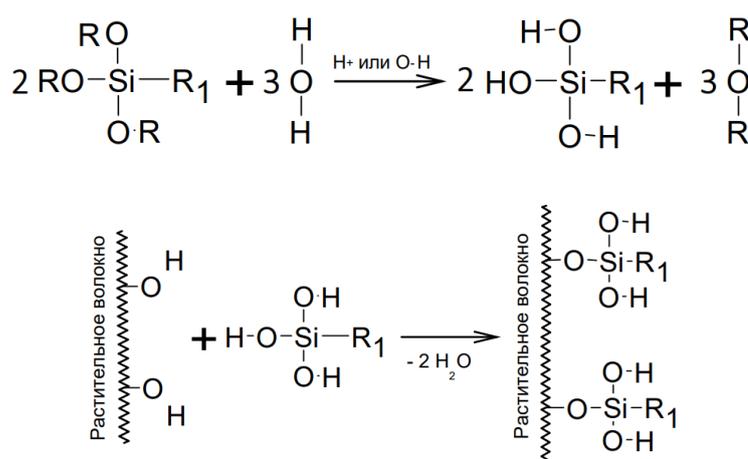


Рисунок 1.2 – Механизм силанизации растительных волокон

Ацетилирование природных волокон уксусным ангидридом (рисунок 1.3) приводит к замещению гидроксильных групп на ацетильные, что снижает полярность поверхности и улучшает ее совместимость с

неполярными полимерами [88]. Согласно данным [89], реакция преимущественно затрагивает аморфные компоненты (лигнин и гемицеллюлозы), тогда как кристаллические области целлюлозы остаются менее доступными для реагента. Аналогичный эффект достигается при бензоилировании (рисунок 1.4), где введение бензоильных групп (C_6H_5CO-) повышает термическую стабильность волокон [90]. Однако данный метод часто требует катализаторов (пиридин) и длительного времени реакции, что делает его малоприменимым для непрерывных технологий.

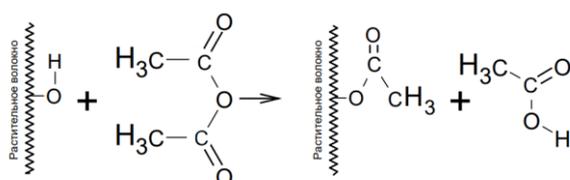


Рисунок 1.3 – Механизм ацетилирования натуральных волокон

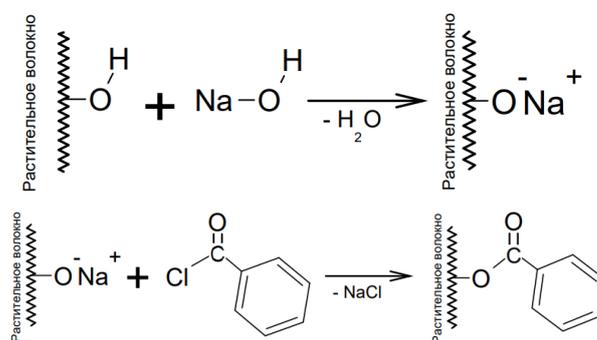


Рисунок 1.4 – Реакция щелочной модификации с последующей реакцией между волокном и бензоилхлоридом

Обработка пероксидом бензоила (рисунок 1.5) инициирует свободнорадикальные реакции на поверхности волокон, сопровождающиеся удалением восков и пектинов. Это приводит к увеличению шероховатости поверхности и улучшению механических свойств композитов [91]. Аналогично применение хлорида бензодиазония (рисунок 1.6) способствует снижению гидрофильности и повышению прочности на растяжение за счет образования стабильной границы раздела с полимерной матрицей. Основной проблемой при использовании пероксидов и диазониевых солей является сложность контроля радикальных процессов, которые могут приводить к нежелательной деструкции целлюлозной основы.

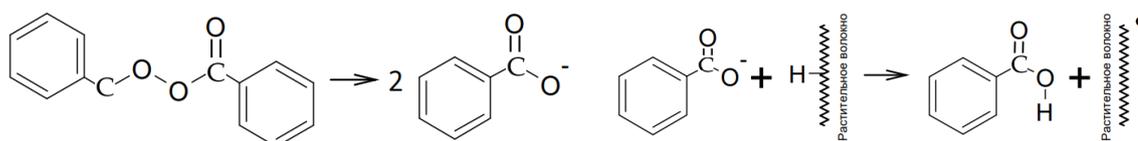


Рисунок 1.5 – Механизм модификации растительного волокна пероксидом бензоила

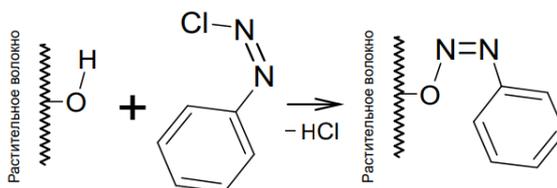


Рисунок 1.6 – Реакция хлорида бензеназона с натуральными волокнами

Таким образом, химические методы модификации позволяют целенаправленно изменять свойства природных волокон, расширяя возможности их применения в композиционных материалах. Комбинирование различных методов обработки обеспечивает синергетический эффект, способствующий улучшению механических и эксплуатационных характеристик конечных продуктов. Одним из наиболее перспективных направлений является щелочная обработка в условиях высокосдвиговых деформаций, которая приводит к нарушению целостности органо-минеральной структуры лигноцеллюлозной матрицы и увеличению удельной поверхности частиц, что способствует интенсификации химических взаимодействий и снижению требуемых концентраций реагентов.

1.2.3. Биологические методы модификации поверхности натуральных волокон: механизмы и перспективы применения

В отличие от химической модификации, биологические подходы обработки растительных наполнителей являются экологически более безопасными, поэтому демонстрируют существенные преимущества с точки зрения устойчивого развития [92-94].

Грибковая обработка волокон с использованием белой гнили *Schizophyllum commune* приводит к структурным изменениям на молекулярном уровне. Внеклеточные ферментные препараты, включая лигнинпероксидазу и Mn-пероксидазу, катализируют окислительную деградацию лигнина через образование феноксильных радикалов [95]. Исследования методом инфракрасной спектроскопии показывают уменьшение интенсивности характеристических полос поглощения при 1510 см^{-1} и 1600 см^{-1} , соответствующих ароматическим кольцам лигнина [96]. Параллельно рентгеноструктурный анализ фиксирует увеличение индекса кристалличности целлюлозы с 65 % до 72-75 %, что коррелирует с улучшением механических свойств композитов [97]. Основным недостатком метода является его длительность (от нескольких дней до нескольких недель). Процесс требует контроля стерильности, температуры, влажности и аэрации, что делает его сложным и дорогим для масштабирования.

Ферментативная модификация поверхности растительных волокон осуществляется с применением селективных ферментных комплексов, воздействующих на отдельные компоненты лигноцеллюлозной матрицы. Гидролазы, включая ксиланазы и пектиназы, обеспечивают контролируемое удаление гемицеллюлоз и пектиновых веществ, формирующих аморфную межфибриллярную матрицу клеточной стенки [98]. Эффективность гидролиза определяется активностью ферментного препарата, температурой обработки ($45\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и кислотностью среды (pH 4,5-6,5) [99]. По данным термогравиметрического анализа удаление низкотемпературных компонентов сопровождается повышением термической стабильности обработанных волокон на $15\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]. Основным ограничивающим фактором процесса является низкая скорость диффузии ферментов в плотную структуру растительных частиц, а также их частичная инактивация на поверхности.

Использованные в работе ферментные препараты характеризуются различной субстратной специфичностью по отношению к компонентам клеточной стенки. Препарат Allzyme Vegpro содержит целлюлазу и протеазу. Целлюлаза катализирует гидролиз β -1,4-гликозидных связей преимущественно в аморфных участках целлюлозы, способствуя частичному раскрытию микрофибрилл, тогда как протеаза расщепляет белковые соединения поверхностного слоя, удаляя адсорбционные пленки и повышая доступность функциональных групп. Препарат Ronozyme VP содержит комплекс ферментов, воздействующих на нецеллюлозные полисахариды. β -глюканаза гидролизует β -гликозидные связи гемицеллюлоз, формирующих аморфную матрицу клеточной стенки, а пектиназа разрушает пектиновые вещества, выполняющие роль межклеточного связующего. Это приводит к дезагрегации структурных элементов оболочки и высвобождению целлюлозных микрофибрилл без существенного разрушения их кристаллической структуры. Таким образом, ферментативная обработка носит поверхностно-селективный характер: Ronozyme VP обеспечивает разрушение аморфной полисахаридной матрицы, а Allzyme Vegpro очищает и активирует поверхность целлюлозных волокон.

Перспективным направлением является осаждение бактериальной целлюлозы, синтезируемой штаммами *Gluconacetobacter xylinus*. Наноструктурированное покрытие характеризуется уникальной морфологией, выявляемой методами сканирующей электронной микроскопии. Диаметр целлюлозных фибрилл составляет 20-100 нм при степени полимеризации более 2000, что обеспечивает образование трехмерной сети с механической прочностью 15-20 ГПа [101]. Исследования методом атомно-силовой микроскопии подтверждают формирование нанопористой структуры с размерами ячеек 50-200 нм, способствующей механическому зацеплению с полимерной матрицей [102]. Недостатки данного метода схожи с методом грибковой обработки: большая

длительность процесса, требующая контроля стерильности, температуры, влажности и аэрации.

Современные биотехнологические подходы включают разработку каскадных ферментативных систем и создание синтетических микробных консорциумов. Генетическая модификация продуцентов ферментов направлена на повышение их термостабильности и субстратной специфичности [103]. Математическое моделирование кинетики биологических процессов позволяет оптимизировать параметры обработки и прогнозировать свойства конечных материалов [104]. Биологические методы модификации соответствуют принципам циркулярной экономики и открывают новые возможности для создания высокоэффективных экологичных композитов [105]. Таким образом, для преодоления такого ограничения биологических методов как низкая скорость реакции, необходим поиск подходов к ее интенсификации. Наиболее логичным решением является физическая обработка наполнителя (высокодвиговые воздействия), которая за счет разрушения плотных природных компонентов и увеличения доступной поверхности может ускорить биологическое воздействие.

1.3. Влияние добавок на свойства полимерных композитов на основе полимера и растительного наполнителя

Современные исследования в области полимерных композитов демонстрируют ключевую роль совместителей в формировании межфазных взаимодействий между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильными растительными наполнителями. Наиболее эффективными среди них являются реактопласты, содержащие полярные функциональные группы, в частности малеиновый ангидрид (МА), который химически модифицирует полимерную цепь [106]. Механизм действия таких совместителей, например малеинизированного полипропилена (МА-g-PP),

заключается в образовании ковалентных связей между ангидридными группами и гидроксильными группами целлюлозного наполнителя, что подтверждается данными ИК-спектроскопии появлением характерных полос поглощения при 1710-1730 см⁻¹, соответствующих сложноэфирным связям [107].

Коммерческие марки совместителей, такие как «Bondyram» (Polyram) и «Fusabond» (DuPont), демонстрируют различную эффективность в зависимости от степени функционализации. Например, продукт Scona (Ethalen PP-g-МАН) компании «Новые полимерные технологии» с содержанием малеинового ангидрида 1,4 % и индексом текучести расплава >80 г/10 мин обеспечивает оптимальное диспергирование наполнителя благодаря сочетанию высокой реакционной способности и хорошей реологической совместимости с матрицей [108].

Альтернативные системы совмещения включают полиолефины, модифицированные акриловой кислотой «Полибонд» (BP), а также соединения на основе рицинолоксазолина и глицидилметакрилата, которые образуют поперечные связи через механизм ионной полимеризации [109]. Сравнительные исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показывают, что применение силановых связующих агентов в сочетании с ударными модификаторами типа SEBS позволяет повысить температуру стеклования композита на 10-15 °С за счет усиления межфазных взаимодействий [110, 111].

Пластификаторы и смазки, включая диоктилфталат, эпоксидированное соевое масло, а также специализированные смазывающие добавки, такие как Exad 19B, Exad 6B и Struktol RP11, существенно влияют на реологические характеристики композитов. Смазки, в свою очередь, обеспечивают уменьшение трения расплава, способствуя его стабильному течению и предотвращая прилипание к оборудованию. Однако механические испытания показывают нелинейную зависимость прочностных характеристик от содержания пластификатора – превышение оптимальной

дозировки (более 10 %) приводит к снижению модуля упругости на 25-30 % [112]. Применение смазывающих добавок в оптимальных дозировках (обычно 0,5-2,0 мас.%), как правило, не оказывает столь значительного негативного влияния на прочность, поскольку их основное действие направлено на модификацию поверхностных и реологических свойств, а не на пластификацию объемной полимерной матрицы.

Стабилизирующие системы на основе фенольных антиоксидантов в сочетании с фосфитами и UV-абсорберами (Tinuvin 770) существенно замедляют термоокислительную деградацию. Ускоренные испытания при 90 °С показывают, что оптимальное сочетание стабилизаторов (0,3-0,5 мас.%) увеличивает время сохранения 50 % первоначальной прочности с 200 до 800 часов. Особый интерес представляют биоразлагаемые стабилизаторы на основе лигнина, которые не только замедляют деградацию при эксплуатации, но и ускоряют разложение материала после вывода из использования, что подтверждается тестами на биоразлагаемость в соответствии со стандартом ISO 14855 [113].

Для предотвращения термоокислительной деструкции полимерной матрицы, которая может быть интенсифицирована присутствием природного наполнителя, в состав ПКМ вводят фенольный антиоксидант Ирганокс 1010 (BASF SE, Германия). Данная добавка выполняет функцию ингибитора радикальных цепных реакций окисления, препятствуя деструкции макромолекул под воздействием температуры и сдвиговых напряжений в экструдере, что способствует сохранению молекулярно-массового распределения и исходных свойств полимера. Применение такого стабилизатора является критически важным для обеспечения воспроизводимости технологического процесса и стабильности эксплуатационных характеристик конечного материала [114-118].

1.4. Выводы по главе 1

Проведенный анализ научных публикаций показал устойчивую тенденцию к использованию возобновляемых природных наполнителей в полимерных композиционных материалах, в том числе отходов сельскохозяйственного производства. Одним из перспективных видов сырья является рисовая шелуха, применение которой позволяет снизить содержание полимерной матрицы и стоимость композиции.

Установлено, что рисовая шелуха относится к органо-минеральным лигноцеллюлозным наполнителям, содержащим целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин и аморфный диоксид кремния. Особенности химического состава и строения поверхности обуславливают ее гетерогенную и преимущественно полярную природу. Показано, что в системе «полипропилен/рисовая шелуха» формирование свойств композита определяется состоянием межфазной границы. Различие полярности компонентов приводит к ограниченному смачиванию наполнителя расплавом полимера и снижению адгезионного взаимодействия, что негативно отражается на эксплуатационных характеристиках материалов. Анализ литературных данных свидетельствует о необходимости направленного регулирования межфазного взаимодействия путем модификации поверхности растительного наполнителя и применения совместителей. Таким образом, разработка методов повышения совместимости рисовой шелухи с полипропиленовой матрицей является актуальной задачей и определяет цель настоящего исследования.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Полипропилен

В качестве полимерной матрицы в работе использовали экструзионный полипропилен марки ПП Н250 GP/3 (ПП) производства ПАО «Сибур Холдинг» (г. Тобольск, Россия), представляющий собой гомополимер полипропилена общего назначения. Материал характеризуется высокой скоростью текучести расплава, оптимальным стабилизационным пакетом и сбалансированным комплексом физико-механических свойств, что обеспечивает его пригодность для переработки методами экструзии и получения полимерных композиционных материалов. Основные физико-механические характеристики полипропилена, заявленные производителем, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-механические характеристики полипропилена марки ПП Н250 GP/3

Показатель, ед. изм.	Значение	Методика
Показатель текучести расплава (230 °С, 2,16 кг), г/10 мин	25,0	ГОСТ 11645
Предел прочности при текучести (50 мм/мин), Мпа	30,0	ГОСТ 11262
Удлинение при текучести (50 мм/мин), %	10	ГОСТ 11262
Модуль упругости при изгибе (5 мм/мин), Мпа	1300	ГОСТ 9550
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23 °С, кДж/м ²	2,0	ГОСТ 19109
Температура размягчения по Вика при нагрузке 10 Н, °С	155	ГОСТ 15088
Температура изгиба под нагрузкой при 0,45 Мпа, °С	80	ГОСТ 12021
Температура хрупкости, °С	~ -10	ГОСТ 16782

2.1.2. Рисовая шелуха

В качестве наполнителя использовалась рисовая шелуха (РШ) производства ООО «Агродар» (г. Краснодар, Россия). Сырье представляет собой растительный побочный продукт переработки зерна риса, не содержащий посторонних примесей.

Соотношение линейных размеров недробленной шелухи составляло приблизительно 4:1, гранулометрический состав частиц находился в диапазоне 1–2 мм. Рисовая шелуха относится к лигноцеллюлозным материалам органико-минеральной природы. Органическая составляющая образована целлюлозой, гемицеллюлозами и лигнином. Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид состава $(C_6H_{10}O_5)_n$, гемицеллюлозы — гетерополисахариды (ксиланы и арабиноксиланы), лигнин – ароматический полимер фенилпропановой структуры.

Поскольку рисовая шелуха является побочным продуктом переработки сельскохозяйственного сырья и не имеет регламентированного нормативного документа (ГОСТ или ТУ), для обеспечения воспроизводимости результатов применен протокол входного контроля партии. Контроль включал подтверждение происхождения сырья, отсутствие посторонних примесей, а также соответствие морфологических и химических характеристик типичным значениям для лигноцеллюлозной рисовой шелухи. Протокол входного контроля приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Протокол входного контроля рисовой шелухи

Показатель, ед. изм.	Характеристика партии
Производитель	ООО «Агродар» (г. Краснодар, Россия)
Тип сырья	Побочный продукт переработки зерна риса
Наличие посторонних примесей	Не обнаружены
Форма частиц	Соотношение линейных размеров ~ 4:1
Размер частиц, мм	1–2 мм
Химическая природа	Лигноцеллюлозный органико-минеральный материал
Содержание целлюлозы, мас.%	32–45
Содержание гемицеллюлоз, мас.%	19–25
Содержание лигнина, мас.%	15–20
Содержание SiO ₂ , мас.%	15–25
Элементный состав (С, О, Н, Si), мас.%	Соответствует природной РШ*
Насыпная плотность, кг/м ³	100–150
Пористость, %	60–70
Удельная поверхность (ВЕТ), м ² /г	0,5–2,5
Влажность, %	<1

*Элементный состав характеризуется содержанием углерода 35-40 мас.%, кислорода 35-40 мас.%, водорода 4-6 мас.% и кремния 15-25 мас.%, а также присутствием калия, кальция и магния.

2.1.3. Агенты для биологической и химической модификации

Для направленной модификации поверхности рисовой шелухи применялись биологические (ферментативные) и химические методы обработки, обеспечивающие селективное воздействие на компоненты лигноцеллюлозной структуры растительного наполнителя. Использование ферментных препаратов позволяет изменять морфологию и химическую природу поверхности без глубокой деструкции частиц, тогда как щелочная обработка обеспечивает химическую активацию за счет удаления аморфных компонентов клеточной стенки.

В качестве биокатализаторов использовались два коммерческих мультиэнзимных препарата различной субстратной специфичности: Allzyme Vegpro (DuPont Nutrition & Biosciences, Дания) и Ronozyme VP (Novozymes A/S, Дания). Для химической модификации применялся гидроксид натрия марки «ч.» производства АО «Каустик» (Россия). Основные характеристики реагентов представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Препараты и реагенты, применяемые для модификации рисовой шелухи

Наименование	Основные активные компоненты	Характер действия
Allzyme Vegpro	Целлюлаза ≥ 45 Ед/г, протеаза ≥ 7500 Ед/г	Ферментативное воздействие на аморфные области целлюлозы и белковые компоненты поверхности
Ronozyme VP	Грибковая β -глюканаза 50 FBG/г, пектиназа 5000 PSU/г	Гидролиз гемицеллюлоз и пектинов
Гидроксид натрия (NaOH), «ч.»	NaOH	Щелочная активация поверхности, удаление аморфных компонентов

Препарат Allzyme Vegpro представляет собой мультиэнзимный комплекс белковой природы (смесь ферментов-гидролаз), основными активными компонентами которого являются целлюлазы (ЕС 3.2.1.4) и протеазы (ЕС 3.4.-.-). Целлюлазы катализируют гидролиз β -1,4-гликозидных связей в аморфных участках целлюлозы, а протеазы – расщепление пептидных связей белковых компонентов клеточной стенки. Таким образом,

препарат осуществляет селективное биокаталитическое разрушение поверхностных полисахаридно-белковых структур лигноцеллюлозной матрицы.

Препарат Ronozyme VP является мультиферментной системой на основе гидролаз, полисахаридов, включающей β -глюканазу (ЕС 3.2.1.6) и пектиназу – полигалактуроноазу (ЕС 3.2.1.15). β -Глюканаза катализирует расщепление β -глюкановых связей гемицеллюлоз, а пектиназа – гидролиз α -1,4-галактуроновых связей пектиновых веществ. В результате происходит селективное разрушение аморфных компонентов матрикса растительной клеточной стенки.

2.1.4. Совместители

В качестве совместителя для повышения межфазного взаимодействия между гидрофильным лигноцеллюлозным наполнителем и гидрофобной полимерной матрицей в работе использовался Fusabond P353 (DuPont, Уилмингтон, США), представляющий собой химически модифицированный сополимер полипропилена, привитый малеиновым ангидридом. Основные характеристики совместителя Fusabond P353 приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-химические характеристики совместителя Fusabond P353

Показатель, ед. изм.	Значение	Метод испытаний
Химическая природа	ПП-g-МА	-
Плотность, г/см ³	0,90	ASTM D792 / ISO 1183
Показатель текучести расплава (160 °С, 0,325 кг), г/10 мин	22,4	ASTM D1238 / ISO 1133
Температура кристаллизации, °С	93	ASTM D3418 / ISO 11357
Температура плавления, °С	135	ASTM D3418 / ISO 11357
Температура размягчения по Вика, °С	112	ASTM D1525 / ISO 306
Массовая доля привитого малеинового ангидрида, мас.%	0,8-1,2	Данные производителя

В качестве альтернативного совместителя применялся BONDYRAM 1101 (RAM Polymers, Мумбаи, Индия), представляющий собой малеинизированный гомополипропилен (ПП-g-МА). Основные физико-

химические характеристики совместителя Bondyram 1101 представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физико-химические характеристики совместителя BONDYRAM 1101

Показатель, ед. изм.	Значение	Метод испытаний
Химическая природа	ПП-g-MA	-
Плотность, г/см ³	0,9	ISO 1183
Показатель текучести расплава (190 °С, 2,16 кг), г/10 мин	150,0	ISO 1133
Температура плавления, °С	160,0	ISO 11357
Массовая доля привитого малеинового ангидрида, мас.%	1,0	Данные производителя

2.1.5. Технологические смазки

Технологические смазки применяются в технологии получения полимерных композиционных материалов для регулирования реологических свойств расплава в процессе переработки. Их использование направлено на снижение внутреннего трения между компонентами композиции и внешнего трения расплава о поверхности перерабатывающего оборудования, что способствует уменьшению энергозатрат при смешении, снижению термической нагрузки на полимерную матрицу и повышению стабильности процесса экструзии, особенно при переработке высоконаполненных систем.

В работе использовались смазывающие добавки различной природы и механизма действия. Основные характеристики используемых смазывающих добавок приведены в таблицах 2.5. и 2.6. В качестве внутренней смазки применялась добавка Struktol RP 11 (Schill & Seilacher, Германия), предназначенная для улучшения перерабатываемости полимерных композитов и снижения вязкости расплава при термомеханической обработке. В качестве внешних смазывающих добавок использовались Ehad 19B и Ehad 6B (ООО Полимерные Решения, Россия), обеспечивающие снижение трения расплава о стенки перерабатывающего оборудования и улучшение качества поверхности экструдированных изделий.

В состав композиций вводилась стеариновая кислота марки 1860 (FT Chem, Россия) (таблица 2.6), выполняющая функции смазывающей и поверхностно-активной добавки и способствующая улучшению перерабатываемости композиционного материала.

Таблица 2.5 – Характеристики смазывающих добавок, применяемых в работе

Показатель, ед. изм.	Struktol RP 11	Exad 6B и19B
Химическая природа / состав	Смесь на основе производных жирных кислот (жирные кислоты, эфиры / мыла)	Комплекс на основе сложных эфиров
Внешний вид	Пастилки (гранулы) от белого до светло-желтого цвета	Порошок / гранулы
Температура плавления, °С	50-60	63-66
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,01	0,92-0,94

Таблица 2.6 – Физико-химические характеристики стеариновой кислоты марки 1860

Показатель, ед. изм.	Значение
Химическое название	Стеариновая кислота (октадекановая кислота)
Внешний вид	Хлопья / бисер
Кислотное число, мг КОН/г	192-208
Число омыления, мг КОН/г	193-209
Йодное число, г I ₂ /100 г	≤ 6
Влажность, %	≤ 0,2
Температура плавления, °С	50-65
Массовая доля C18, %	50-70

2.1.6. Стабилизаторы

Для предотвращения термоокислительной деструкции полимерной матрицы в процессе высокотемпературной переработки композиционных материалов использовали антиоксидант Irganox® 1010 (BASF SE, Люксембург). Основные физико-химические и эксплуатационные характеристики антиоксиданта приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Характеристики антиоксиданта Irganox® 1010

Показатель, ед. изм.	Значение
Химическая природа	Стерически затрудненный фенольный антиоксидант
Химическое название	Пентаэритрит тетракис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) пропионат]
Молекулярная масса, г/моль	1178
Температура плавления, °С	110-125
Температура вспышки, °С	297
Плотность (20 °С), г/мл	1,15
Летучесть (давление пара, 20 °С), Па	$7 \cdot 10^{-10}$

2.2. Методы исследования

2.2.1. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия проводилась для оценки степени деградации композитов на Фурье-ИК-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 (PerkinElmer, Inc., Шелтон, США), оснащенном приставкой аттенюированного полного внутреннего отражения, в режиме поглощения при комнатной температуре. Спектры регистрировались в диапазоне $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} , для повышения точности проводилось 10 сканирований. Перед анализом образцов в пустой кювете записывался фоновый спектр, чтобы минимизировать влияние влаги и углекислого газа (CO_2), присутствующих в воздухе.

2.2.2. Экстракция

Экстракция композита проводилась для определения дозировки наполнителя в образце с использованием аппарата Сокслета. Образцы массой 2 г. предварительно измельчали механически и помещали в целлюлозные мешочки для обеспечения эффективной экстракции. В качестве растворителя использовали ортоксилол. Процесс экстракции проводили при 144 °C в течение 10 часов. Для повышения достоверности и воспроизводимости результатов выполняли три параллельных эксперимента в строго идентичных условиях.

2.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Анализ методом ДСК выполнялся на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Образцы помещались в стандартные алюминиевые тигли объемом 40 мкл, закрытые крышкой с отверстием диаметром 0,07 мм. Эксперименты проводились в атмосфере аргона (расход 150 мл/мин) при скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне температур 25-200 °С.

Перед измерениями калориметр калибровали в соответствии с рекомендациями производителя по шести стандартным веществам (Hg, In, Sn, Bi, Zn и CsCl). Каждое значение (температура и площадь пика) определялось трижды, после чего строились калибровочные кривые. Погрешность определения температуры составляла 0,1 К, энтальпии 1 %.

2.2.4. Синхронный термический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили для оценки термической стабильности образцов при повышенных температурах. Исследования выполняли на синхронном термическом анализаторе STA 6000 (PerkinElmer, Уолтем, США). В ходе эксперимента измеряли потерю массы образца (% от начальной массы) при нагреве со скоростью 5 °С/мин в диапазоне 30-400 °С в окислительной среде (воздух).

2.2.5. Микроскопия

Для оценки поверхности разрушения исследуемых материалов применяли сканирующую электронную и оптическую микроскопию. Сканирующую электронную микроскопию проводили на микроскопе REM-100U (Москва, Россия) в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. Оптическую микроскопию выполняли с

использованием оптического микроскопа Jenaval коМПании Zeiss (Германия) в проходящем и отраженном свете.

Подготовка образцов включала предварительное охлаждение для сохранения структурной целостности при образовании трещин и минимизации пластической деформации в местах скола. Образцы помещали в термокамеру Exal 2223T (Climats, Франция) при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали 2 часа для равномерного охлаждения по всему объему. После охлаждения образцы механически разрушали для получения скола.

2.2.6. Определение свободной поверхностной энергии

Свободную поверхностную энергию (СПЭ) образцов определяли по результатам измерения краевого угла смачивания с использованием контактного гониометра LR-SDC-100 в соответствии с ГОСТ Р 15989-2016 (ISO 15989:2004). Измерения проводили при комнатной температуре на предварительно подготовленной поверхности образцов.

Краевые углы смачивания измеряли методом осажденной капли с применением набора тестовых жидкостей, включающего дистиллированную воду и диiodметан. Объем наносимой капли составлял 4 мкл. Фиксацию краевого угла осуществляли не позднее чем через 5 с после нанесения капли, что позволяло минимизировать влияние испарения и возможного впитывания жидкости поверхностью образца.

Для каждой тестовой жидкости измерения проводили не менее чем для пяти капель, нанесенных на различные участки поверхности образца, с последующим усреднением полученных значений. Расчет СПЭ выполнялся автоматически программным обеспечением прибора LR-SDC-100 по измеренным значениям краевых углов смачивания с использованием компонентного подхода (разложение полной СПЭ на составляющие) и табличных значений поверхностного натяжения тестовых жидкостей. В

результате программной обработки определяли полярную составляющую СПЭ, дисперсионную составляющую СПЭ и полную СПЭ.

2.2.7. Определение текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли методом А (по массе) с использованием экструзионного пластометра MFI 2322S (ООО Смартест, Россия) в соответствии с требованиями ГОСТ 11645-2021.

Измерения проводили при температуре 190 °С и нагрузке 5,0 кг, с использованием капилляра диаметром 2 мм. Выбор температуры испытаний ниже стандартной температуры 230 °С, регламентированной для ненаполненного полипропилена, обусловлен необходимостью снижения термической нагрузки на композиционный материал и предотвращения термоокислительной деструкции полимерной матрицы в присутствии растительного наполнителя. Такой подход широко применяется при исследовании наполненных полимерных композитов и позволяет получить воспроизводимые значения ПТР [120 - 122].

2.2.8. Определение реологических свойств

В работе исследована зависимость вязкости в широком диапазоне температур и скоростей деформации. Реологические свойства композиций исследовали с помощью капиллярного реометра Smart RHEO 1000 производства CEAST (Италия), оснащенного датчиком нагрузки 1400 бар. Измерения проводились при трех температурах обработки (180 °С, 190 °С и 200 °С) в режиме непрерывной сдвиговой деформации при скоростях сдвига от 20 до 1000 [1/с] с использованием капилляра длиной 40 мм с диаметром отверстия 2 мм ($L/D = 20$) для исключения входных потерь. Каждый образец измерялся не менее трех раз, а данные анализировались с помощью программы CestView 5.94.4D.

2.2.9. Определение размеров частиц

Определение размеров частиц наполнителей проводилось методом дифракции лазерного излучения, основанным на анализе углового распределения интенсивности рассеянного лазерного излучения при прохождении через диспергированную систему. Метод позволяет определять распределение частиц по размерам в широком диапазоне и характеризуется высокой воспроизводимостью результатов.

Измерения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.777-2011. Результаты обработки экспериментальных данных представляли в виде дифференциальных и интегральных кривых распределения частиц по размерам, а также характерных значений среднего диаметра частиц.

2.2.10. Определение степени кристалличности

Для оценки влияния наполнителя на степень кристалличности композитов на основе полипропилена был проведен дифференциально-сканирующий калориметрический анализ (ДСК). Расчет степени кристалличности осуществляли с использованием значения эталонной теплоты плавления полностью кристаллического полипропилена. Согласно литературным данным [99], это значение равно $\Delta H_m^0 = 147$ кДж/кг. Степень кристалличности была рассчитана по следующей формуле:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w_{PP} \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \%,$$

где ΔH_m – удельная теплота плавления композита, Дж/г,

w_{PP} – массовая доля полипропилена в композите,

ΔH_m^0 – эталонная теплота плавления для 100 % кристаллического полипропилена.

2.2.11. Методы исследования физико-механических свойств

Механические свойства при растяжении и изгибе определяли с использованием универсальной испытательной машины ТРМ-П 50 С1 (1 С3) производства ООО «Завод испытательных приборов» (г. Иваново, Россия). Для повышения достоверности экспериментальных данных все физико-механические испытания проводились не менее чем на десяти параллельных образцах. Полученные результаты подвергались статистической обработке с определением среднего значения и стандартного отклонения. Достоверность различий оценивали по 95-процентному доверительному интервалу, рассчитываемому с использованием критерия Стьюдента. Различия между свойствами материалов считались статистически значимыми при отсутствии перекрытия доверительных интервалов.

Испытания на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на образцах типа 1А с определением модуля упругости, предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Модуль упругости определяли при скорости деформации 1 мм/мин, предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве - при скорости 10 мм/мин. Указанная скорость применялась для всех исследуемых материалов, включая чистый полипропилен и наполненные композиты. Испытания при изгибе проводили в соответствии с ГОСТ 4648-2014 для определения прочности и модуля упругости при статическом изгибе.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания с использованием автоматического плотномера Н-200L на базе аналитических весов Sartorius (Германия), обладающего разрешающей способностью 0,0001 г/см³. Метод измерения основан на определении массы образца в воздухе и в жидкости с последующим расчетом плотности материала. Определение плотности проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 15139-69. Удельный вес материала рассчитывали как отношение массы образца к массе эквивалентного объема дистиллированной

воды при температуре испытаний (23 ± 2) °С. Для испытаний использовали стандартизированные образцы в виде брусков размером $4 \times 10 \times 80$ мм.

Твердость композиционных материалов определялась методом Шора (шкала D) с применением дюрометра ТВР-АЦ (производитель «Восток-7», Россия), оснащенного операционной подставкой OS-2 (Hildebrand, Германия). Принцип измерения основан на внедрении индентора в виде твердосплавного стержня с углом при вершине 26° и диаметром 0,157 мм под действием нормированной нагрузки. Диапазон измерений составил от 0 до 100 HSD с погрешностью до 0,01 единицы. Методика испытаний соответствует требованиям ГОСТ 24621-2015.

Ударную вязкость определяли методом Шарпи с использованием маятникового копра ТМК-1 50Р-Ц производства ООО «Завод испытательных приборов» (Россия) при энергии маятника 5 Дж. Испытания проводили на образцах без надреза при температуре 23 °С и -40 °С в соответствии с требованиями ГОСТ 4647-2015. Перед испытаниями при -40 °С образцы кондиционировали в климатической камере в течение не менее 2 ч для обеспечения равномерного охлаждения по всему объему.

2.2.12. Климатические испытания

Климатические испытания полимерных композиционных материалов включали определение водопоглощения в соответствии с требованиями ГОСТ 4650-2014. Перед испытаниями образцы подвергали предварительному высушиванию до постоянной массы, после чего погружали в дистиллированную воду. Массовую долю поглощенной воды рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \%,$$

где m_1 – масса образца после высушивания и перед погружением в воду, г;
 m_2 – масса образца после выдержки в воде, г.

В качестве результата принимали среднее арифметическое значение, полученное по трем параллельным образцам при одинаковой продолжительности воздействия воды.

2.3. Методика получения композиционных материалов

Предварительное измельчение рисовой шелухи проводили на жерновой мельнице HR-3000 (Foodatlas, Пекин, Китай). Мельница оснащена парой жерновов из литого чугуна, имеет частоту вращения 1500 об/мин и обеспечивает механическое диспергирование растительного сырья в непрерывном режиме с размером помола 50–1500 мкм. В процессе обработки время пребывания частиц в зоне измельчения составляло несколько секунд, что исключало их существенный нагрев и протекание химических превращений. Полученный материал использовали для последующего фракционирования и введения в полимерную матрицу.

Процесс модификации рисовой шелухи в условиях высокосдвигового деформирования осуществлялся на двухроторном смесителе закрытого типа *Measuring Mixer 350E* (производитель: *KraussMaffei*, Германия). Данное оборудование оснащено системой регистрации и визуализации технологических параметров, включая динамическое изменение крутящего момента и температурного режима в реальном времени с выводом соответствующих кривых на интерфейс компьютеризированной системы мониторинга. Зазор между гребнем ротора и стенкой камеры смесителя составляет 1 мм.

Применение двухроторной конструкции обеспечивает интенсивное механическое воздействие на обрабатываемый материал, что способствует эффективному протеканию процессов модификации поверхности рисовой шелухи под влиянием высокосдвиговых напряжений. Регистрация параметров крутящего момента позволяет косвенным образом оценивать степень диспергирования и структурно-механические изменения материала в

процессе обработки, в то время как контроль температурного режима исключает возможность термической деградации компонентов.

Процесс приготовления композитов осуществлялся на полупромышленном соосном двухшнековом экструдере модели ZE 25×60 производства компании KraussMaffei (Германия), $L/D = 60$. Экструдер оснащен 13 температурными зонами. Частота вращения шнеков составляла 400 об/мин, давление расплава на выходе из фильеры поддерживалось на уровне 15 бар. Зазор между шнеком и стенкой экструдера составляет 5 мм.

Температурный профиль экструдера был оптимизирован для обеспечения эффективного плавления полимерной матрицы и равномерного распределения наполнителя. В зонах загрузки (T_1 - T_3) температура постепенно повышалась от 50 °C до 100 °C, что способствовало мягкому введению материала в зону пластикации. В средней части экструдера (T_4 - T_8) температура возрастала до 140-180 °C, обеспечивая расплавление полимера и начало диспергирования рисовой шелухи. В завершающих зонах (T_9 - T_{13}) поддерживалась стабильная температура 190 °C, что позволяло достичь оптимальной вязкости расплава и завершить процесс смешения. Конструкция экструдера включает несколько функциональных зон, таких как зона подачи, пластикации, смешения и дозирования. Схематическое изображение экструдера с обозначением температурных зон представлено на рисунке 2.2.

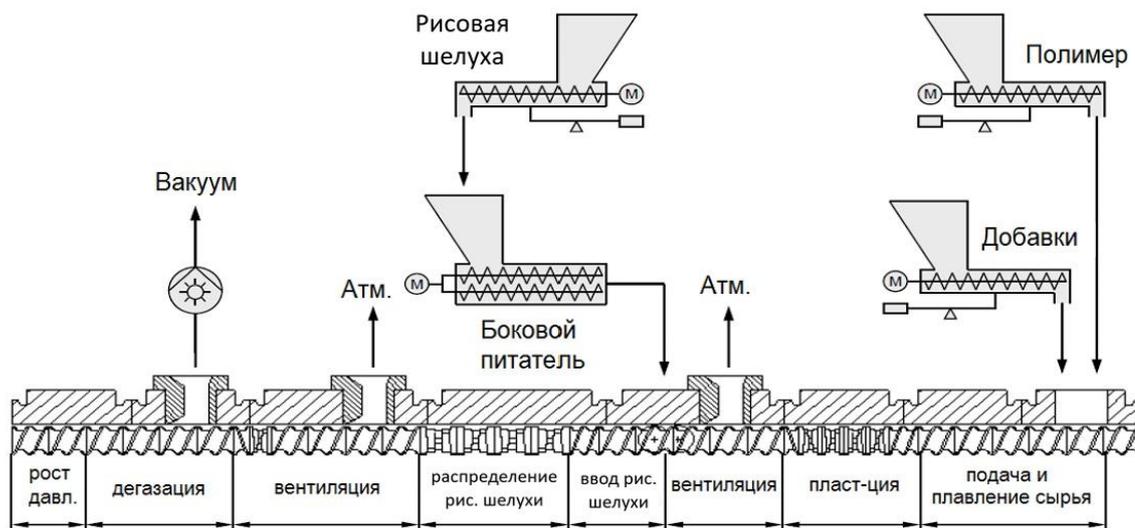


Рисунок 2.2 – Конструкция модульных элементов экструдера для производства полимерных композиций, наполненных рисовой шелухой

Для перемешивания использовались гравиметрические дозаторы, обеспечивающие необходимую дозировку наполнителя в композите с погрешностью в 1 %. В экструдере используются различные шнековые элементы, наиболее распространенным из которых является транспортирующий с соотношением $L/D = 1,5$. В зонах пластикации и распределения рисовой шелухи используются зубчатые и дисковые перемешивающие элементы, которые создают напряжения, способствуя эффективному дисперсионному перемешиванию компонентов. Для увеличения времени пребывания материала в зонах пластикации и вентиляции используются ограничивающие элементы, что интенсифицирует обработку и повышает однородность смеси. Для удаления летучих соединений и остаточной влаги использовали вакуумную зону с разрежением 400 мбар. Экструдированный композит проходил через водяную баню для охлаждения и дальнейшего гранулирования, после чего сушили в течение 24 часов в сушильной машине при температуре 100 °С.

Изготовление образцов для физико-механических испытаний проводилось на термопластавтомате CRONPLEX модели ZERES V 900/210 (Китай) $L/D = 23,2$. Давление впрыска поддерживалось на уровне 40 МПа. Температурный режим переработки материала задавался по зонам цилиндра

следующим образом: T_1 - T_5 (зона загрузки и пластикации) - 190 °С, T_6 (зона дозирования) - 190 °С. Формование осуществлялось с использованием специализированных пресс-форм, конструкция которых соответствовала требованиям последующих механических и физико-химических испытаний.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ДОЗИРОВКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Для установления влияния размера частиц и дозировки наполнителя на физико-механические и эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов был проведен комплексный анализ. Исследование осуществлялось в два этапа. На первом этапе оценивали свойства композитов на основе ПП наполненных фракциями РШ различного гранулометрического состава. На втором этапе исследовали влияние варьирования дозировки рисовой шелухи в полипропиленовой матрице при использовании установленного на 1 этапе оптимального размера частиц наполнителя.

Для комплексной характеристики материалов и выявления закономерностей формирования их свойств проводили анализ степени кристалличности и термостойкости композиций, реологические исследования расплавов, а также изучение морфологии поверхности разрушенных образцов. Применение комплексного подхода позволило установить взаимосвязь между составом, структурными особенностями и совокупностью физико-механических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов.

3.1. Подготовка композитов на основе полипропилена с различными размерами частиц и дозировками рисовой шелухи

Для исследования влияния дисперсности наполнителя на свойства композитов ПП/РШ исходную рисовую шелуху подвергали механическому измельчению с последующим определением гранулометрического состава и выделением фракций заданного размера в диапазоне 1250–200 мкм. Измельчение осуществляли на жерновой мельнице HR-3000. Время пребывания частиц в зоне измельчения не превышало нескольких секунд, что

обеспечивал уменьшение размера частиц без изменения химической природы и поверхностных свойств наполнителя. После измельчения материал фракционировали методом ситового анализа. Разделение проводили на аналитическом вибростоле EKROS-6700 (ООО Экрохим, Санкт-Петербург, Россия) с использованием стандартного набора сит с размером ячеек от 1250 до 200 мкм. Просеивание осуществляли в течение 15 мин, что обеспечивало полное разделение частиц по размерам; доля частиц требуемых фракций составляла более 80 мас.% (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Просеянные фракции рисовой шелухи

№	Диапазон размеров частиц, мкм	Среднеарифметический размер фракции, мкм	Доля частиц, мас.%
1	630-1250	940,0	более 80,0
2	560-630	595,0	более 80,0
3	355-560	457,5	более 80,0
4	250-355	302,5	более 80,0
5	200-250	225,0	более 80,0
6	< 200	180,0	более 80,0

Перед введением в полипропиленовую матрицу рисовую шелуху предварительно высушивали в термошкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. Контроль остаточной влажности осуществляли гравиметрическим методом с использованием весового анализатора влажности АВГ-60 («НПП Госметр», Санкт-Петербург, Россия).

Приготовление композитов осуществляли на полупромышленном соосном двухшнековом экструдере KraussMaffei ZE 25×60 (Германия). Полученные грануляты перерабатывали методом литья под давлением на термопластавтомате Cronplex модели Zeres V 900/210 (Китай) с целью получения стандартных образцов для проведения физико-механических испытаний по методике, описанной в разделе 2.3. Перед проведением испытаний отлитые образцы кондиционировали в соответствии с требованиями ГОСТ 12423-2013 при температуре (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 10) % в течение не менее 40 ч.

3.2. Физико-механические испытания композитов на основе полипропилена с различными размерами частиц рисовой шелухи

Для определения влияния фракции частиц наполнителя на физико-механические свойства композитов была подготовлена серия образцов с фиксированной массовой долей РШ, равной 50 % и с различными фракциями (таблица 3.2). В качестве контрольного образца использовался полипропилен без наполнителя.

Таблица 3.2 – Рецептuru композиций на основе полипропилена с различными фракциями частиц рисовой шелухи

№	РШ, мас.%. / (фракции частиц рисовой шелухи, мкм)	ПП, мас.%.	Ирганокс 1010, мас.%
0	–	99,9	0,1
1	50 (630-1250)	49,9	0,1
2	50 (560-630)	49,9	0,1
3	50 (355-560)	49,9	0,1
4	50 (250-355)	49,9	0,1
5	50 (200-250)	49,9	0,1
6	50 (до 200)	49,9	0,1

Выбор дозировки 50 % связан с тем, что на основании анализа литературных данных установлено, что оптимальный баланс между себестоимостью композита и его физико-механическими характеристиками достигается при этой степени наполнения. Как показывают исследования, превышение данного порога приводит к значительной деградации физико-механических свойств материала, в то время как использование наполнителя в дозировке менее 50 % существенно увеличивает стоимость конечного продукта без пропорционального улучшения механических показателей [10, 11, 21].

Анализ представленных данных (таблица 3.3) демонстрирует зависимость механических свойств материала от размера частиц наполнителя, варьирующегося от <200 мкм до 1250 мкм.

Таблица 3.3 – Физико-механические свойства полимерных композитов ПП/РШ при фиксированной дозировке наполнителя 50 мас.%

Показатель, ед. изм.	ПП	Размер частиц рисовой шелухи, мкм						
		<200	200-250	250-355	355-560	560-630	630-1250	
Предел прочности при разрыве, МПа	33,1	15,7	16,6	17,3	16,0	15,4	15,1	
Относительное удлинение при разрыве, %	13,2	2,3	2,3	3,3	3,2	3,2	3,2	
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при 23 °С	111,8	10,6	8,2	7,9	7,7	7,5	7,3
	при -40 °С	17,3	6,6	6,3	6,2	6,0	6,0	5,7
Модуль упругости при растяжении, МПа	1100	2060	2060	2060	2000	1980	1780	
Модуль упругости при изгибе, МПа	1380	2970	2980	2980	3080	3090	3170	
Напряжение изгиба при макс. нагрузке, МПа	47,4	33,7	35,6	35,7	35,8	35,8	36,0	
Твердость, усл. ед.	63	75	76	76	76	76	77	
Плотность, г/см ³	0,91	1,14	1,14	1,14	1,13	1,13	1,12	
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	49,2	13,39	8,94	8,45	4,41	4,26	4,0	

Как следует из данных таблицы 3.3, введение рисовой шелухи в полипропиленовую матрицу приводит к снижению прочностных и деформационных характеристик композитов, таких как предел прочности при разрыве, относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость. Наблюдаемое снижение обусловлено формированием в системе границы раздела фаз полипропилен/рисовая шелуха, а также присутствием частиц наполнителя, выступающих в роли концентраторов напряжений. Модуль упругости при растяжении и изгибе, а также твердость и плотность композитов увеличиваются по сравнению с ненаполненным полипропиленом, что связано с введением в полимерную матрицу жесткого дисперсного наполнителя – рисовой шелухи.

Установлено, что наилучшие значения ударной вязкости и предела прочности при разрыве демонстрируют композиционные материалы, содержащие фракции наполнителя с размером частиц до 355 мкм. Показано, что увеличение размера частиц рисовой шелухи приводит к снижению показателя текучести расплава композитов. Заметное уменьшение показателя

текучести расплава наблюдается при использовании фракций с размером частиц более 355 мкм. Данный эффект связан с увеличением вязкости наполненной полимерной системы и ростом гидродинамического сопротивления течению расплава. При этом наибольшее значение показателя текучести расплава наполненного наблюдается для композита, наполненного рисовой шелухой менее 200 мкм.

Таким образом, при введении рисовой шелухи оптимальный баланс физико-механических характеристик и технологических свойств достигается при использовании фракции менее 200 мкм.

3.3. Физико-механические испытания композитов на основе полипропилена с различными дозировками наполнителя

На основании анализа физико-механических свойств композитов, наполненных фракциями РШ разного гранулометрического состава был установлен оптимальный размер <200 мкм рисовой шелухи. Для данного размера частиц исследовали влияние дозировки наполнителя на свойства композиционных материалов в диапазоне от 10 до 50 мас.% (таблица 3.4). Верхний предел содержания наполнителя был выбран равным 50 мас.% на основании анализа литературных данных, свидетельствующих о существенном снижении физико-механических и технологических характеристик композитов при более высоких степенях наполнения, а также с учетом экономической целесообразности получения высоконаполненных материалов. В качестве контрольного образца использовали ненаполненный полипропилен.

Анализ представленных данных (таблица 3.5) демонстрирует зависимость физико-механических свойств материала от содержания рисовой шелухи, варьирующегося от 10 до 50 мас.%. При этом наблюдаются как положительные, так и отрицательные тенденции.

Таблица 3.4 – Рецептúra композитов на основе полипропилена с различной дозировкой наполнителя и фиксированным размером частиц <200 мкм

№	Рисовая шелуха, мас. %	Полипропилен, мас. %	Ирганокс 1010, мас. %
1	–	99,9	0,1
2	10	89,9	0,1
3	20	79,9	0,1
4	30	69,9	0,1
5	40	59,9	0,1
6	50	49,9	0,1

Таблица 3.5 – Физико-механические свойства композитов на основе полипропилена с различной дозировкой наполнителя и фиксированным размером частиц <200 мкм

Показатель, ед. изм.	ПП (контроль)	Дозировка рисовой шелухи, мас. %					
		10	20	30	40	50	
Предел прочности при разрыве, МПа	33,1	23,9	21,4	20,3	18,6	15,7	
Относительное удлинение при разрыве, %	13,2	9,2	6,2	4,9	4,5	2,3	
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при 23 °С	111,8	26,8	22,0	20,1	18,9	10,6
	при –40 °С	17,3	9,1	9,0	8,9	8,5	6,6
Модуль упругости при растяжении, МПа	1100	1100	1200	1560	1680	2060	
Модуль упругости при изгибе, МПа	1380	1430	1750	2110	2300	2970	
Напряжение изгиба при макс. нагрузке, МПа	47,4	42,7	38,8	38,9	37,7	33,7	
Твердость, усл. ед.	63	66	67	70	73	75	
Плотность, г/см ³	0,91	0,92	0,98	1,03	1,05	1,14	
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	49,2	40,08	31,93	23,84	20,59	13,39	

Как видно из данных таблицы 3.5. предел прочности при разрыве и относительное удлинение при разрыве уменьшаются с ростом дозировки наполнителя. Данный эффект является следствием введения множества границ раздела «полимер-наполнитель», выступающих концентраторами напряжений. Качественное изменение механизма разрушения, наглядно продемонстрированное на рисунке 3.1, подтверждает переход от объемной пластической деформации контрольного образца (образование «шейки») к хрупкому межфазному разрушению композитов с высокой степенью наполненности (рисунок 3.1 б). Наиболее чувствительным к увеличению

дозировки наполнителя показателем является ударная вязкость, значения которой существенно снижаются с ростом содержания рисовой шелухи. Аналогичная тенденция наблюдается для ударной вязкости при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о возрастании хрупкости композиционного материала во всем исследуемом температурном диапазоне.

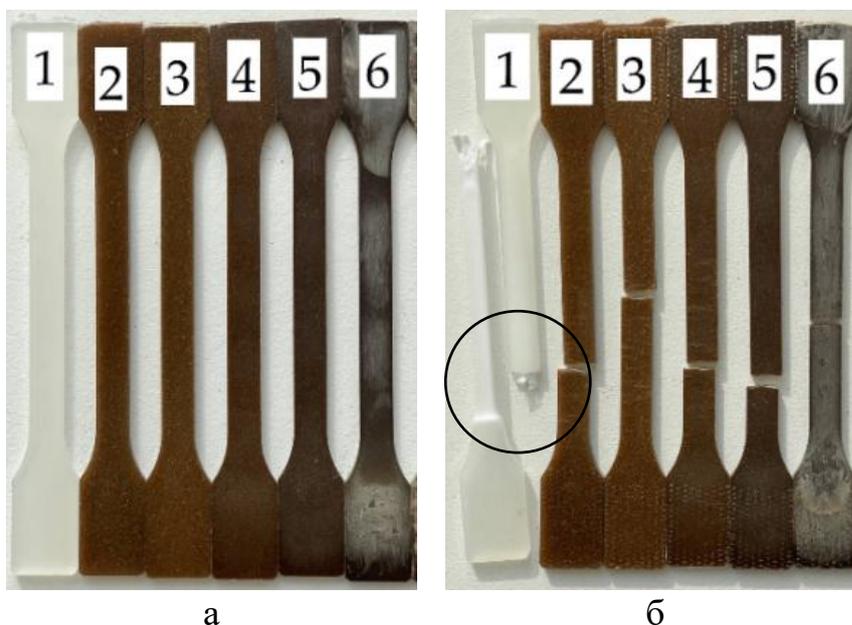


Рисунок 3.1 – Образцы для прочности при растяжении с различными дозировками до (а) и после (б) испытаний: 1 - Контроль, 2 - 10 мас.%, 3 - 20 мас.%, 4 - 30 мас.%, 5 - 40 мас.%, 6 - 50 мас.%

В отличие от прочности при растяжении и ударной вязкости, модуль упругости при растяжении и модуль упругости при изгибе возрастают с увеличением дозировки наполнителя. Данный эффект обусловлен ограничением подвижности макромолекул полимерной матрицы вследствие введения жестких частиц рисовой шелухи. Рост твердости по Шору и плотности композитов подтверждает формирование более жесткой структурной сетки наполнителя в объеме материала.

Снижение прочности при изгибе коррелирует с изменением прочности при растяжении и проявляется в уменьшении соответствующего показателя с ростом содержания рисовой шелухи. Визуальный анализ образцов после испытаний на изгиб (рисунок 3.2) подтверждает уменьшение степени пластической деформации при дозировках наполнителя свыше 30 мас.%.

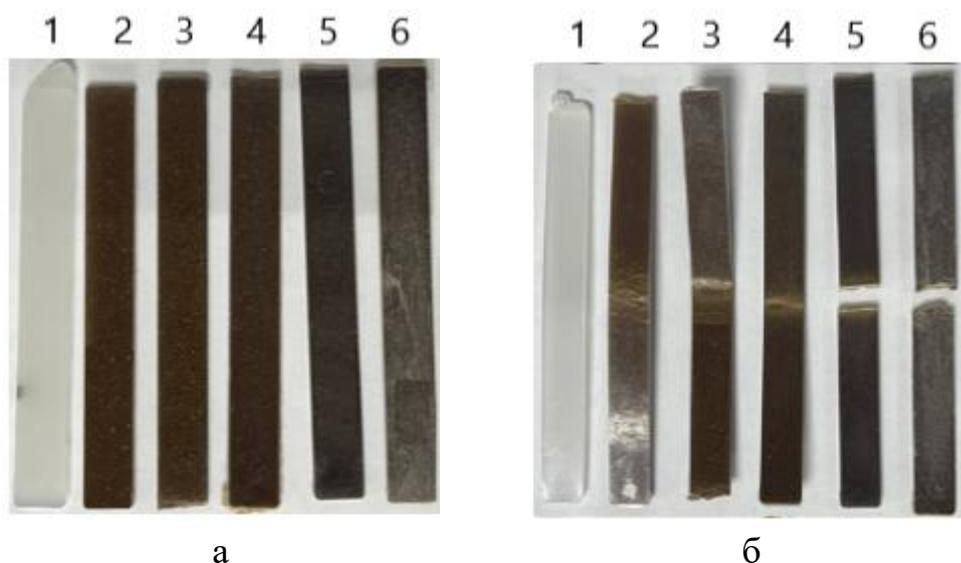


Рисунок 3.2 – Образцы для прочности при изгибе с различными дозировками наполнителя до (а) и после (б) испытаний: 1 - Контроль, 2 - 10 мас.%, 3 - 20 мас.%, 4 - 30 мас.%, 5 - 40 мас.%, 6 - 50 мас.%

Существенным технологическим ограничением при увеличении степени наполнения является значительное снижение показателя текучести расплава, что связано с увеличением вязкости расплава и ростом межфазного трения в системе ПП/РШ.

Таким образом, на основании комплексного анализа физико-механических характеристик и характера разрушения образцов установлено, что оптимальное сочетание прочностных, деформационных и технологических свойств достигается при содержании рисовой шелухи 30 мас.%. Дальнейшее увеличение доли наполнителя до 50 мас.% приводит к резкому снижению ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве при сравнительно незначительном увеличении жесткости материала, что связано с ухудшением межфазного взаимодействия между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильным лигноцеллюлозным наполнителем.

3.4. Определение фактического содержания наполнителя методом экстракции

Для верификации фактического содержания рисовой шелухи в полученных композиционных материалах и оценки возможных потерь наполнителя в процессе переработки, с учетом применения гравиметрических дозаторов, обеспечивающих заданную дозировку компонентов с погрешностью не более 1%, проводили определение массовой доли наполнителя методом экстракции по методике, описанной в пункте 2.3.

Экстракцию полимерной матрицы осуществляли методом горячей экстракции в ксилоле в аппарате Сокслета в течение 24 ч. По завершении экстракции определяли массовую долю неэкстрагируемого остатка, соответствующего содержанию растительного наполнителя в композите (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Содержание остатка после экстракции в композитах на основе полипропилена с рисовой шелухой

Индикатор, ед.изм.	ПП	Дозировка рисовой шелухи, мас.%				
		10	20	30	40	50
Процентное содержание остатка после экстракции, мас.%	0,75	10,28	21,57	30,86	41,08	51,90
Индикатор, ед.изм.	Размер частиц рисовой шелухи, мкм					
	<200	200-250	250-355	355-560	560-630	630-1250
Процентное содержание остатка после экстракции, мас.%	51,9	50,3	50,2	50,6	50,7	51,0

Результаты экстракции, приведенные в таблице 3.6, демонстрируют линейную зависимость содержания неэкстрагируемого остатка от номинальной доли рисовой шелухи в рецептуре, что подтверждает корректность дозирования наполнителя и отсутствие его существенных потерь в процессе компаундирования и формования.

Для полимерных композиционных материалов с рисовой шелухой экспериментально определенные значения массовой доли остатка после

экстракции (10,28-51,90 мас.%) находятся в соответствии с заданной номинальной дозировкой наполнителя в диапазоне 10-50 мас.%, что свидетельствует об отсутствии значимых потерь рисовой шелухи в процессе переработки и подтверждает воспроизводимость состава композитов.

Установлено, что при фиксированной массовой доле наполнителя (50 мас.%) изменение размера частиц рисовой шелухи в диапазоне от менее 200 до 1250 мкм не оказывает существенного влияния на величину остатка после экстракции, значения которого составляют 50,2-51,9 мас.%. Полученные результаты указывают на равномерное смешение наполнителя различных фракций в полимерную матрицу и подтверждают стабильность структуры сформированных полимерных композиционных материалов при варьировании как содержания, так и дисперсности рисовой шелухи.

3.5. Исследование кристалличности композитов на основе полипропилена с рисовой шелухой

Для исследования влияния дисперсности на степень кристалличности были приготовлены композиции с различными фракциями рисовой шелухи при дозировке 50 мас.%. Определение степени кристалличности проводилось по методике, описанной в пункте 2.2.10. Результаты расчетов представлены в таблице 3.7.

Данные демонстрируют зависимость степени кристалличности от размера частиц наполнителя с выраженным максимумом для фракции 250-355 мкм. Наблюдаемый экстремум объясняется тем, что частицы с размером частиц <200 мкм обладают максимальной удельной поверхностью, приводящий к увеличению площади межфазной границы и ограничению подвижности макромолекул полимерной матрицы. Крупные частицы (>560 мкм), хотя и имеют меньшую поверхность, создают значительные объемные неоднородности и дефекты упаковки, что также препятствует образованию упорядоченных структур.

Таблица 3.7 – Влияние размера частиц РШ (при 50 мас.%) на степень кристалличности композитов ПП/РШ

Образец (размер частиц, мкм)	Теплота плавления, $ \Delta H_m $ (Дж/г)	Массовая доля ПП, w_{pp}	Степень кристалличности, X_c (%)
ПП (контроль)	101,2	1,00	68,8
<200	41,3	0,5	56,2
200-250	47,1	0,5	64,1
250-355	48,9	0,5	66,5
355-560	46,8	0,5	63,7
560-630	43,5	0,5	59,2
630-1250	39,7	0,5	54,0

Таким образом, частицы среднего размера (250-355 мкм), обладая оптимальным соотношением поверхность/объем, формируют в полимерной матрице наиболее благоприятные условия для кристаллизации, что приводит к максимальному значению X_c (66,5 %).

В таблице 3.8 представлены результаты ДСК-анализа композитов ПП/РШ с различными дозировками наполнителя и фиксированным размером частиц <200 мкм.

Таблица 3.8 – Влияние различной дозировки РШ (фракция <200 мкм) на степень кристалличности композитов

Образец (массовая доля РШ, %)	Теплота плавления, $ \Delta H_m $ (Дж/г)	Массовая доля ПП, w_{pp}	Степень кристалличности, X_c (%)
ПП (контроль)	101,2	1,0	68,8
10 %	84,1	0,9	63,6
20 %	74,4	0,8	63,4
30 %	62,6	0,7	60,9
40 %	53,1	0,6	60,3
50 %	41,3	0,5	56,2

Установлено, что увеличение дозировки наполнителя снижает степень кристалличности полимерного композита. Это обусловлено тем, что частицы наполнителя физически сокращают объем, доступный для роста кристаллитов. Также они нарушают упорядоченную упаковку макромолекул и ограничивают их подвижность [42]. При высоких дозировках наполнитель формирует пространственную сетку затрудняющую кристаллизацию. В

результате уменьшаются размеры кристаллических областей и возрастает доля дефектов в кристаллической структуре [54]. Таким образом, при дозировке наполнителя 10 мас.% формируются наиболее благоприятные условия для кристаллизации полипропиленовой матрицы, что приводит к максимальному значению степени кристалличности $X_c = 63,6 \%$ среди исследованных композитов.

3.6. Определение термостойкости композитов

Для оценки термостойкости композитов ПП/РШ с различными размерами частиц и дозировками наполнителя был проведен термогравиметрический анализ с одновременной регистрацией кривых термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА).

Согласно данным термогравиметрических кривых (рисунок 3.3), термическое разложение всех исследованных композитов ПП/РШ протекает в две основные стадии. На первой стадии, в температурном интервале 29-240 °С, наблюдается незначительная потеря массы образцов, составляющая 4,0-4,5 %, которая связана с удалением адсорбированной влаги и низкомолекулярных летучих компонентов растительного наполнителя.

Основная стадия термической деструкции начинается при температурах выше 240 °С и сопровождается интенсивной потерей массы в количестве 75-79 %, что соответствует разложению органических компонентов композита, включая полипропиленовую матрицу и лигноцеллюлозный наполнитель. Анализ ТГ-кривых показывает, что изменение размера частиц рисовой шелухи не оказывает существенного влияния на общий характер термического разложения композитов.

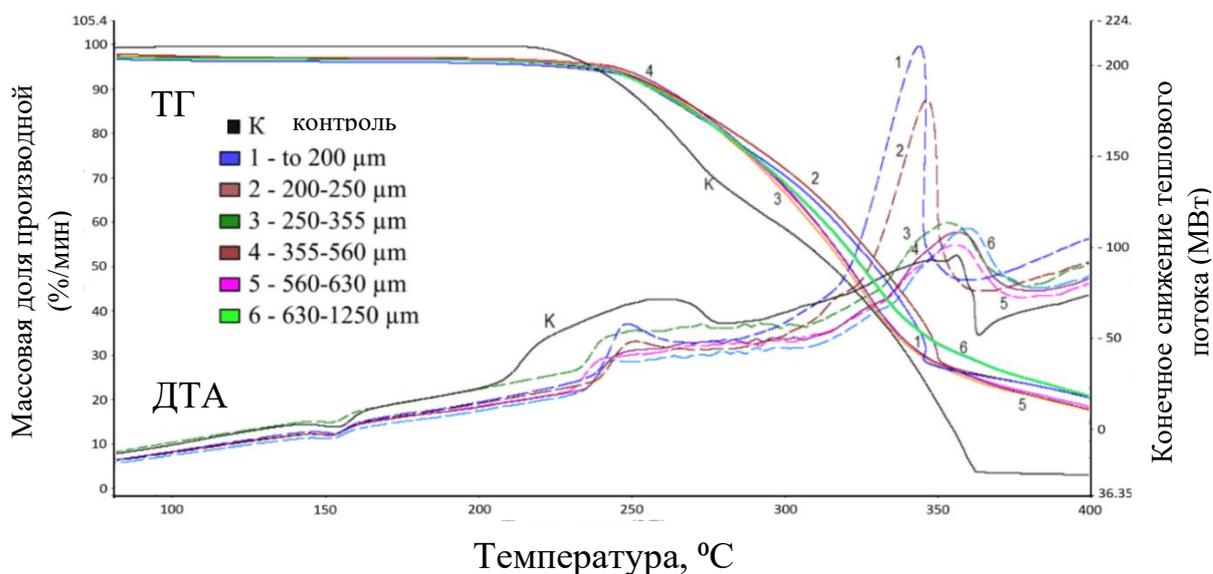


Рисунок 3.3 – Кривые ТГ-ДТА для образцов полипропилена, наполненных рисовой шелухой с разными фракциями

Кривые ДТА (рисунок 3.3) подтверждают двухстадийный характер термического поведения композитов. В интервале температур 155-177 °С фиксируется эндотермический эффект, соответствующий плавлению кристаллической фазы полипропилена. При дальнейшем нагреве наблюдаются экзотермические эффекты, связанные с термической деструкцией компонентов растительного наполнителя: слабовыраженный пик в области около 250 °С, обусловленный разложением гемицеллюлоз и низкотемпературных фракций лигнина, а также интенсивный пик в диапазоне 325-358 °С, соответствующий пиролизу целлюлозы.

Отмечено, что для композитов, содержащих мелкодисперсную рисовую шелуху с размером частиц менее 250 мкм, максимум экзотермического пика, соответствующего разложению целлюлозы, смещается в область более низких температур приблизительно на 10 °С по сравнению с образцами, содержащими более крупные фракции наполнителя. Данное смещение указывает на некоторое снижение термической устойчивости целлюлозного компонента при уменьшении размера частиц, что может быть связано с увеличением удельной поверхности наполнителя и ростом доли структурных дефектов, инициирующих термическую деструкцию.

Анализ кривых ТГ-ДТА (рисунок 3.4) показал, что термическое поведение композитов ПП/РШ существенно зависит от дозировки рисовой шелухи.

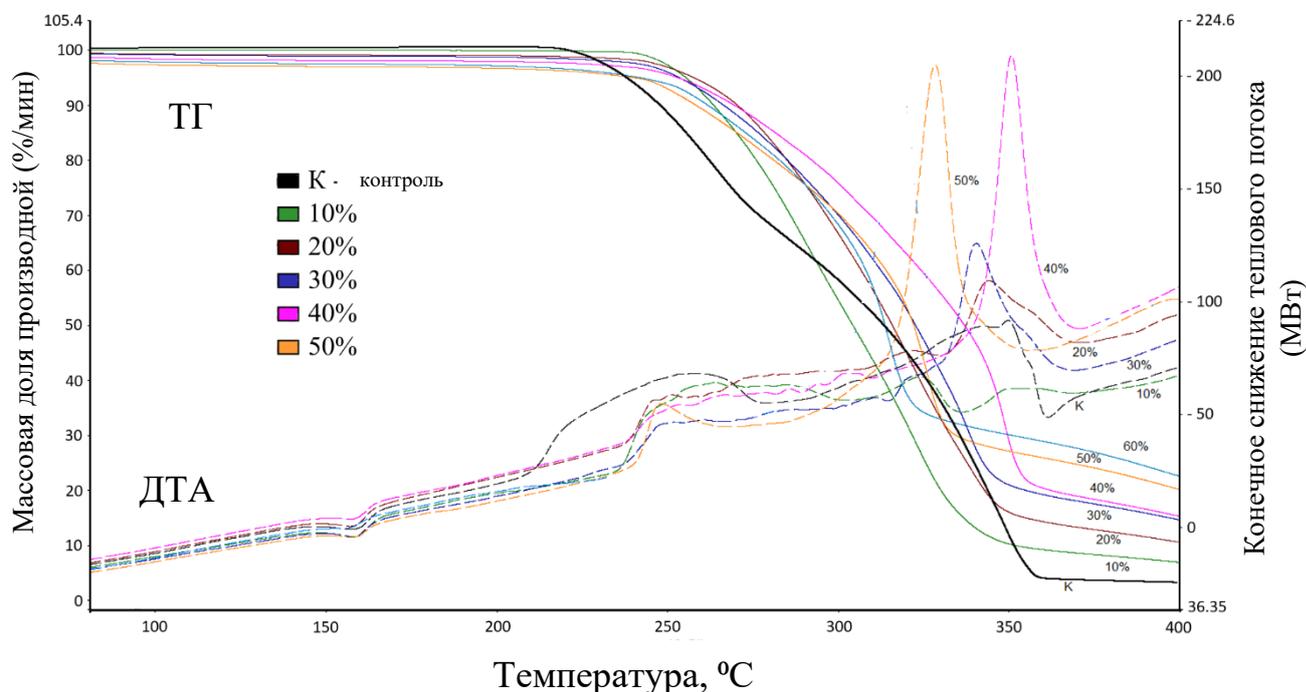


Рисунок 3.4 – Кривые ТГ-ДТА для образцов полипропилена, наполненных рисовой шелухой с различными дозировками

Из данных термогравиметрического анализа (рисунок 3.4) следует, что в низкотемпературной области 29-240 °С для всех исследованных образцов наблюдается потеря массы. Максимальная потеря массы в данном интервале, составившая 4,50 %, зафиксирована для композита с содержанием рисовой шелухи 50 мас.%, тогда как минимальная потеря массы (0,30 %) характерна для образца с дозировкой 10 мас.%. Указанная потеря массы обусловлена удалением адсорбированной влаги и низкомолекулярных летучих компонентов растительного наполнителя.

В температурном интервале 240-400 °С наблюдается интенсивная потеря массы, соответствующая основному этапу термической деструкции органических компонентов композита. Увеличение остаточной массы при высоких температурах с ростом дозировки рисовой шелухи свидетельствует

о повышении общей термостойкости композита, что связано с присутствием термостабильного кремнеземсодержащего остатка наполнителя.

Согласно данным дифференциально-термического анализа (рисунок 3.4), термическое поведение всех исследованных композитов характеризуется эндотермическим эффектом в интервале 150-177 °С, соответствующим плавлению кристаллической фазы полипропилена. Разложение растительного наполнителя проявляется в виде двух экзотермических пиков. Первый, слабовыраженный пик при температуре около 250 °С, обусловлен термоокислительной деструкцией гемицеллюлоз и низкотемпературных фракций лигнина. Второй, основной экзотермический пик, наблюдаемый в диапазоне 300-370 °С, соответствует пиролизу целлюлозы.

Анализ положения и интенсивности основного экзотермического пика показал выраженную зависимость от содержания наполнителя. Начиная с дозировки 40 мас.%, наблюдается увеличение интенсивности пика, что связано с ростом доли целлюлозного компонента в составе композита. Одновременно с этим фиксируется смещение максимума пика разложения целлюлозы в сторону более низких температур, что указывает на снижение термической устойчивости лигноцеллюлозного наполнителя при увеличении массовой доли рисовой шелухи в области температур выше 300 °С.

3.7. Испытания на водопоглощение композитов на основе полипропилена с рисовой шелухой

Определение водопоглощения является важной характеристикой наполненных полимерных композитов, особенно для материалов, используемых в строительстве, которые должны выдерживать высокий уровень влажности и длительное воздействие воды. Как показано на рисунках 3.6-3.7, введение рисовой шелухи в полипропиленовую матрицу значительно увеличивает водопоглощающую способность композита. В частности, исследование водопоглощения композитов ПП/РШ с различным

размером частиц (рисунок 3.5) показало, что в течение первых суток значения водопоглощения остаются низкими и практически неизменными для всех исследованных композитов.

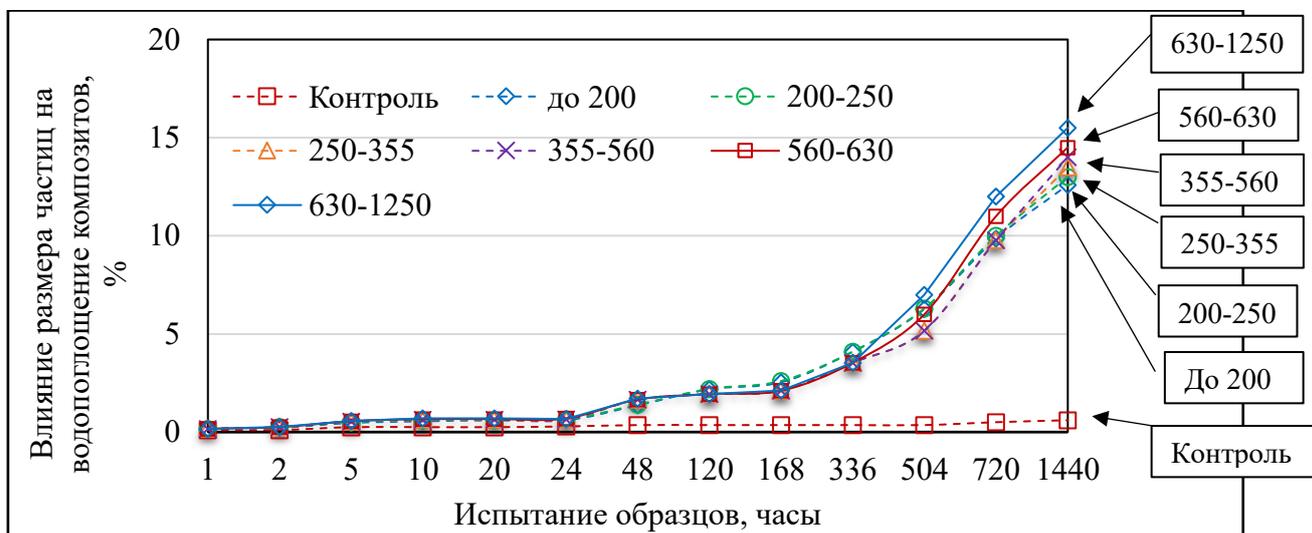


Рисунок 3.5 – Влияние водопоглощения композитов ПП/РШ с различным размером частиц наполнителя при дозировке 50 мас.%..

Однако по истечении этого периода наблюдается постепенное увеличение водопоглощения, которое наиболее заметно после 2 дней погружения образца в воду.

При изучении влияния дозировки рисовой шелухи на водопоглощение (рисунок 3.6) показано, что изменения в водопоглощении минимальны в течение первых двух дней. По мере увеличения периода тестирования водопоглощение увеличивается, особенно заметно через 21 день. Наибольшее значение показывает образец с дозировкой 50 мас.%..

Установленные значения водопоглощения композитов ПП/РШ, включая высоконаполненные составы с содержанием рисовой шелухи 50 мас.%, находятся в пределах, допускаемых нормативными документами для древесно-полимерных композиционных материалов, регламентируемым ГОСТ Р 59555-2021, что подтверждает их пригодность для эксплуатации в условиях повышенной влажности.

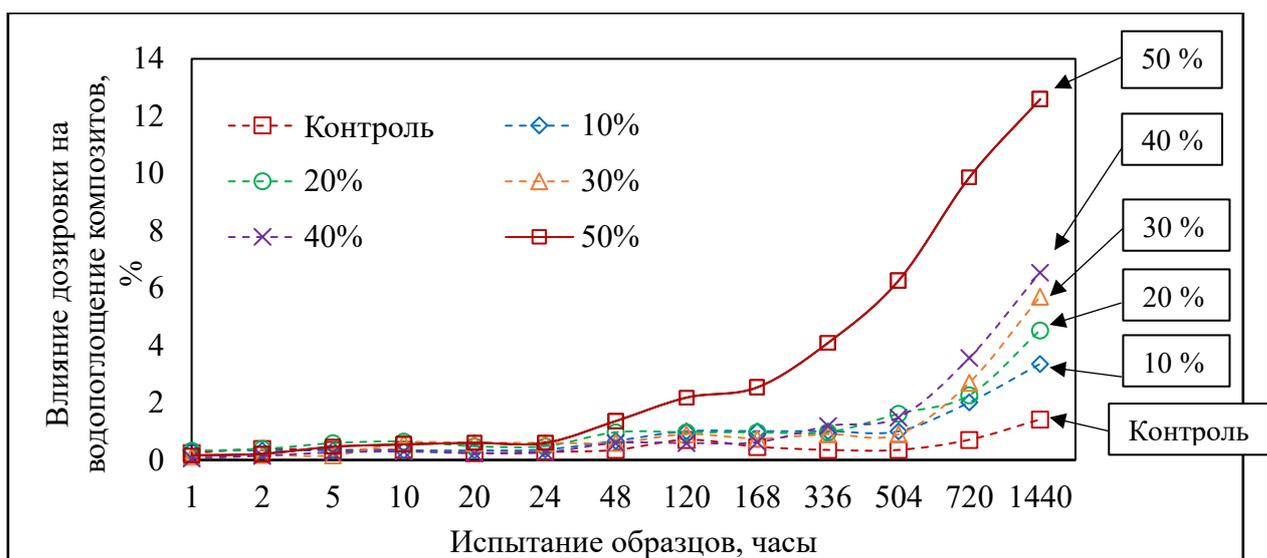


Рисунок 3.6 – Влияние водопоглощения композитов ПП/РШ при различных дозировках наполнителя (фракция <math><200\text{ мкм}</math>)

3.8. Реологические испытания композитов на основе полипропилена с рисовой шелухой

Реологические свойства композиций были изучены в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 20 до 1000 1/с в интервале температур 180-200 °С, которые используются при переработке композиций.

Из анализа графиков зависимости вязкости от скорости сдвига (рисунки 3.7–3.9) видно, что увеличение размера частиц рисовой шелухи практически не оказывает влияние на вязкость композиции. Рост дозировки рисовой шелухи в композиции приводит к закономерному увеличению вязкости при всех исследованных температурах. Это связано с тем, что с увеличением дозировки наполнителя увеличивается сопротивление течению полимерной матрицы, что проявляется в увеличении вязкости системы.

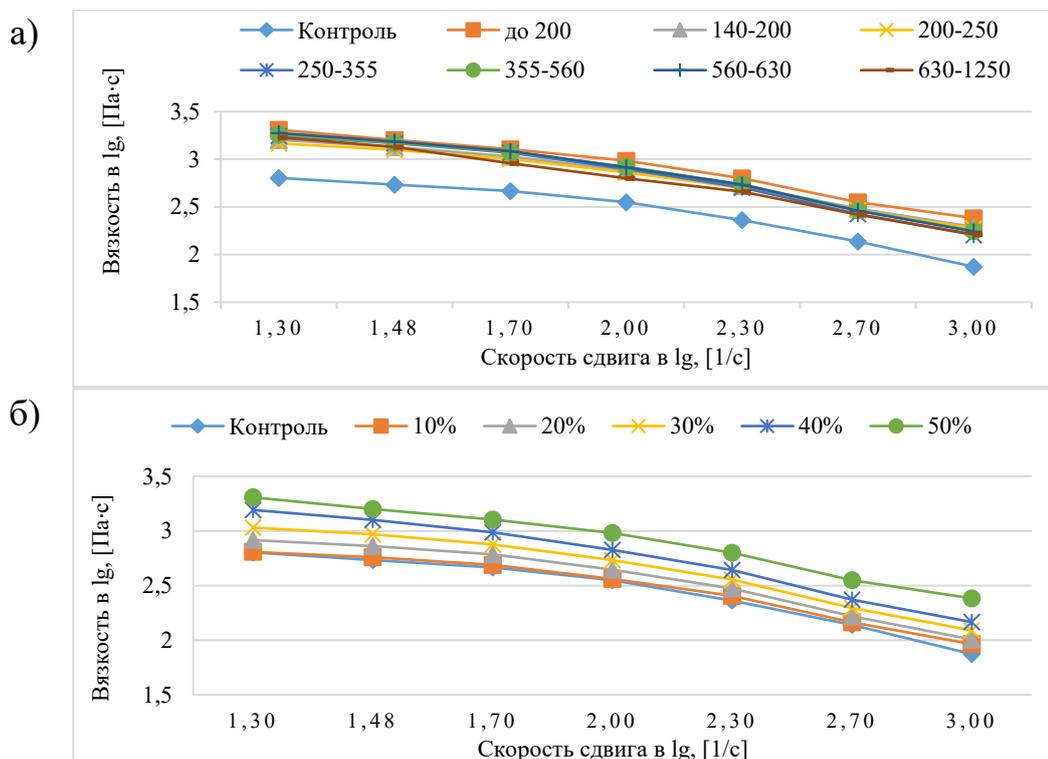


Рисунок 3.7 – Зависимость вязкости от скорости сдвига образцов с различными размерами частиц при фиксированной дозировке 50 мас.% (а) и с различными дозировками при фиксированном размере частиц до 200 мкм (б) при температуре 180 °С

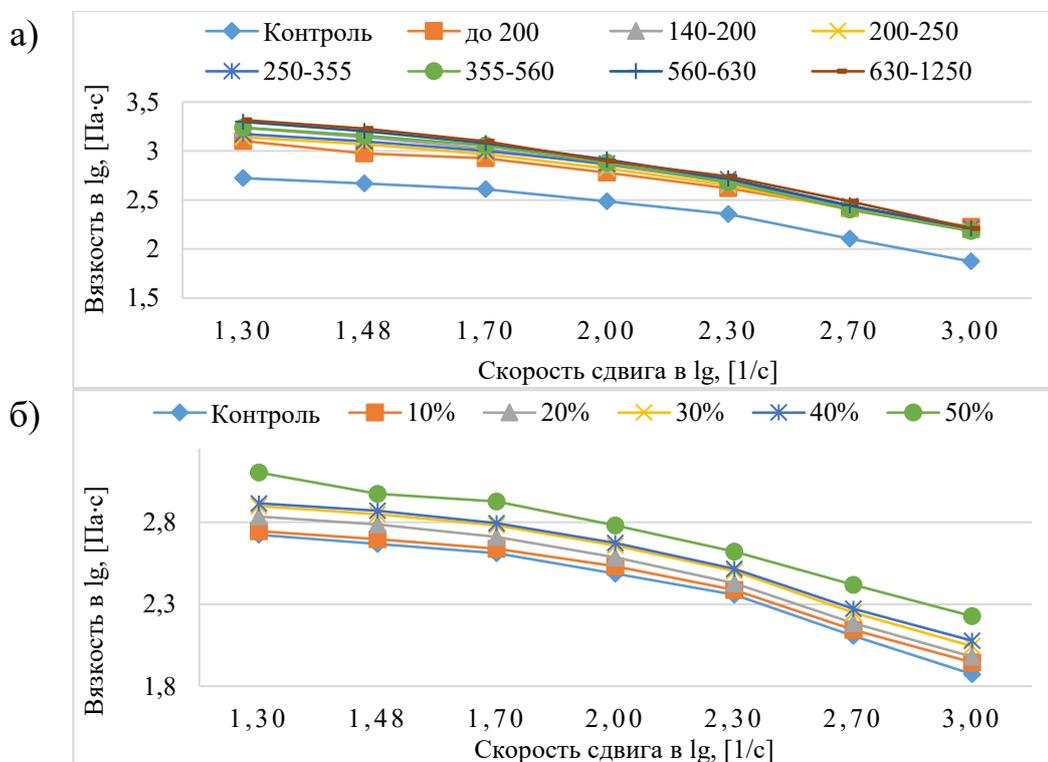


Рисунок 3.8 – Зависимость вязкости от скорости сдвига образцов с различными размерами частиц при фиксированной дозировке 50 мас.% (а) и с различными дозировками при фиксированном размере частиц до 200 мкм (б) при температуре 190 °С

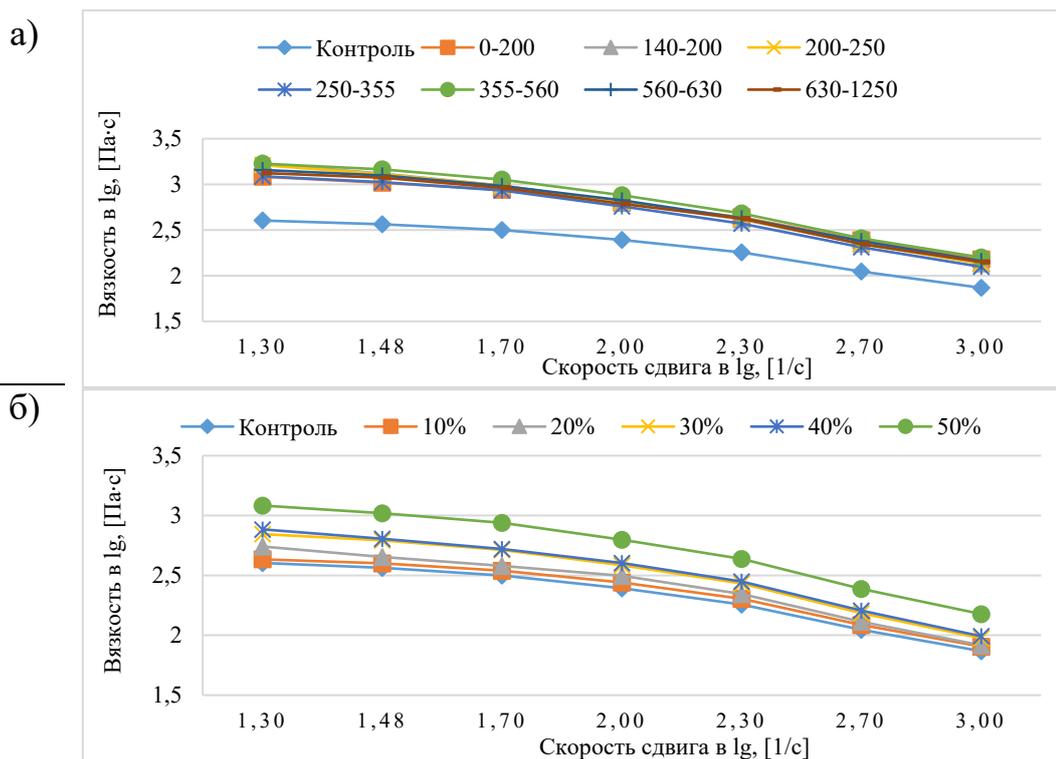


Рисунок 3.9 – Зависимость вязкости от скорости сдвига образцов с различными размерами частиц при фиксированной дозировке 50 мас.% (а) и с различными дозировками при фиксированном размере частиц до 200 мкм (б) при температуре 200 °С

Для определения вязкости материала в широком диапазоне температур и напряжений (скорость сдвига) часто используют температурно-инвариантную характеристику вязкости, для построения которой необходимо найти наибольшую ньютоновскую вязкость (η_0), которую определяют путем экстраполяции зависимости $1/\eta$ от $\dot{\gamma}$ стремящейся к нулевой скорости сдвига. Однако при исследовании разработанных полимерных композитов, наполненных рисовой шелухой, наблюдается отсутствие ярко выраженного ньютоновского плато в области низких скоростей сдвига, что связано с наличием структурных особенностей, вызванных наполнителем.

В связи с этим, для построения температурно-инвариантной кривой течения для данных материалов в качестве характерного масштаба вязкости использовалась не наибольшая ньютоновская вязкость (η_0), а наименьшая достигнутая вязкость (η_{\min}) в установившемся режиме течения при самых

низких скоростях сдвига в эксперименте. Таким образом, приведенные параметры рассчитывались по модифицированным формулам:

- Приведенная вязкость: $\eta_{пр} = \eta / \eta_{min}$
- Приведенная скорость сдвига: $\dot{\gamma}_{пр} = \eta_{min} \cdot \dot{\gamma}$

Такой подход позволяет корректно провести обработку кривых течения и проанализировать реологические свойства композитов в широком диапазоне скоростей сдвига и температур.

Далее построена итоговая обобщенная зависимость $\lg \eta_{пр}$ от $\lg \dot{\gamma}_{пр}$, полученные для различных размеров частиц и дозировок при различных температурах. Как видно из данных рисунка 3.10, все точки с достаточной степенью точности ложатся на единую кривую с погрешностью $\pm 8\%$, что подтверждает применимость принципа температурно-временной суперпозиции к данным композитам и позволяет прогнозировать их реологическое поведение в широком диапазоне условий переработки.

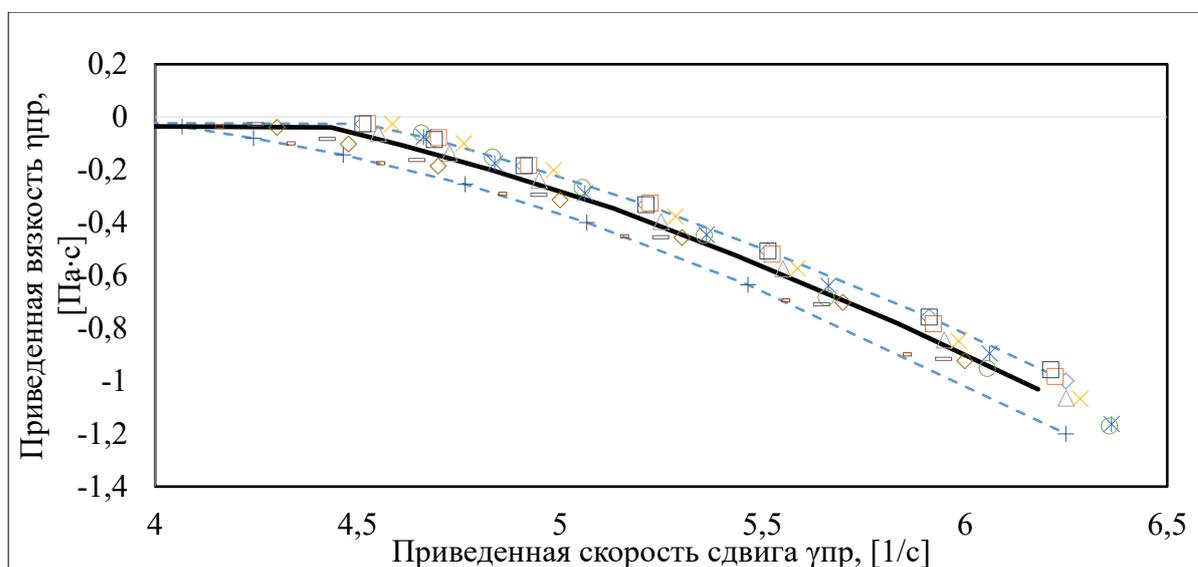


Рисунок 3.10 – Зависимость приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига у образцов с различными размерами частиц и дозировками наполнителя

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют, что увеличение размера частиц рисовой шелухи оказывает незначительное влияние на вязкость композиций. В то же время повышение дозировки наполнителя приводит к значительному возрастанию вязкости, что наиболее

выражено при дозировках 50 %. Применение температурно-инвариантной характеристики вязкости позволяет эффективно объединить данные, полученные при различных температурных режимах, что способствует более полному и объективному анализу и прогнозированию вязкостных свойств материалов в широком диапазоне условий переработки.

3.9. Микроскопия композитов на основе полипропилена, наполненного рисовой шелухой с различными размерами частиц и дозировками

Для анализа влияния размера частиц и дозировки РШ на структуру композита было проведено исследование поверхности скола методом растровой электронной микроскопии. На рисунках 3.11 и 3.12 представлены РЭМ-микрофотографии поверхностей скола композитов ПП/РШ с различным фракционным составом (при фиксированной дозировке 50 мас.%) и различными дозировками наполнителя (с фиксированным фракционным составом <200 мкм).

Как видно на рисунке 3.11 (а, б), для композитов с мелкодисперсным наполнителем (размер частиц до 250 мкм) характерна относительно гладкая поверхность скола с низкой степенью рельефности. Индивидуальные частицы наполнителя различимы слабо. При увеличении размера частиц (рисунок 3.11, в-е) наполнитель становится хорошо идентифицируемым и распределен в полимерной матрице случайным образом по различным плоскостям. На микрофотографиях гладкие частицы обозначены овалами, а ячеистые - стрелками.

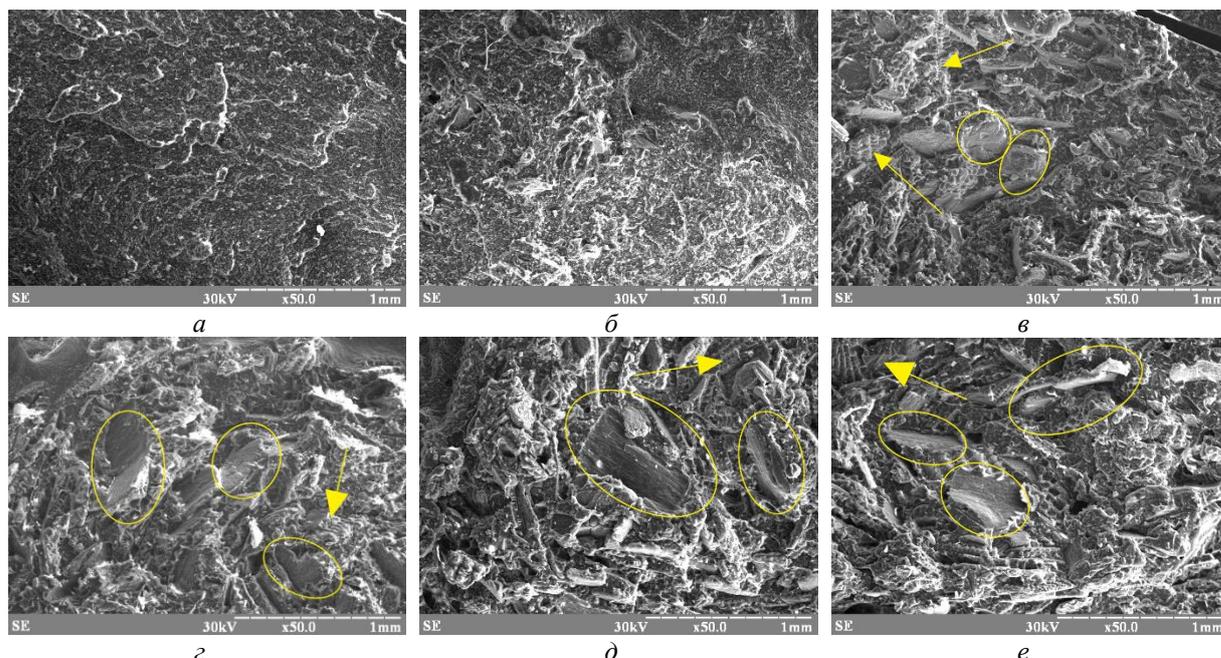


Рисунок 3.11 – Фотографии поверхности композиций с дозировкой 50 мас.% и с различными размерами частиц наполнителя при $\times 500$:
 а – $<200\ \mu\text{м}$, б – 200-250 $\mu\text{м}$, в – 250-355 $\mu\text{м}$, г – 355-560 $\mu\text{м}$,
 д – 560-630 $\mu\text{м}$, е – 630-1250 $\mu\text{м}$.

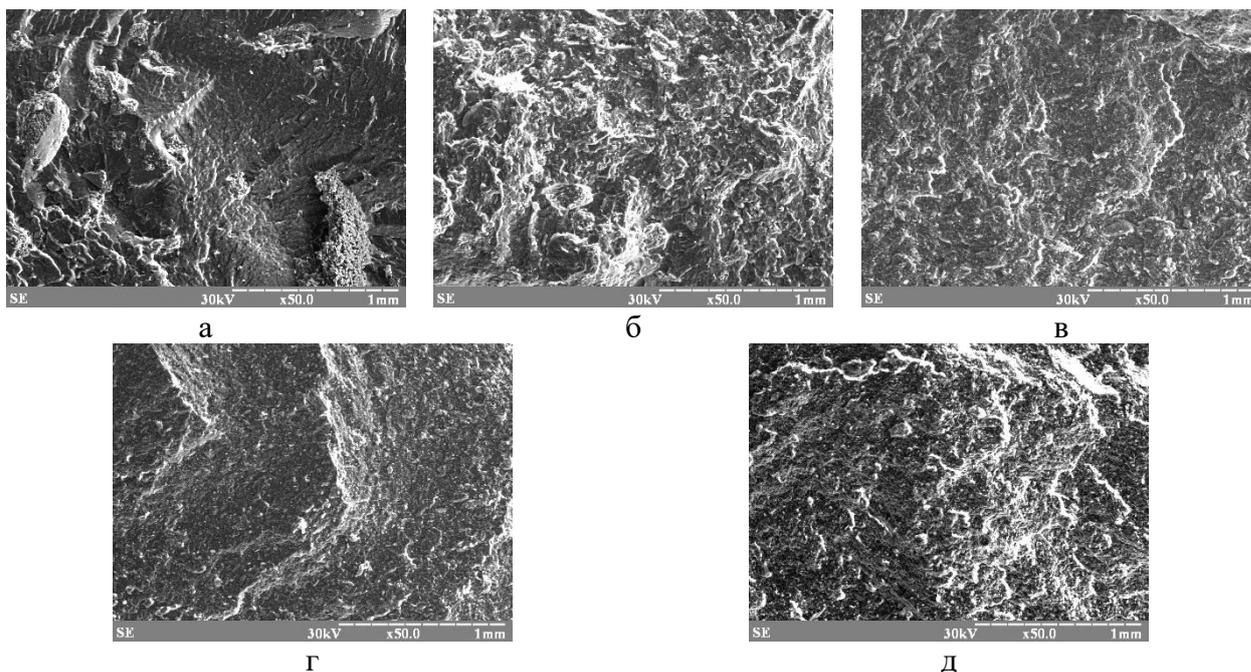


Рисунок 3.12 – Фотографии поверхности композиций с размером частиц $<200\ \mu\text{м}$ и с различными дозировками наполнителя при 50-кратном увеличении: а – 10 мас.%, б – 20 мас.%, в – 30 мас.%, г – 40 мас.%,
 д – 50 мас.%.

На рисунке 3.12 (а-е) представлены поверхности скола композитов с различной дозировкой наполнителя. При дозировках РШ 10-30 мас.%

индивидуальные частицы наполнителя слабо различимы на поверхности скола, что, по-видимому, связано с их малым размером (<200 мкм).

Установлено, что использование рисовой шелухи с размером частиц <200 мкм обеспечивает более благоприятные физико-механические характеристики по сравнению с композитами, содержащими более крупные фракции наполнителя, за счет более равномерного распределения частиц в полимерной матрице.

3.10. Выводы по главе 3

Установлено, что использование рисовой шелухи с размером частиц <200 мкм обеспечивает более благоприятные физико-механические характеристики по сравнению с композитами, содержащими более крупные фракции наполнителя, за счет более равномерного распределения частиц в полимерной матрице.

Показано, что введение дозировки рисовой шелухи 50 мас.% сопровождается снижением прочности и пластичности при одновременном росте жесткости, термической стабильности, водопоглощения и снижении показателя текучести расплава, что обусловлено недостаточной адгезией на границе раздела фаз полимер/наполнитель.

Таким образом, использование композиционного материала с размером частиц <200 мкм и дозировкой 50 мас.% в качестве контрольного образца позволяет объективно оценить эффективность последующей модификации растительного наполнителя, направленной на улучшение межфазного взаимодействия и комплекса свойств композитов.

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Для исследования эффекта высокосдвиговых деформаций (ВСД) в процессе поверхностной модификации растительного наполнителя (ферментной и щелочной), практическая реализация данного подхода была осуществлена в три этапа.

На 1 этапе в условиях ВСД была обработана исходная рисовая шелуха фракции <200 мкм. В ходе обработки варьировали скорость вращения ротора, время воздействия и температуру процесса с целью выбора оптимального режима. На 2 этапе была проведена ферментативная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций. На 3 этапе была выполнена щелочная модификация рисовой шелухи с последующей обработкой в условиях ВСД.

Полученные образцы рисовой шелухи, модифицированные различными способами, использовали для получения полимерных композиционных материалов на основе полипропилена при содержании наполнителя 50 мас.%. Для приготовления композиционных материалов применялась лабораторная установка Plasti-Corder® Lab-Station (Brabender, Германия) с закрытой смесительной камерой Measuring Mixer 350E.

4.1. Исследование влияния высокосдвиговой деформации

4.1.1. Определение оптимального режима обработки рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций

Оптимальные параметры обработки рисовой шелухи методом высокосдвиговых деформаций определялись по критериям, обеспечивающим максимальную степень диспергирования и воздействие на поверхность частиц РШ для последующего использования в композитах. К числу критериев относятся ограничение температуры процесса 60 °С во

избежание термической деградации ферментативных компонентов, а также достижение минимального среднего размера частиц.

Под высокосдвиговой деформацией понимают режим обработки дисперсной системы, при котором напряжения сдвига достаточны для механохимического разрушения поверхностного слоя частиц, а не только их перемешивания. Обработка рисовой шелухи проводилась в закрытом двухроторном смесителе при частоте вращения роторов от 30 до 120 об/мин.

Скорость сдвига в зазоре между гребнем ротора и стенкой смесителя оценивалась расчетным путем исходя из кинематических параметров смесителя. Для двухроторных смесителей скорость сдвига определяется как отношение линейной скорости поверхности ротора к величине рабочего зазора:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{v}{\delta}$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с^{-1} ; v – окружная скорость поверхности ротора, м/с; δ – величина зазора между гребнем ротора и стенкой смесителя, м.

Окружная скорость ротора рассчитывали по выражению:

$$v = \pi D n$$

где D – диаметр ротора, м; n – частота вращения, с^{-1} .

При диаметре ротора $D = 0,085$ м и зазоре $\delta = 1 \times 10^{-3}$ м получены следующие значения скорости сдвига. Для 30 об/мин ($n = 0,5 \text{ с}^{-1}$) окружная скорость ротора составляет $v \approx 0,13$ м/с, что соответствует $\dot{\gamma} \approx 1,3 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$.

Для 60 об/мин ($n = 1,0 \text{ с}^{-1}$) $v \approx 0,27$ м/с и $\dot{\gamma} \approx 2,7 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$.

Для 90 об/мин ($n = 1,5 \text{ с}^{-1}$) $v \approx 0,40$ м/с и $\dot{\gamma} \approx 4,0 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$.

Для 120 об/мин ($n = 2,0 \text{ с}^{-1}$) $v \approx 0,53$ м/с и $\dot{\gamma} \approx 5,3 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, диапазон скоростей сдвига, реализуемый в работе, составляет порядка 10^2 – 10^3 с^{-1} . В качестве исходного материала использовали рисовую шелуху, предварительно измельченную и просеянную с отбором фракции с размером частиц <200 мкм. Массовая доля рисовой шелухи в смеси составляла 70 мас.%, дистиллированной воды - 30 мас.%.

Вода выполняла функцию технологической среды, обеспечивающей эффективную передачу механического воздействия и предотвращающей перегрев обрабатываемого материала. Выбор содержания воды на уровне 30 мас.% был обусловлен необходимостью минимизации водопотребления при сохранении эффективности обработки.

Поскольку величина зазора между гребнем ротора и стенкой смесителя составляет 1 мм, тогда как зазор между шнеком и стенкой экструдера 5 мм, сопоставимые значения скорости сдвига в смесителе достигаются при существенно меньших оборотах. В связи с этим начальная скорость вращения роторов была выбрана равной 30 об/мин как соответствующая уровню деформации, близкому к условиям переработки в двухшнековом экструдере, а дальнейшее увеличение оборотов использовали для последовательного повышения интенсивности высокосдвигового воздействия.

Для оценки влияния интенсивности механического воздействия на структуру рисовой шелухи эксперименты выполняли при фиксированных скоростях вращения роторов смесителя, составлявших 30, 60, 90 и 120 об/мин. Схема обработки рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций представлена на рисунке 4.1.

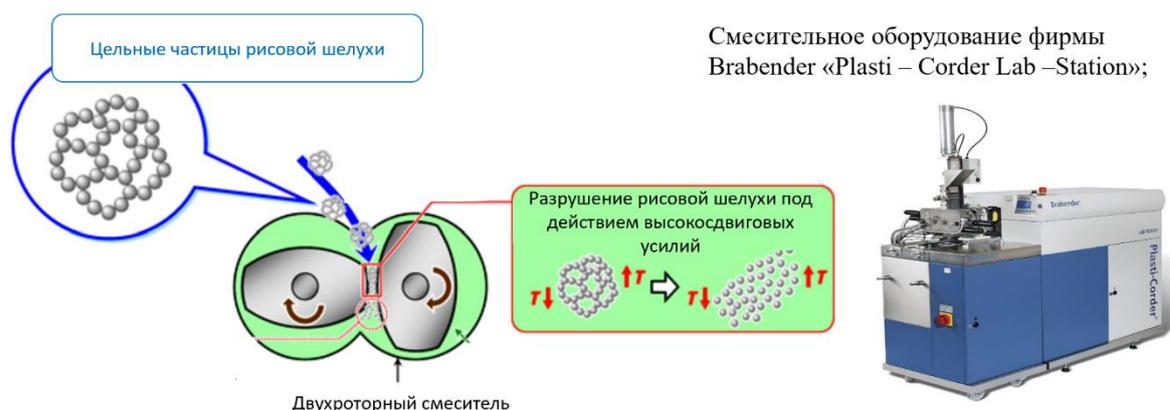


Рисунок 4.1 – Схема изготовления обработанной РШ в условиях высокосдвиговых деформаций

При обработке фиксировались два ключевых технологических параметра в режиме реального времени: крутящий момент, динамика которого отражает процессы разрушения структуры частиц РШ и температура обработки. Полученные для каждого из четырех режимов зависимости крутящего момента и температуры от времени обработки представлены на рисунке 4.2.

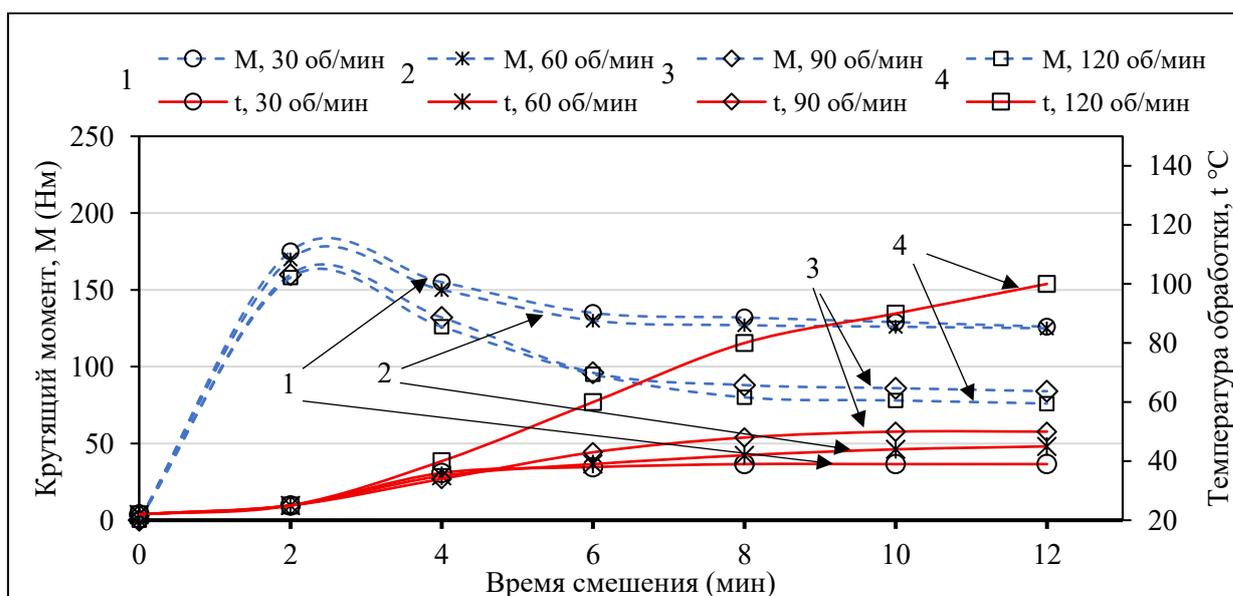


Рисунок 4.2 – Зависимость крутящего момента и температуры от времени смешения РШ в условиях ВСД

Как видно из данных рисунка 4.2. режимы при обработке 30 и 60 об/мин демонстрируют максимальные начальные значения крутящего момента и его плавную релаксацию. Такая кинетика является следствием недостаточной энергии сдвига для полного разрушения жесткой лигноцеллюлозной матрицы рисовой шелухи. В этих условиях процесс характеризуется преобладанием упругой деформации волокон над их механическим диспергированием, что не соответствует критерию минимального размера частиц.

При обработке со скоростью смешения 90 об/мин наблюдается снижение крутящего момента с 160 до 84 Н·м за первые 4-6 минут с выходом на стабильное плато. Такая динамика служит доказательством интенсивной дезинтеграции структуры, ведущей к уменьшению размера частиц.

Достигнутые значения крутящего момента и температурного режима являются оптимальными для последующего изготовления модифицированной рисовой шелухи, в том числе для ферментативной модификации, при которой температура процесса не должна превышать 60 °С во избежание термической деградации исследуемых ферментных препаратов. Обработка при скорости смешения 120 об/мин не может считаться оптимальным в связи с выделением значительного количества тепла, вызывая нагрев до 100 °С, что превышает установленный температурный предел.

Для количественной оценки эффективности диспергирования был проведен анализ фракционного состава обработанных образцов РШ в условиях высокосдвиговой деформации в течение 6 минут. Результаты, представленные в таблице 4.1, демонстрируют корреляцию между скоростью обработки в условиях ВСД и средним размером обработанных частиц.

Таблица 4.1 – Данные по распределению размеров частиц рисовой шелухи

Параметры	30 об/мин	60 об/мин	90 об/мин	120 об/мин
Медианный размер	178,23	164,62	153,92	146,62
Средний размер	259,52	251,28	240,48	234,3

Визуальное подтверждение этих процессов предоставляют фотографии поверхности частиц рисовой шелухи при увеличении x100 (рисунок 4.3) иллюстрирующие прогрессирующее изменение микрорельефа частиц. При увеличении скорости обработки растительного наполнителя в условиях ВСД образцы демонстрируют рост шероховатости, формирование деформационных борозд и развитие микродефектов.

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что оптимальные параметры обработки рисовой шелухи достигаются при скорости вращения 90 об/мин. Оптимальность режима 90 об/мин обусловлена достаточной механической энергией для эффективного диспергирования и тепловыделения, не нарушающего целостность термочувствительных компонентов. Данный баланс обеспечивает

минимальный средний размер частиц и формирование развитой микрорельефной поверхности.

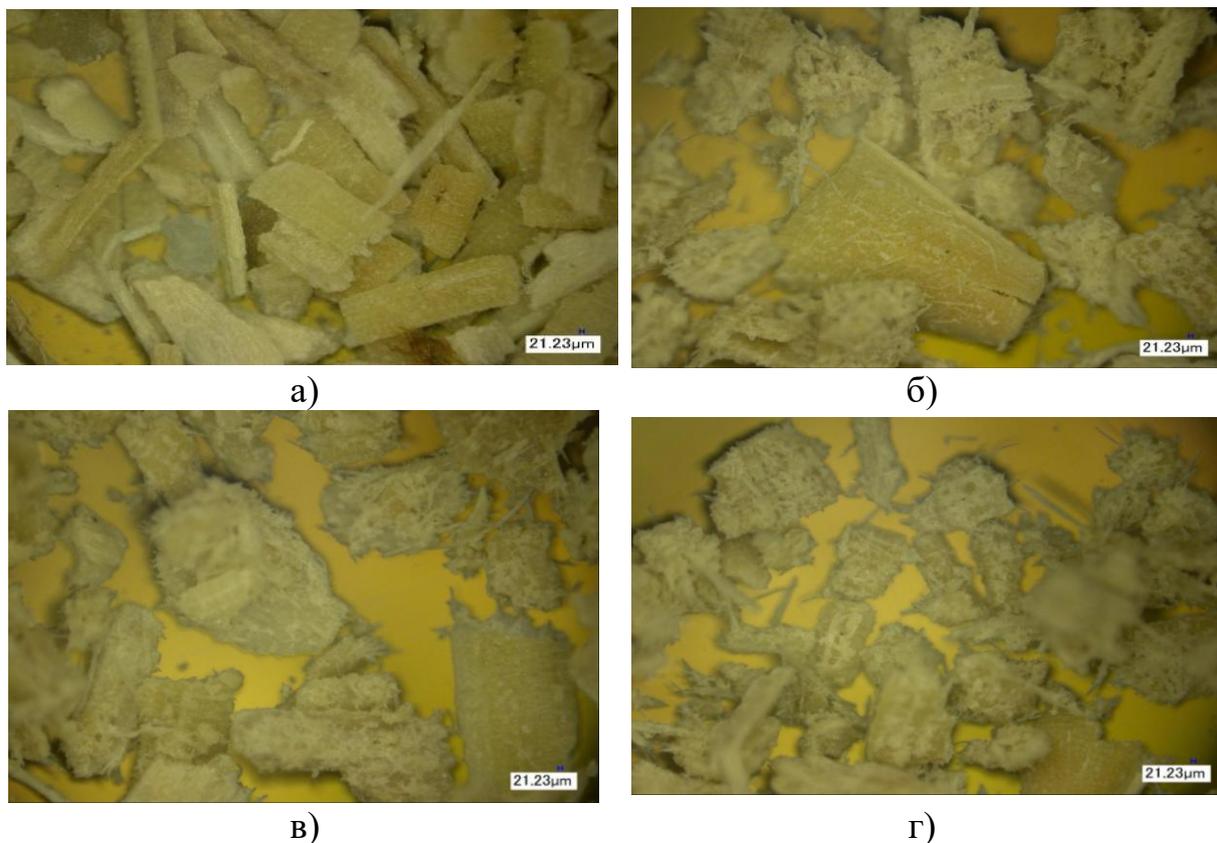


Рисунок 4.3 – Фотографии поверхности рисовой шелухи при увеличении $\times 100$, полученные с использованием оптического микроскопа Jenaval (Zeiss, Германия): а) 30 об/мин; б) 60 об/мин; в) 90 об/мин; г) 120 об/мин.

4.1.2. Влияние высокосдвиговой деформации рисовой шелухи на физико-механические и эксплуатационные свойства

Для определения влияния высокосдвиговой деформации рисовой шелухи на физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых композиционных материалов были получены композиционные материалы ПП/РШ. Рисовая шелуха была обработана в условиях высокосдвиговых деформаций при скоростях 60, 90 и 120 об/мин. В качестве контрольного образца использовался образец ПП/РШ без предварительной обработки в условиях ВСД рисовой шелухи. Процесс смешения осуществлялся при температуре 190 °С. Рецепт исследуемых композиций представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Рецепттура исследуемых композиций

№	Условия обработки РШ при ВСД	Полипропилен, мас. %.	Рисовая шелуха, мас. %.	Ирганокс 1010, мас. %
1	Без предварительной обработки	49,9	50	0,1
2	60 об/мин	49,9	50	0,1
3	90 об/мин	49,9	50	0,1
4	120 об/мин	49,9	50	0,1

Проведенные исследования позволили выявить зависимость между интенсивностью ВСД при обработке наполнителя и физико-механическими показателями полученного композита (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Физико-механические свойства композита на основе ПП с РШ обработанной ВСД при различных скоростях

Показатель, ед. изм.		Без предварительной обработки	60 об/мин	90 об/мин	120 об/мин
Предел прочности при растяжении, МПа		15,7	16,2	16,6	16,4
Относительное удлинение при разрыве, %		2,3	2,3	2,4	2,3
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при 23 °С	10,6	11,3	11,5	11,5
	при -40 °С	6,6	7,2	8	7,7
Прочность при изгибе, МПа		33,7	34,0	35,1	34,5
Модуль упругости при изгибе, МПа		2970	3010	3031	3088
Твердость, усл. ед.		75	76	78	77
Плотность материала, г/см ³		1,14	1,14	1,14	1,14
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин		13,4	13,2	12,7	12,0

Как видно из данных таблицы 4.3 лучшие физико-механические показатели наблюдается при обработке РШ при 90 об/мин, что указывает на оптимальный режим обработки наполнителя.

Таким образом установлено, что модификация РШ в условиях ВСД позволяет осуществить механо активацию поверхности рисовой шелухи: раскрытие внутренней поровой структуры и разрушение природных барьерных слоев. Данный эффект на наш взгляд может повысить доступность поверхности рисовой шелухи для последующих процессов модификации.

4.2. Ферментативная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации

Исследования воздействия ферментативной модификации на рисовую шелуху в условиях ВСД выполнялись в нескольких этапах. На первом этапе проводили определение оптимальной дозировки ферментного препарата, вводимого в процесс обработки РШ в условиях ВСД. Критерием выбора служила степень активации поверхности наполнителя, оцениваемая по кинетике процесса смешения изменения крутящего момента и температуры переработки. На втором этапе с применением оптимальной дозировки ферментного препарата проведен комплексный анализ физико-механических характеристик композитов на основе полипропилена, наполненных модифицированной РШ. На третьем этапе для определения механизма, обуславливающего изменение физико-механических и эксплуатационных характеристик, проведен анализ свободной поверхностной энергии как исходных, так и модифицированных образцов РШ, что позволило количественно оценить изменение смачиваемости и адгезионной активности поверхности наполнителя после ферментативной модификации.

4.2.1. Определение оптимального режима ферментативной модификации рисовой шелухи

Для определения оптимального режима ферментативной модификации рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций испытания проводились при скорости вращения роторов смесителя 90 об/мин. Указанный режим ранее был установлен как обеспечивающий максимальную интенсивность механического воздействия при сохранении температуры ниже уровня термической инактивации ферментных препаратов, что позволяло реализовать механохимическую интенсификацию ферментативных процессов.

В качестве объектов исследования были выбраны два комплекса ферментных препаратов: Allzyme Vegpro и Ронозим VP. Диапазон дозировок 0,01-0,5 мас.% выбирали исходя из изменения удельной введенной ферментативной активности более чем на порядок, что позволяло оценивать влияние каталитического фактора независимо от механического воздействия в условиях высокосдвиговой деформации.

Дистиллированная вода вводилась для формирования гидратированного слоя на поверхности частиц, необходимого для протекания ферментативного гидролиза, лимитируемого диффузией субстрата к активному центру фермента. Дозировка воды ~30 мас.% была выбрана как компромисс между обеспечением подвижности фермента и сохранением высокого крутящего момента, необходимого для создания интенсивных сдвиговых напряжений.

Полный состав композиций, модифицируемых различными дозировками ферментных препаратов, представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Состав композиций модифицируемых различными дозировками ферментных препаратов

№	Рисовая шелуха, мас.%	Дистиллированная вода, мас.%	Ферментный препарат Allzyme Vegpro, мас.%	Ферментный препарат Ронозим VP, мас.%
1	70,00	30,00	-	-
2	70,00	29,99	0,01	-
3	70,00	29,95	0,05	-
4	70,00	29,90	0,10	-
5	70,00	29,50	0,50	-
6	70,00	29,99	-	0,01
7	70,00	29,95	-	0,05
8	70,00	29,90	-	0,10
9	70,00	29,50	-	0,50

Для корректного сопоставления режимов ферментативной обработки массовая доля ферментного препарата была представлена в виде удельной ферментативной активности, приходящейся на 1 г рисовой шелухи. Удельную введенную активность рассчитывали по выражению:

$$U = \frac{w}{w_{\text{PШ}}} \cdot A,$$

где w - массовая доля ферментного препарата в суспензии, $w_{PШ}$ - массовая доля рисовой шелухи, A - паспортная активность ферментного препарата.

Представление дозировки в виде удельной активности позволяет разделить влияние количества фермента и условий высокосдвиговой обработки и сопоставлять кинетику процесса при одинаковом каталитическом потенциале. Результаты пересчета приведены в табл. 4.5-4.6.

Таблица 4.5 – Расчет удельной активности ферментного препарата Allzyme Vegro в композициях с рисовой шелухой

№	Allzyme, мас. %	Целлюлаза, Ед/г РШ	Протеаза, Ед/г РШ
1	0	0	0
2	0,01	0,006	1,071
3	0,05	0,032	5,357
4	0,10	0,064	10,714
5	0,50	0,321	53,571

Таблица 4.6 – Расчет удельной активности ферментного препарата Ronozyme VP в композициях с рисовой шелухой

№	Ronozyme, мас. %	β -глюканаза, FBG/г РШ	Пектиназа, PSU/г РШ
6	0,01	0,007	0,714
7	0,05	0,035	3,571
8	0,10	0,071	7,143
9	0,50	0,357	35,714

Как следует из таблицы 4.5-4.6, изменение дозировки в исследуемом диапазоне соответствует изменению удельной ферментативной активности более чем на порядок, что позволяет оценивать влияние интенсивности каталитического воздействия независимо от массовой доли препарата и использовать данный параметр при анализе кинетики процесса в условиях высокосдвиговой деформации.

Анализ кинетических зависимостей крутящего момента и температурно-временных параметров процесса смешения проводился в сопоставлении с величиной введенной удельной активности ферментного препарата. Установлено, что изменение кинетики процесса обусловлено не только механическим диспергированием и разрушением агломератов наполнителя, но и протеканием ферментативного гидролиза структурных компонентов рисовой шелухи. Показано, что в условиях высокосдвиговой

деформации наблюдается интенсификация биокаталитического воздействия, связанная с повышением доступности субстрата и снижением диффузионных ограничений, что свидетельствует о переходе процесса от преимущественно диффузионно-контролируемого к кинетически контролируемому режиму.

Как видно на рисунках 4.4-4.5, исследование кривых (1-5) крутящего момента выявило, что в течение первых двух минут смешения, во всех образцах наблюдается его увеличение относительно контрольного значения. Однако при продолжении смешения с дозировками ферментных препаратов свыше 0,05 мас.% регистрируется более значительное снижение крутящего момента.

При исследовании температурных параметров обработки видно, что в образце без обработки температура достигла значения 50 °С. Введение препаратов Allzyme Vegpro и Ронозим VP (0,5 мас.%) инициировало экзотермический эффект, в результате которого температура достигала 63 °С. Поскольку данный показатель превышает верхнюю границу оптимального диапазона для ферментных препаратов, существует вероятность их термической деструкции, что негативно скажется на эффективности процесса модификации.

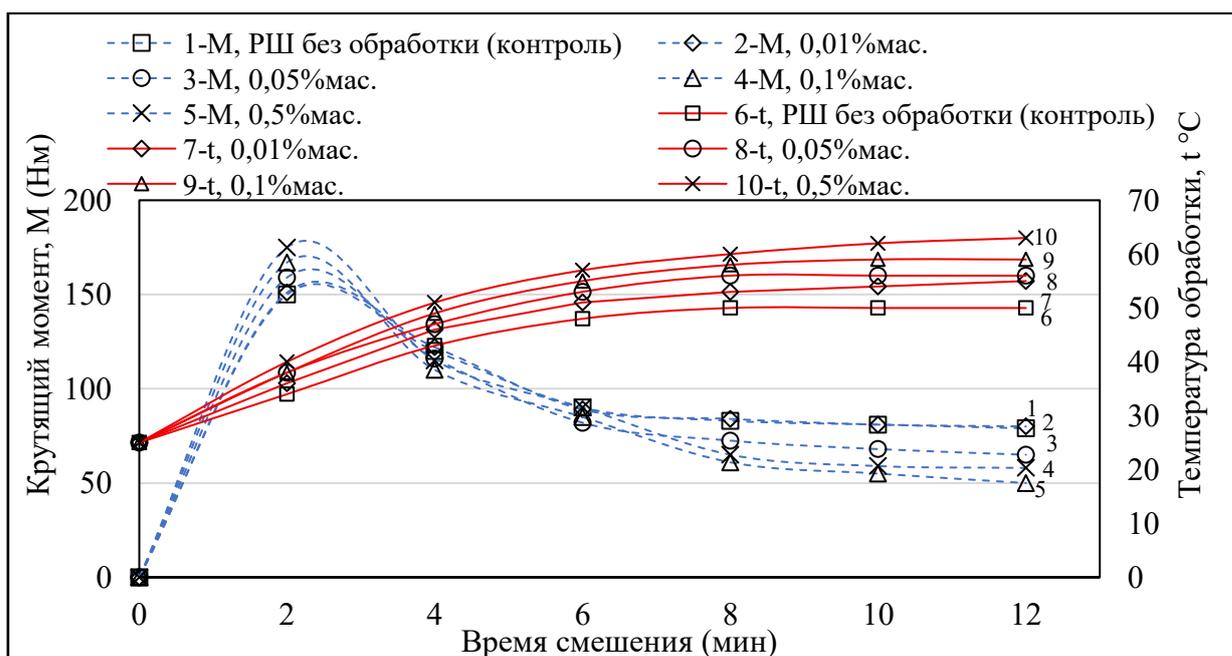


Рисунок 4.4 – Кинетика процесса смешения рисовой шелухи и ферментного препарата Allzyme Vegpro с различной дозировкой в условиях ВСД

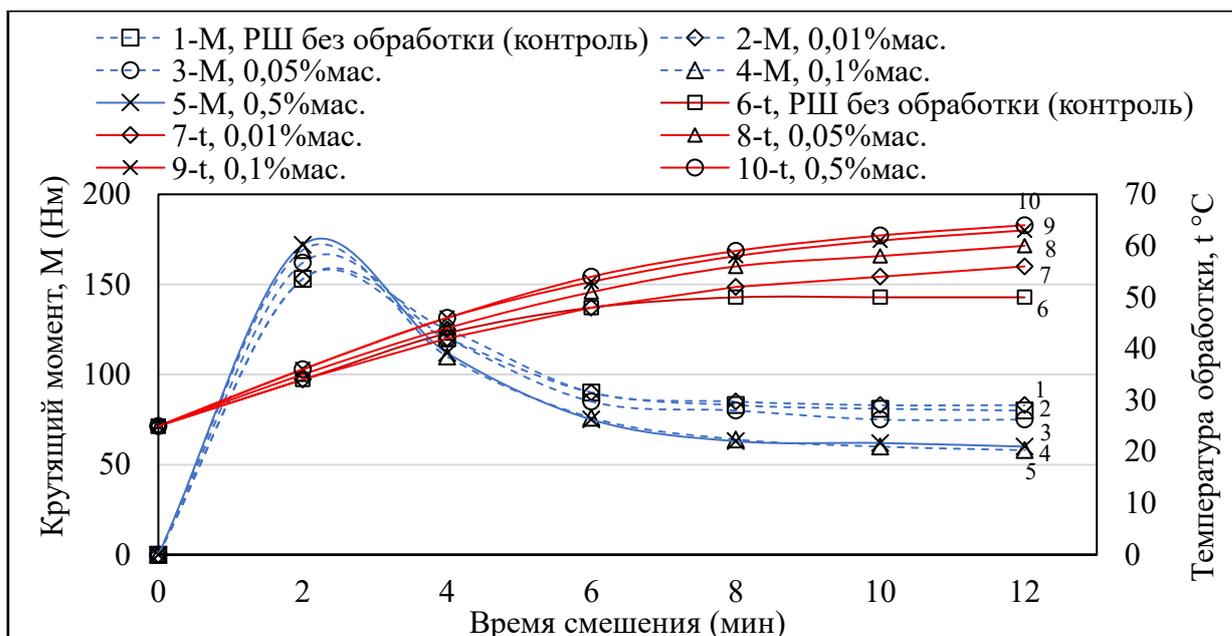


Рисунок 4.5 – Кинетика процесса смешения рисовой шелухи и ферментного препарата Ронозим VP с различной дозировкой в условиях ВСД.

Применение дозировки 0,1 мас.% обеспечивало достижение максимальной температуры модификации на уровне 59 °С, которая, будучи расположенной в пределах термостабильности используемых препаратов, создает условия для максимальной ферментативной активности.

Таким образом, при содержании ферментных препаратов 0,1 мас.% обеспечивается наиболее продолжительное смешение в температурном интервале (<60 °С) и наблюдается более выраженная динамика снижения крутящего момента, что в совокупности указывает на эффективно протекающий процесс ферментативной модификации.

На следующем этапе работы исследованы физико-механические свойства композиционных материалов на основе полипропилена, наполненных модифицированной рисовой шелухой.

4.2.2. Влияние ферментативной модификации рисовой шелухи на физико-механические характеристики

В целях исследования влияния ферментативной обработки в условиях высокосдвиговой деформации РШ на физико-механические характеристики

композиционных материалов на основе полипропилена ПП были подготовлены три основные группы наполнителей:

1. необработанная рисовая шелуха (ПП/РШ без ВСД);
2. образец, обработанный ВСД без ферментов (ПП/РШ + ВСД);
3. образец, обработанный ВСД с применением ферментов (ПП/РШ + ВСД + Allzyme и ПП/РШ + ВСД + Ронозим).

В качестве ферментных препаратов были использованы комплексные ферментные препараты «Ронозим VP» и «Allzyme Vegpro», дозировка каждого из которых составила 0,1 % от массы сухой шелухи. Процедура модификации наполнителей групп 2 и 3 выполнялась в соответствии с методикой, подробно изложенной в разделе 4.2.1 настоящей работы. Смешение композитов на основе полипропилена с модифицированной ферментами рисовой шелухой производилось по методике из раздела 3.2. и 3.3. Рецептура исследуемых композиционных материалов приведена в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Рецептуры композиций

№	Ингредиенты, мас.%					Условия обработки РШ
	ПП	РШ	Ирганокс 1010	Ронозим VP	Allzyme Vegpro	
1	49,9	50	0,1	-	-	Без ВСД
2	49,9	50	0,1	-	-	С ВСД
3	49,8	50	0,1	0,1	-	С ВСД
4	49,8	50	0,1	-	0,1	С ВСД

Физико-механические характеристики полученных композитов представлены в таблице 4.8. Результаты показывают, что обработка РШ в условиях ВСД приводит к повышению физико-механических характеристик. Это обусловлено механической дефибрилляцией волокон РШ, что увеличивает удельную поверхность контакта и способствует лучшей адгезии. Однако обработка препаратом Allzyme Vegpro обеспечивает максимальный прирост физико-механических характеристик, что указывает на то, что ВСД, обеспечивает ферментам более эффективный доступ к структурным полисахаридам. Целлюлазная и ксиланазная активность препарата приводит

к гидролизу гемицеллюлозной матрицы, что приводит к доступу к реакционноспособным микрофибриллам целлюлозы.

Таблица 4.8 – Физико-механические свойства композитов ПП/РШ, модифицированные ферментными препаратами

Показатель, ед. изм	ПП/РШ без ВСД	Композит ПП/РШ с обработкой РШ в условиях ВСД		
		ПП/РШ + ВСД	ПП/РШ + ВСД + 0,1 мас.% Allzyme	ПП/РШ + ВСД + 0,1 мас.% Ронозим
Предел прочности при растяжении, МПа	15,7	16,6	20,5	20,0
Относительное удлинение при разрыве, %	2,3	2,4	2,4	2,4
Прочность при изгибе, МПа	33,7	35,1	38,8	37,9
Модуль упругости при изгибе, МПа	2970	3031	3030	3030
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при 23 °С	10,6	11,3	12,5
	при –40 °С	6,6	7,2	8,0
Твердость, усл. ед.	75	78	84	82
Плотность материала, г/см ³	1,14	1,14	1,15	1,15
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	13,4	12,7	12,7	13,5

Увеличение модуля упругости при изгибе у образцов с ферментной обработкой служит подтверждением формирования жесткой и связанной с матрицей волокнистой структуры, которая ограничивает подвижность макромолекул полипропилена под нагрузкой.

Улучшение ударной вязкости, особенно при низкотемпературном испытании (–40 °С) для композита с наполнителем, обработанным Allzyme Vegpro, составляет более 15 % относительно контроля. При температуре –40 °С полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии, и ее собственная способность к пластической деформации резко ограничена. Наблюдаемый эффект может быть объяснен изменением свойств межфазной границы.

Отсутствие значительных изменений показателя текучести расплава позволяет исключить возможность термоокислительной или

механохимической деградации полимерной матрицы в процессе смешения. Следовательно, все зафиксированные улучшения физико-механических свойств могут быть отнесены на счет модификации поверхности наполнителя, а не изменения молекулярных характеристик полипропилена.

Одновременно наблюдается снижение плотности материала для композитов с РШ модифицированной ферментами, что косвенно свидетельствует о более эффективном диспергировании и возможном увеличении объема межфазной зоны.

Таким образом, ферментативная модификация поверхности РШ при условиях ВСД, формирует новую межфазную границу с повышенной адгезионной прочностью и способностью к диссипации энергии. Это комплексное воздействие приводит к улучшению физико-механических свойств конечного композиционного материала. Как видно из данных таблицы 4.8 оптимальным ферментным препаратом является Allzyme Vegpro.

4.2.3. Определение свободной поверхностной энергии

Для установления взаимосвязи между составом композитов и их физико-механическими свойствами был проведен анализ СПЭ. Методика исследования, подробно описанная в разделе 2.2.6. Программное обеспечение прибора обеспечивало автоматический расчет дисперсионной, полярной и полной свободной поверхностной энергии по измеренным значениям краевых углов смачивания. Полученные значения параметров СПЭ приведены в таблице 4.9.

Как видно из данных таблицы 4.9, введение в полипропилен рисовой шелухи не обработанной высокосдвиговыми деформациями приводит к значительному увеличению полной свободной поверхностной энергии - с 28,6 мН/м для чистого полимера до 52,73 мН/м, что обусловлено ростом полярной составляющей СПЭ и свидетельствует о повышении поверхностной полярности композиционного материала вследствие

присутствия гидрофильных функциональных групп на поверхности растительного наполнителя.

Таблица 4.9 – Поверхностные энергетические характеристики

Образец	Полярная составляющая СПЭ, мН/м	Дисперсионная составляющая СПЭ, мН/м	Полная СПЭ, мН/м
ПП	1,5	27,1	28,6
ПП/РШ без ВСД	27	25,73	52,73
ПП/РШ + ВСД	17,18	17,07	34,25
ПП/РШ + ВСД Ронозим VP	8,52	16,23	24,75
ПП/РШ + ВСД Allzyme Vegpro	7,9	15,4	23,3

Анализ поверхностных энергетических характеристик (таблица 4.9) подтверждает эффективность ферментативной модификации рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации. Показано, что обработка наполнителя приводит к снижению его поверхностной активности, что выражается в уменьшении значений полной свободной поверхностной энергии (СПЭ) композитов относительно необработанного образца (ПП/РШ без ВСД).

Введение ферментных препаратов способствует более существенному снижению полярной составляющей СПЭ, что указывает на уменьшение гидрофильности поверхности рисовой шелухи и улучшение термодинамического сродства к гидрофобной полипропиленовой матрице. Установленная корреляция между снижением полной СПЭ и улучшением физико-механических свойств композитов позволяет рассматривать этот параметр как критерий эффективности модификации. Наибольшее снижение поверхностной энергии зафиксировано для композиции с ферментным препаратом Allzyme Vegpro (23,3 мН/м), что коррелирует с достижением максимальных физико-механических показателей.

4.2.4. Химический анализ до и после ферментативной модификации

Результаты химического анализа образцов ПП, и композитов ПП/РШ до и после ферментативной модификации представлены в виде массовых долей элементов, пересчитанных в эквиваленты соответствующих оксидов (таблица 4.10). Сопоставление оксидного состава позволяет оценить влияние ферментативной обработки на минеральную составляющую наполнителя.

Анализ данных таблицы показывает, что в условиях высокосдвиговой деформации наблюдается умеренное снижение массовой доли SiO_2 по сравнению с образцом без обработки. При ферментативной модификации фиксируется дальнейшее незначительное уменьшение содержания диоксида кремния. Данный эффект не связан с химическим растворением кремнезема ферментными препаратами, а обусловлен механическим нарушением и частичным отслаиванием кремнеземсодержащего эпидермального слоя рисовой шелухи в процессе интенсивного сдвигового воздействия, а также возможным удалением тонкодисперсной фазы при последующей обработке.

Таблица 4.10 – Химический анализ образцов ПП и композитов ПП/РШ до и после ферментативной модификации, %

Образец	K_2O , мас.%	SiO_2 , мас.%	MgO , мас.%
ПП	0,02	0,05	0,01
ПП/РШ без ВСД	0,12	14,90	0,10
ПП/РШ + ВСД	0,11	13,40	0,10
ПП/РШ + ВСД (Ronozyme® VP)	0,13	13,21	0,11
ПП/РШ + ВСД (Allzyme® Vegpro)	0,14	12,94	0,11

Изменения массовых долей K_2O и MgO носят преимущественно относительный характер и связаны с перераспределением минеральных компонентов при изменении базы пересчета вследствие частичного удаления поверхностного кремнезема. Существенной перестройки минерального каркаса наполнителя при ферментативной обработке не происходит.

Таким образом, результаты элементного анализа подтверждают, что ферментативная модификация в условиях высокосдвиговой деформации носит преимущественно селективный характер и направлена главным

образом на органические компоненты лигноцеллюлозной структуры, сопровождаясь механическим раскрытием кремнеземсодержащего поверхностного слоя и повышением доступности субстрата для биокаталитического воздействия.

4.2.5. Оптическая микроскопия композитов до и после ферментативной модификации

Для визуальной оценки характера взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей композитов ПП/РШ до и после ферментной модификации, а также для подтверждения результатов механических испытаний, был проведен анализ поверхности скола образцов методом оптической микроскопии (рисунок 4.6).

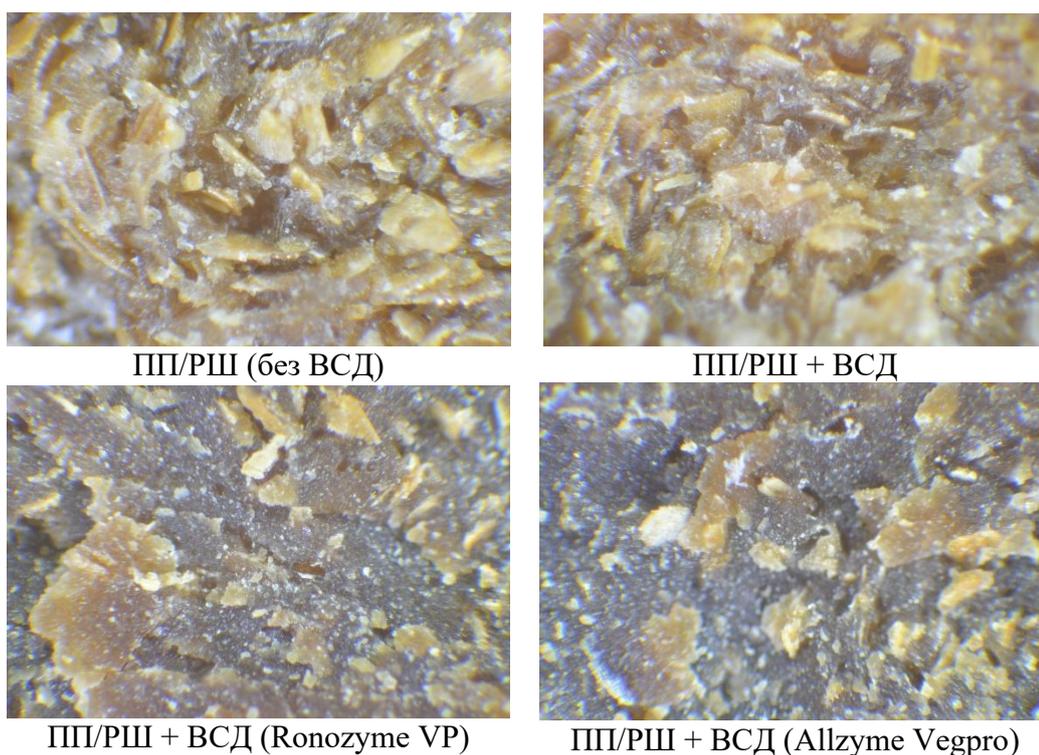


Рисунок 4.6 – Поверхность скола композитов ПП/РШ до и после ферментативной модификации (оптический микроскоп JENAVAL, ZEISS, Германия, увеличение $\times 500$)

Как видно из рисунка 4.6, в образце ПП/РШ без обработки наблюдаются участки вырыва частиц наполнителя из полимерной матрицы, а также наличие межфазных зазоров, что свидетельствует о недостаточном

адгезионном взаимодействии между компонентами системы. Поверхность скола характеризуется относительно гладкими участками и отдельными крупными агломератами наполнителя.

После обработки в условиях высокосдвиговой деформации (ПП/РШ + ВСД) отмечается более равномерное распределение частиц и уменьшение размеров агломератов, что указывает на повышение степени диспергирования наполнителя. Однако отдельные признаки межфазного отслаивания сохраняются. В образцах, подвергнутых ферментативной модификации, поверхность скола становится менее шероховатой и наблюдается уменьшение межфазных зазоров. Частицы наполнителя в большей степени покрыты полимерной матрицей, что свидетельствует об улучшении межфазной адгезии.

Полученные микроструктурные данные согласуются с результатами механических испытаний и подтверждают, что ферментативная модификация в условиях высокосдвиговой деформации способствует улучшению взаимодействия в системе полипропилен/рисовая шелуха.

4.3. Щелочная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации

В работе реализовано комбинированное химико-механическое воздействие, направленное на частичное удаление аморфных гидрофильных компонентов лигноцеллюлозной структуры и изменение состояния поверхностного слоя частиц наполнителя.

Модификация проводилась в два последовательных этапа. На первом этапе осуществляли щелочную обработку рисовой шелухи водным раствором NaOH (2-10 мас.%) при температуре, близкой к температуре кипения (95-100 °C). Повышенная температура обеспечивала ускорение щелочного гидролиза ацетильных и эфирных связей гемицеллюлоз, частичное разрушение лигнин-углеводных связей и переход растворимых фрагментов в жидкую фазу. После обработки проводили промывку до

нейтрального pH для удаления растворенных продуктов реакции и остаточной щелочи. На втором этапе предварительно обработанный наполнитель подвергался смешению в условиях высокосдвиговой деформации (раздел 4.1).

4.3.1. Влияние щелочной модификации рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации на физико-механические свойства

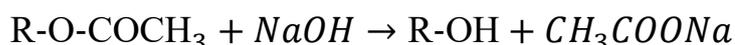
Для оценки эффективности комбинированной щелочной и механической обработки были исследованы физико-механические свойства композитов ПП/РШ. Рецепт композиции с РШ модифицируемой различными условиями щелочной обработки представлен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Рецепт композиции с РШ модифицируемой с различными условиями щелочной обработки

№	Ингредиенты, мас.%			Условия обработки РШ
	ПП	РШ	Ирганокс 1010	
1	49,9	50	0,1	ВСД
2	49,9	50	0,1	ВСД + 2 мас.% щелочи
3	49,9	50	0,1	ВСД + 4 мас.% щелочи
4	49,9	50	0,1	ВСД + 6 мас.% щелочи
5	49,9	50	0,1	ВСД + 8 мас.% щелочи
6	49,9	50	0,1	ВСД + 10 мас.% щелочи

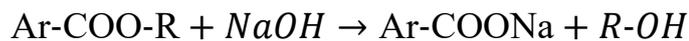
Примечание: Концентрация щелочи указана в водном растворе. Обработка ВСД проводилась по методике п. 4.1.

Щелочная обработка растительного наполнителя приводит к химической перестройке компонентов лигноцеллюлозной структуры, протекающей преимущественно по реакциям щелочного гидролиза и омыления сложноэфирных связей. В первую очередь происходит деацетилирование и растворение гемицеллюлоз:

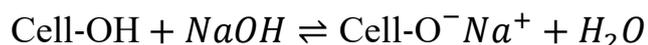


а также гидролиз уронатных и других сложноэфирных связей гемицеллюлоз, сопровождающийся переходом растворимых фрагментов в жидкую фазу. Одновременно протекает частичная делигнификация, связанная с

разрушением сложноэфирных связей лигнин-углеводного комплекса:



что приводит к разрушению матричной фазы клеточной стенки и снижению ее жесткости. Целлюлоза при действии щелочи не растворяется, однако подвергается набуханию и мерсеризации, сопровождающейся увеличением межфибриллярного расстояния и ростом доступности гидроксильных групп:



В присутствии кремнезема ослабляются органо-минеральные связи лигнин-SiO₂, вследствие чего минеральный слой теряет структурную связность и становится подверженным механическому разрушению в условиях высокосдвиговой деформации.

В результате щелочной обработки уменьшается содержание аморфных гидрофильных компонентов, увеличивается шероховатость и возрастает доступность целлюлозных микрофибрилл, что создает предпосылки для усиления межфазного взаимодействия с полипропиленовой матрицей.

Обработанная щелочью и промытая до нейтрального pH рисовая шелуха высушивалась до постоянной массы. Поверхность полученной модифицированной РШ была исследована методом оптической микроскопии. Как видно на рисунке 4.7, с увеличением концентрации щелочи, используемой при обработке, на поверхности РШ наблюдается развитие рельефа, выражающееся в увеличении количества и глубины борозд и углублений.

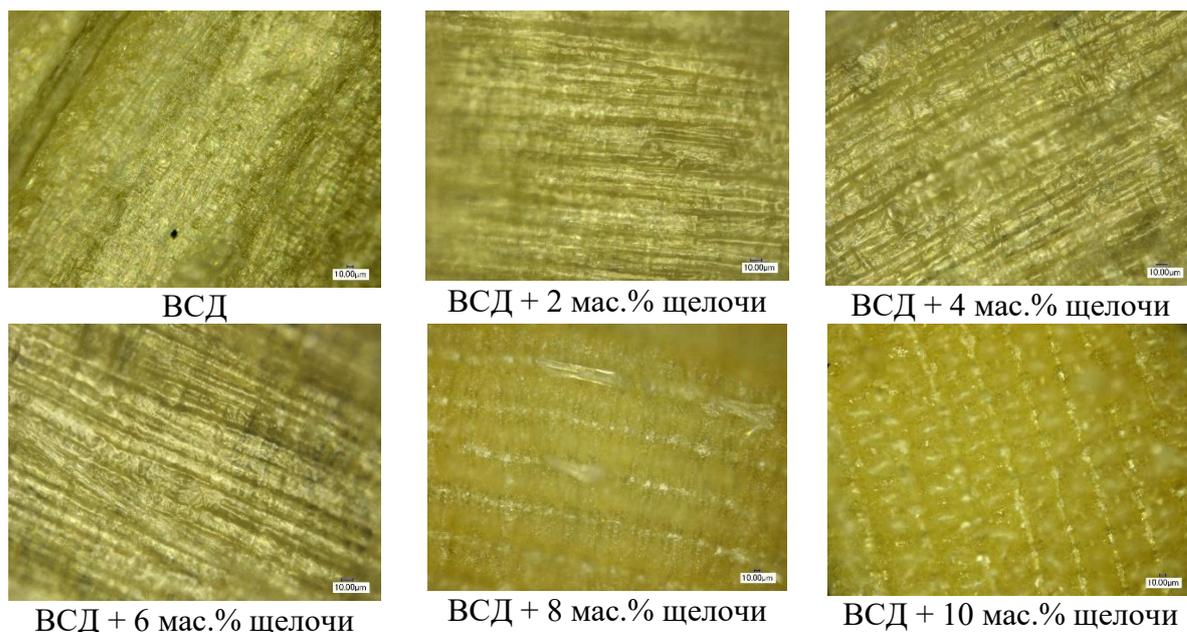


Рисунок 4.7 – Поверхность частиц РШ до и после щелочной обработки (оптический микроскоп JENAVAL, ZEISS, Германия, увеличение $\times 500$)

Далее исследовали физико-механические свойства полимерного композита на основе полипропилена и модифицированной РШ в условиях ВСД. Композиты готовились путем смешения компонентов по методике, описанной в пункте 3.2 и 3.3. Из полученных гранулятов методом литья под давлением изготавливали стандартные образцы для механических испытаний. Результаты испытаний представлены в таблице 4.11.

Как видно из данных таблицы 4.12 предел прочности при растяжении, прочность при изгибе и модуль упругости при изгибе достигают своих максимальных значений при концентрации NaOH 6 мас.%. Последующее увеличение концентрации щелочи до 8-10 % приводит к снижению данных показателей. Концентрация 6 мас.% обеспечивает максимальное удаление гидрофильных компонентов и обнажение активной целлюлозной структуры без существенного повреждения самих фибрилл. Аналогично для показателей ударной вязкости как при $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается рост с максимумом при обработке рисовой шелухи 6 % NaOH. Улучшенное сцепление матрицы с модифицированным наполнителем способствует рассеянию энергии удара препятствуя хрупкому разрушению.

Таблица 4.12 – Физико-механические свойства полимерного композита на основе полипропилена и модифицированной РШ в условиях ВСД

Показатель, ед, изм,		ПП/РШ + ВСД	Концентрация щелочи при обработке, мас. %				
			2	4	6	8	10
Предел прочности при растяжении, МПа		16,6	19,2	19,5	20,7	20,2	19,8
Относительное удлинение при разрыве, %		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,3
Прочность при изгибе, МПа		35,1	36,3	37,9	39,8	39,1	38,5
Модуль упругости при изгибе, МПа		3031	3030	3039	3050	3062	3084
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	+23 °С	11,3	11,8	12,7	13,6	13,2	12,9
	-40 °С	7,2	7,6	8,3	9,1	8,7	8,4
Твердость, усл. ед.		78	79	81	83	83	83
Плотность материала, г/см ³		1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин		12,7	12,5	12,0	11,3	11,3	11,2

Повышение твердости композита с ростом концентрации щелочи коррелирует с увеличением модуля упругости и подтверждает формирование более жесткого и стойкого к поверхностной деформации материала, что также является следствием улучшенной адгезии и более плотной упаковки структуры.

Таким образом, проведенный анализ доказывает эффективность комбинированной щелочно-механохимической обработки в условиях ВСД для модификации РШ при концентрации 6 % NaOH. Обработка в данном режиме обеспечивает улучшение физико-механических свойств композита за счет синергетического эффекта: химическое удаление гидрофильных барьерных слоев и последующая механоактивация приводят к формированию активной поверхности наполнителя, способной к образованию прочной межфазной границы с неполярной матрицей полипропилена.

4.3.2. Определение свободной поверхностной энергии до и после щелочной обработки

Свободная поверхностная энергия композитов ПП/РШ до и после щелочной обработки определялась методом краевого угла смачивания с разложением на полярную и дисперсионную составляющие. Результаты расчета представлены в таблице 4.13.

Как видно из таблицы 4.13, для чистого полипропилена характерны низкие значения свободной поверхностной энергии при практически полном отсутствии полярной составляющей и преобладании дисперсионной компоненты, что обуславливает его слабую адгезию к гидрофильным лигноцеллюлозным наполнителям.

Таблица 4.13 – Параметры свободной поверхностной энергии композитов ПП/РШ до и после щелочной обработки

Образец	Полярная составляющая СПЭ, мН/м	Дисперсионная составляющая СПЭ, мН/м	Полная СПЭ, мН/м
ПП	1,5	27,1	28,6
ПП/РШ + ВСД (контроль)	27,0	25,7	52,7
ПП/РШ + ВСД 2 мас.% NaOH	20,2	23,3	43,5
ПП/РШ + ВСД 4 мас.% NaOH	8,7	20,2	29,0
ПП/РШ + ВСД 6 мас.% NaOH	8,5	19,0	27,5
ПП/РШ + ВСД 8 мас.% NaOH	7,6	18,8	26,4
ПП/РШ + ВСД 10 мас.% NaOH	7,4	18,8	26,2

Контрольный образец ПП/РШ после обработки в условиях высокосдвиговой деформации характеризуется значительно более высокой свободной поверхностной энергией, равной 52,73 мН/м, что связано с существенным вкладом полярной составляющей (27,0 мН/м) и формированием выраженного энергетического несоответствия на границе раздела фаз полипропилен/рисовая шелуха.

При концентрации NaOH 4 мас.% полярная составляющая уменьшается более чем в три раза (до 8,78 мН/м), а полная свободная поверхностная энергия снижается до ~29,0 мН/м, приближаясь к значениям

чистого полипропилена. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи до 6-10 мас.% не сопровождается существенным изменением полной СПЭ, значения которой стабилизируются в диапазоне 26,2-27,6 мН/м, что свидетельствует о достижении предельной степени химической модификации поверхности наполнителя.

Дисперсионная составляющая во всем исследованном диапазоне концентраций изменяется незначительно, что указывает на сохранение углеводородной природы поверхностного слоя. Наибольший эффект достигается при концентрации NaOH 4-6 мас.%.

4.3.3. Химический анализ до и после щелочной обработки

Результаты химического анализа рисовой шелухи, подвергнутой щелочной модификации в условиях высокосдвиговой деформации, представлены в виде массовых долей элементов, пересчитанных в эквиваленты соответствующих оксидов (таблица 4.14). Анализ изменения оксидного состава позволяет оценить влияние концентрации щелочного агента на минеральную составляющую наполнителя и характер перераспределения элементов в поверхностном слое.

Таблица 4.14 – Химический анализ композитов ПП/РШ до и после щелочной обработки

Образец	K ₂ O, мас.%	SiO ₂ , мас.%	MgO, мас.%
ПП/РШ + ВСД (контроль)	0,11	14,95	0,10
ПП/РШ + ВСД 2 мас.% NaOH	0,93	9,78	0,16
ПП/РШ + ВСД 4 мас.% NaOH	1,10	3,13	0,16
ПП/РШ + ВСД 6 мас.% NaOH	1,25	1,41	0,16
ПП/РШ + ВСД 8 мас.% NaOH и	1,38	1,27	0,18
ПП/РШ + ВСД 10 мас.% NaOH	1,43	1,15	0,24

Установлено, что щелочная обработка приводит к существенному снижению содержания диоксида кремния. В исходном образце содержание

SiO₂ составляет 14,95 %, тогда как при увеличении концентрации щелочи до 2 % данный показатель снижается до 9,78 %, при 4 % – до 3,13 %, а при 6 % – до 1,41 %. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи до 8-10 % не сопровождается значительным снижением содержания SiO₂, что свидетельствует о достижении предельной степени десиликации поверхности наполнителя.

Резкое уменьшение доли диоксида кремния в диапазоне концентраций 4-6 мас.% NaOH указывает на разрушение и удаление кремнеземных и лигнин-кремнеземных комплексов, характерных для структуры исходной рисовой шелухи. Наличие плато при концентрациях выше 6 % позволяет рассматривать данный диапазон как оптимальный с точки зрения модификации.

Одновременно с уменьшением содержания SiO₂ наблюдается рост массовых долей оксидов калия и магния. Так, содержание K₂O возрастает с 0,11 % в контрольном образце до 1,25-1,43 % при концентрации щелочи 6-10 %, а содержание MgO увеличивается с 0,10 % до 0,16-0,24 %. Данный эффект носит преимущественно относительный характер и обусловлен перераспределением минеральных компонентов после селективного удаления кремнезема, а также изменением базы пересчета массовых долей элементов.

Рост относительного содержания K₂O и MgO не свидетельствует о введении дополнительных минеральных компонентов, а отражает высвобождение и перераспределение элементов, ранее связанных в органо-минеральных комплексах структуры рисовой шелухи.

Таким образом, результаты элементного анализа подтверждают, что щелочная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации приводит к селективному снижению содержания кремнезема. Полученные данные согласуются с результатами физико-механических испытаний композитов и объясняют наблюдаемое повышение ударной

вязкости и прочности за счет уменьшения доли жестких кремнеземных включений и улучшения межфазного взаимодействия в системе ПП/РШ.

4.4. Выводы по главе 4

Проведенные исследования подтвердили эффективность модификации рисовой шелухи в условиях ВСД для целенаправленного улучшения свойств композитов ПП/РШ. Результаты подтверждены статистической обработкой экспериментальных данных (95 % доверительный интервал). Установлено, что ферментативная обработка препаратом Allzyme Vegpro в условиях ВСД и щелочная обработка NaOH с последующей ВСД приводят к расщеплению гидрофильных аморфных компонентов. Сравнительный анализ физико-механических свойств (таблица 4.15) позволил выявить наиболее эффективные параметры модификации.

Таблица 4.15 – Физико-механические свойства композитов на основе полипропилена с модифицированной рисовой шелухой

Показатель, ед. изм	ПП (контроль)	ПП/РШ без ВСД	ПП/РШ + ВСД	ПП/РШ + ВСД + 0,1% Allzyme Vegpro	ПП/РШ + ВСД + 6% NaOH	
Предел прочности при растяжении, МПа	33,1	15,7	16,6	20,5	20,7	
Относительное удлинение при разрыве, %	13,2	2,3	2,4	2,4	2,4	
Прочность при изгибе, МПа	47,4	33,7	35,1	38,8	39,8	
Модуль упругости при изгибе, ГПа	1380	2970	3031	3030	3050	
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	При 23 °С	111,8	10,6	11,3	11,5	13,6
	При -40 °С	17,3	6,6	7,2	8	9,1
Твердость, усл. ед.	63	75	78	84	83	
Плотность материала, г/см ³	0,91	1,14	1,14	1,15	1,15	
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	49,2	13,4	12,7	12,7	11,3	

Для ферментативного метода установлено, что оптимальной является дозировка ферментного препарата 0,1 мас.%, обеспечивающая заметное повышение прочностных и ударных характеристик композитов. В то же время наибольшее комплексное улучшение свойств – предела прочности при растяжении, модуля упругости при изгибе, а также ударной вязкости при 23 °С и при отрицательной температуре (-40 °С) – достигается при комбинированной обработке наполнителя 6 мас.% раствором NaOH с последующей механоактивацией в условиях высокосдвиговой деформации.

Показано, что щелочно-механическая модификация обеспечивает максимальные значения ряда физико-механических показателей, тогда как ферментативная обработка препаратом Allzyme Vegpro демонстрирует сопоставимую эффективность. При этом ферментативный метод характеризуется более высокой селективностью воздействия на компоненты растительного сырья и экологической безопасностью, поскольку не требует применения агрессивных реагентов и последующей нейтрализации сточных вод.

Дополнительным фактором выбора ферментативного метода являются его технологические преимущества: отсутствует необходимость стадий промывки и сушки наполнителя перед компаундированием, что упрощает технологическую схему и снижает энергозатраты. Кроме того, модификация может осуществляться непосредственно в смесительном оборудовании в одну стадию, что представляет практический интерес для промышленной переработки. Таким образом, в качестве базового способа модификации была выбрана ферментативная обработка рисовой шелухи препаратом Allzyme Vegpro в дозировке 0,1 мас.% в условиях ВСД.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ФЕРМЕНТНЫМ ПРЕПАРАТОМ

Глава посвящена разработке рецептуры композиционного материала на основе ПП, наполненного 50 мас.% РШ, модифицированной ферментативным методом в условиях высокосдвиговой деформации (РШ_{ферм}). Целью исследования является создание композиционного материала с оптимальным комплексом технологических, физико-механических, реологических и эксплуатационных свойств, пригодного для переработки методами экструзии и литья под давлением.

На первом этапе обоснованы выбор и оптимальная дозировка совместителя, обеспечивающего повышение адгезионной прочности на межфазной границе между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильным лигноцеллюлозным наполнителем. На втором этапе исследовано влияние технологических добавок (смазок), направленных на оптимизацию реологических характеристик композиции и повышение стабильности процесса переработки. На третьем этапе выполнено технико-экономическое обоснование применения ферментативно модифицированной рисовой шелухи. Оценка проведена применительно к промышленному производству гранулированного композиционного материала ПП/РШ_{ферм} с последующей переработкой методами экструзии и литья под давлением.

5.1. Влияние совместителей на физико-механические свойства композитов

Для оценки эффективности влияния совместителей Fusabond P 353 и Bondygram 1101 на структуру и свойства композитов на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи были проведены физико-механические испытания и исследования поверхности наполнителя

методом оптической микроскопии. Состав композитов с различными совместителями представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Рецептура композитов ПП/РШ_{ферм} с различными совместителями

№	Дозировка компонентов, мас.%				
	ПП	РШ _{ферм}	Ирганокс 1010	Fusabond P 353	Bondyram 1101
1	49,4	50	0,1	-	-
2	48,9	50	0,1	1	-
3	47,9	50	0,1	2	-
4	46,9	50	0,1	3	-
5	44,0	50	0,1	5	-
6	48,9	50	0,1	-	1
7	47,9	50	0,1	-	2
8	46,9	50	0,1	-	3
9	44,0	50	0,1	-	5

Влияния типа и дозировки совместителей на физико-механические свойства полимерных композитов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Физико-механические характеристики композитов ПП/РШ_{ферм} с различными совместителями

Показатель, ед. изм,	ПП/ РШ _{ферм}	ПП/РШ _{ферм} + Fusabond P 353, дозировка, мас.%				ПП/РШ _{ферм} + Bondyram 1101, дозировка, мас.%				
		1	2	3	5	1	2	3	5	
Прочность при растяжении, МПа	20,5	24,1	24,9	25,3	25,4	25	26,2	29,4	27,9	
Относительное удлинение при разрыве, %	2,4	3,5	4,2	4,9	4,3	3,5	4,3	5	4,7	
Прочность при изгибе, МПа	38,8	44,4	49,1	54,9	57,1	46,6	55,6	60,1	61,4	
Модуль упругости при изгибе, МПа	3030	3070	3073	3078	3076	3140	3188	3238	3170	
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при +23 °С	11,5	13,1	13,5	14,4	14,3	12,2	13,4	14,5	14,8
	при -40 °С	8	8,5	8,8	9,2	9	8,9	9,3	10	9,8
Твердость по Шору D	84	83	84	85	85	84	85	86	86	
Плотность материала, г/см ³	1,14	1,14	1,14	1,15	1,15	1,14	1,15	1,15	1,15	
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	12,7	11,8	10,5	9,4	7,7	12,5	11,7	10,7	8	

Как видно из данных таблицы 5.2, во всем исследованном диапазоне дозировок совместитель Bondyram 1101 проявляет более высокую эффективность по сравнению с Fusabond P 353, что выражается в повышении прочностных и деформационных характеристик композитов ПП/РШ_{ферм}.

Для композиций с Bondyram 1101 характерен более выраженный рост предела прочности и модуля упругости при растяжении с увеличением дозировки совместителя, что указывает на улучшение адгезионного взаимодействия между полимерной матрицей и растительным наполнителем. Максимальные значения прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости достигаются при дозировке 3 мас.% Bondyram 1101, что свидетельствует о формировании оптимальной межфазной структуры композита.

Дальнейшее увеличение содержания совместителя до 5 мас.% не приводит к существенному улучшению механических свойств, что может быть связано с насыщением межфазной поверхности.

Анализ ударной вязкости по Шарпи показывает повышение стойкости композитов к ударным нагрузкам при использовании Bondyram 1101 по сравнению с Fusabond P 353, особенно при пониженной температуре (-40°C), что подтверждает более эффективное межфазное взаимодействие в системе ПП/РШ_{ферм}. При этом плотность материалов изменяется незначительно, а снижение показателя текучести расплава с ростом дозировки совместителей указывает на увеличение эффективной вязкости расплава.

Для визуальной оценки характера взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей, а также для подтверждения результатов механических испытаний, был проведен анализ поверхности скола образцов методом оптической микроскопии (рисунок 5.1).

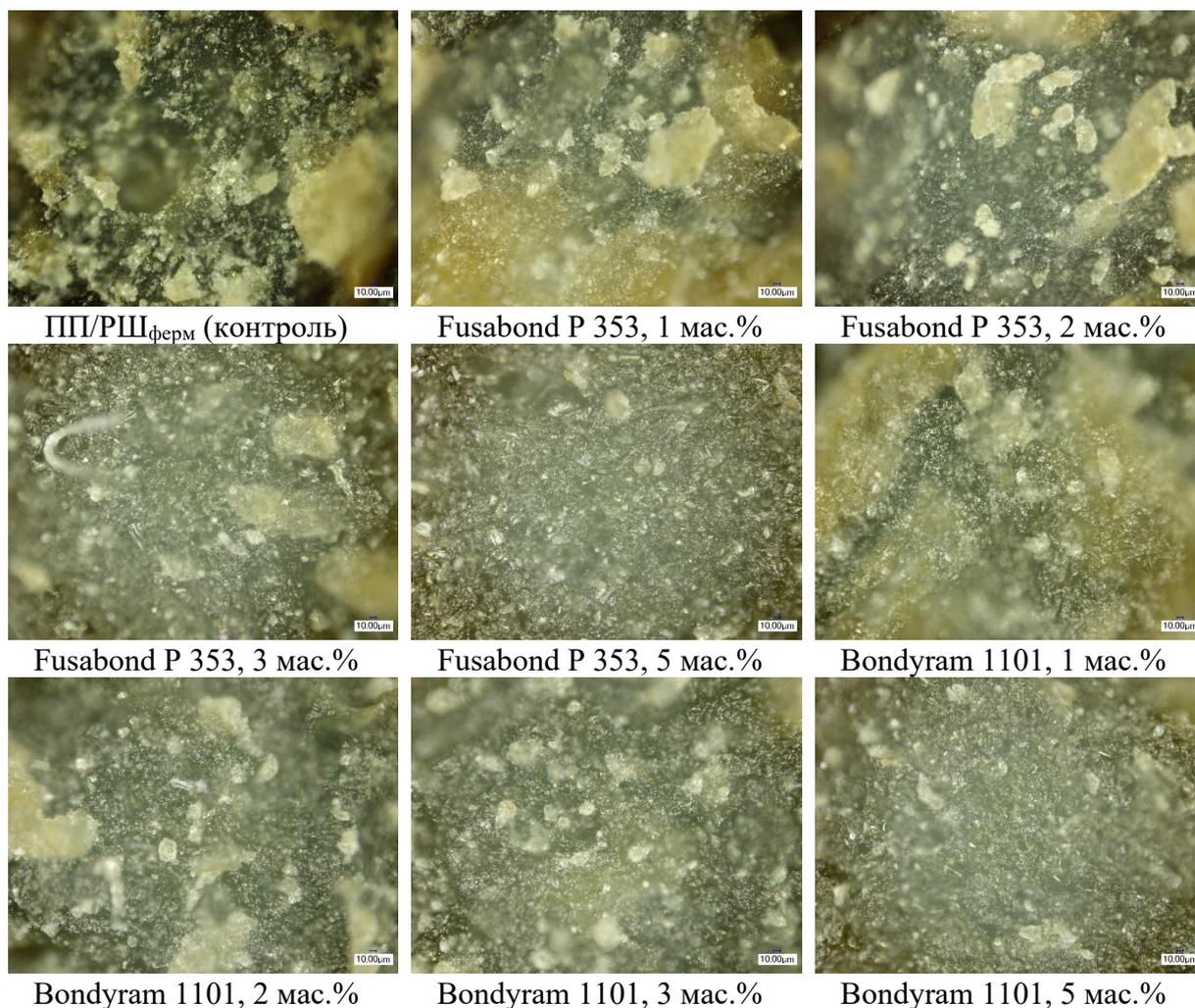


Рисунок 5.1 – Микрофотографии поверхности скола композитов ПП/РШ_{ферм} (оптический микроскоп JENAVAL, ZEISS, Германия, увеличение $\times 500$)

Как видно из рисунка 5.1, с увеличением дозировки совместителей Fusabond P 353 и Bondyram 1101 наблюдается формирование более однородной поверхности скола. При этом для композитов, содержащих Bondyram 1101, эффект структурной однородности проявляется при меньших концентрациях совместителя по сравнению с Fusabond P 353, что указывает на более эффективное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей.

Проведенный структурный анализ подтверждает, что введение совместителей Fusabond P 353 и Bondyram 1101 способствует улучшению адгезии на границе раздела фаз ПП/РШ, модифицированная ферментативным методом (ПП/РШ_{ферм}). Уменьшение количества

структурных дефектов на поверхности скола является морфологическим подтверждением эффективности действия указанных добавок, что коррелирует с повышением физико-механических характеристик композиционных материалов.

Эффективность малеинезированного полипропилена как совместителя в композициях с лигноцеллюлозным наполнителем определяется состоянием поверхности и доступностью функциональных групп рисовой шелухи. Структурные особенности РШ могут ограничивать взаимодействие гидроксильных групп с ангидридными фрагментами малеинезированного полипропилена. В связи с этим оценка влияния ферментативной модификации на межфазное взаимодействие в системе «ПП/РШ + малеинезированный полипропилен» необходима для обоснования механизма упрочнения и повышения эксплуатационных свойств композитов.

Для оценки влияния ферментативной модификации проведены сравнительные физико-механические испытания композитов ПП/РШ без обработки и ПП/РШ_{ферм} с применением совместителя Bondyram 1101 в различных дозировках, выбранного по результатам предварительного анализа как наиболее эффективного. Дозировки компонентов соответствуют данным таблицы 5.1. Результаты испытаний представлены в таблице 5.3.

Анализ полученных данных показал, что ферментативная модификация рисовой шелухи в сочетании с малеинезированным полипропиленом обеспечивает формирование более эффективного межфазного взаимодействия в системе «матрица – наполнитель» по сравнению с композитами на основе немодифицированной РШ, что выражается в повышении упругопрочностных характеристик и ударной вязкости.

Таблица 5.3 – Физико-механические характеристики композитов ПП/РШ без обработки и ПП/РШ_{ферм} с применением совместителя Bondyram 1101

Показатель, ед. изм,	ПП/РШ без обработки	ПП/РШ (не обработанный) + Bondyram 1101, мас.%				ПП/РШ _{ферм} ^м	ПП/РШ _{ферм} + Bondyram 1101, мас.%				
		1	2	3	5		1	2	3	5	
Прочность при растяжении, МПа	15,7	20,2	22,9	24,4	23,9	20,5	25	26,2	29,4	27,9	
Относительное удлинение при разрыве, %	2,3	3,1	3,5	3,9	3,6	2,4	3,5	4,3	5	4,7	
Прочность при изгибе, МПа	33,7	38,4	39,1	44,2	45,3	38,8	46,6	55,6	60,1	61,4	
Модуль упругости при изгибе, МПа	2970	3040	3054	3060	3066	3030	3140	3188	3238	3170	
Уд. вязк. по Шарпи, кДж/м ²	при +23 °С	10,6	12,2	12,7	13,4	13,3	11,5	12,2	13,4	14,5	14,8
	при -40 °С	6,6	7,1	7,6	7,9	8,1	8	8,9	9,3	10	9,8
Твердость по Шору D	75	79	80	80	81	84	84	85	86	86	
Плотность материала, г/см ³	1,14	1,14	1,14	1,15	1,15	1,14	1,14	1,15	1,15	1,15	
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	13,4	10,5	10,1	9,2	8,2	12,7	12,5	11,7	10,7	8	

На основании комплекса физико-механических и морфологических исследований в качестве оптимального межфазного модификатора для дальнейших этапов разработки рецептуры выбран совместитель Bondyram 1101 в дозировке 3 мас.%.

5.2. Влияние технологических смазок на реологические, физико-механические и эксплуатационные свойства

Для оптимизации процессов переработки композитов ПП/РШ_{ферм}, модифицированных совместителем Bondyram 1101, были исследованы технологические смазки различной природы. В качестве критерия эффективности смазок рассматривали степень снижения крутящего момента при смешении компонентов, уменьшение эффективной вязкости расплава композиций при сохранении или незначительном уменьшении физико-

механических характеристик. На первом этапе проводили сравнительную оценку эффективности четырех смазок при фиксированной дозировке 0,5 мас. %: Struktol RP11, Eхad 19В, Eхad 6В и стеариновой кислоты. Рецептуры композитов с использованием различных смазок представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Рецептура композитов ПП/РШ_{ферм} совместно с совместителем Bondyram 1101 и различными технологическими смазками

Компонент	Состав композиции, мас. %				
	ПП/РШ _{ферм} + Bondyram	Struktol RP11	Eхad 19В	Eхad 6В	Стеариновая кислота
ПП	46,9	46,4	46,4	46,4	46,4
РШ _{ферм}	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Ирганокс 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Bondyram 1101	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Struktol RP11	-	0,5	-	-	-
Eхad 19В,	-	-	0,5	-	-
Eхad 6В	-	-	-	0,5	-
Стеариновая кислота	-	-	-	-	0,5

С целью оценки влияния смазочных добавок на технологические характеристики композитов был проведен анализ изменения крутящего момента при смешении (рисунок 5.2).

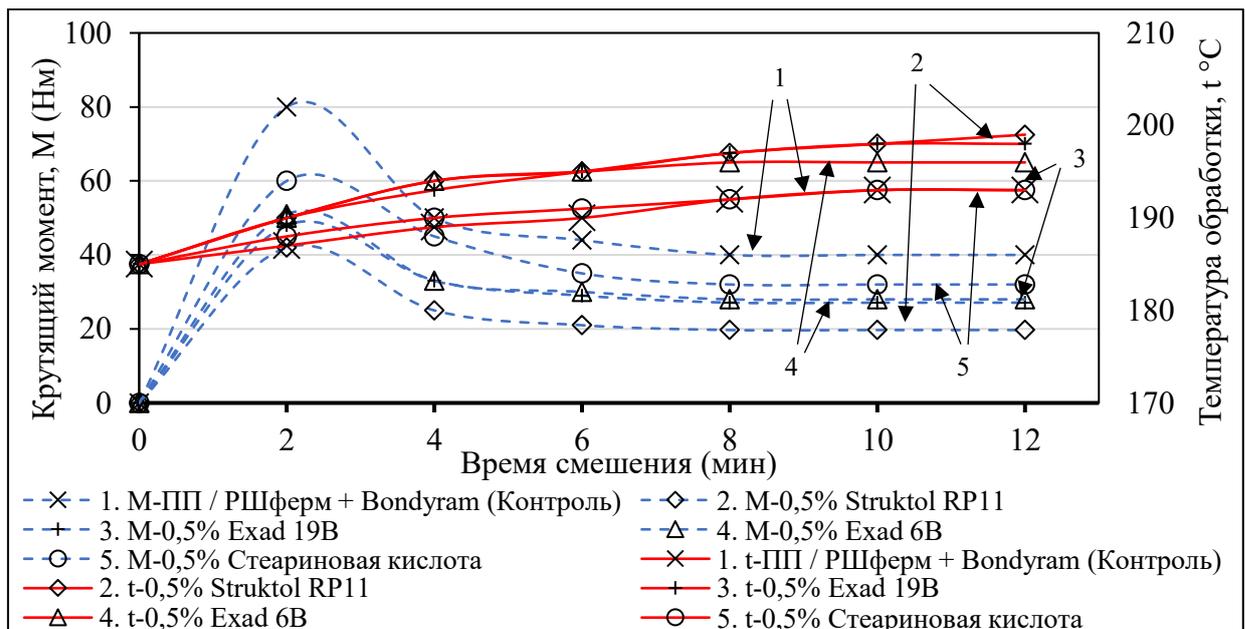


Рисунок 5.2 – Кинетика процесса смешения композитов ПП/РШ_{ферм} совместно с совместителем Bondyram 1101 и различными технологическими смазками

Из рисунка 5.2 видно: наибольшую эффективность демонстрирует образец со смазкой Struktol RP11, для которого наблюдается снижение крутящего момента на 50 % по сравнению с образцом без технологической смазки. Наименьшее влияние на крутящий момент при смешении композитов оказывает стеариновая кислота.

Для подтверждения технологических данных и получения реологических характеристик была исследована зависимость вязкости расплава от скорости сдвига для тех же композиций (рисунок 5.3).

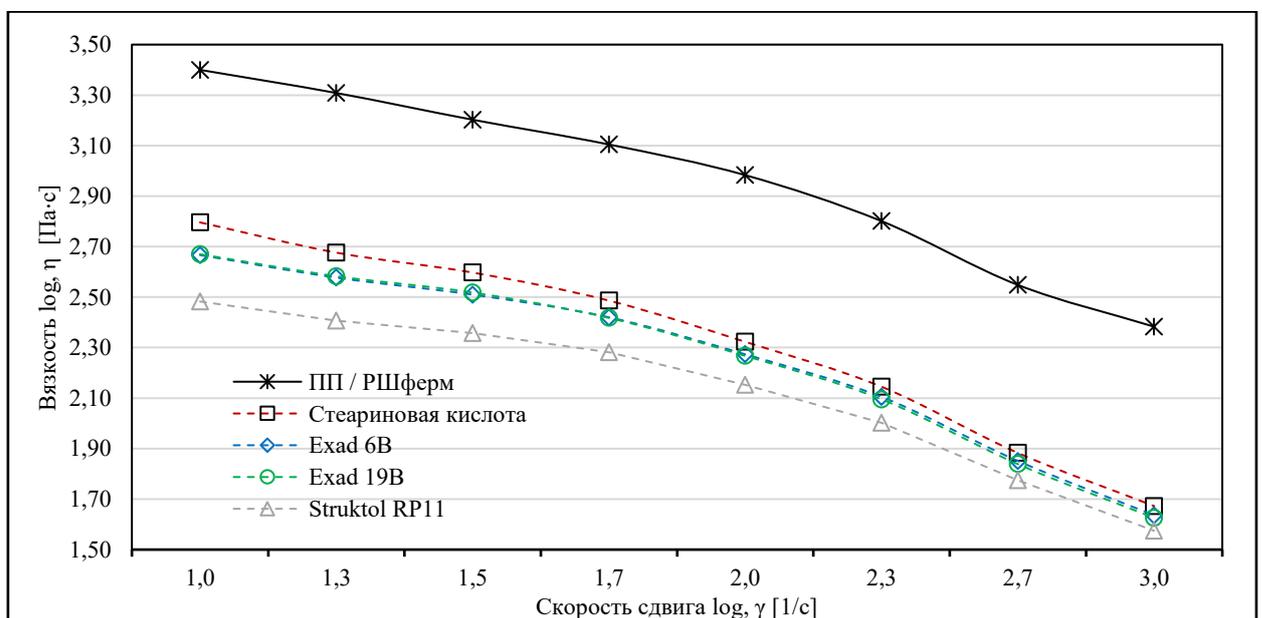


Рисунок 5.3 – Зависимость вязкости от скорости сдвига композита ПП/РШ_{ферм} с совместителем при добавлении 0,5 мас.% различных технологических смазок при температуре 190 °С

Полученные реологические кривые коррелируют с данными по крутящему моменту. Введение в композицию смазок существенно снижает эффективную вязкость во всем диапазоне скоростей по сравнению с контролем. В области скоростей сдвига, соответствующих режиму переработки (экструзия, литье), различие вязкости становится незначительным.

На втором этапе, для детального исследования были отобраны две смазки: Struktol RP11 как наиболее эффективная по критерию снижения

вязкости и крутящего момента и Eхad 6В как коммерчески доступный отечественный аналог. Изучалось влияние их дозировки в диапазоне 0,3-1,0 мас.% на технологические параметры смешения, реологию расплава и физико-механические свойства композитов. Рецептуры представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Рецептура композитов ПП/РШ_{ферм} с совместителем и различными сериями технологических смазок.

Компонент	ПП/РШ _{ферм} + Bondyram, мас.%	Серия со смазкой Struktol RP11, мас.%			Серия со смазкой Eхad 6В, мас.%		
		0,3	0,5	1,0	0,3	0,5	1,0
ПП	46,9	46,7	46,3	45,9	46,7	46,3	45,9
РШ _{ферм}	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Ирганокс 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Bondyram 1101	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Struktol RP11	-	0,3	0,5	1,0	-	-	-
Eхad 6В	-	-	-	-	0,3	0,5	1,0

С целью оценки влияния технологических смазок на технологические характеристики полимерных композитов был проведен анализ изменения крутящего момента при смешении (рисунок 5.4).

Из данных рисунка 5.4 видно, что для обеих исследуемых технологических добавок наблюдается снижение крутящего момента с увеличением их дозировки. Введение смазки Struktol RP11 обеспечивает максимальное снижение крутящего момента при смешении. При дозировке 0,5 мас.% крутящий момент снижается на 50,8 % относительно контроля. Дальнейшее увеличение дозировки до 1,0 мас.% дает незначительный эффект. Добавка Eхad 6В проявляет существенно меньшую эффективность. При дозировке 0,5 мас.% крутящий момент снижается на 30,0 % относительно контроля, а увеличение дозировки до 1,0 мас.% не приводит к значительному снижению.

Влияние дозировок технологических смазок на зависимость вязкости от скорости сдвига композиции представлены на рисунке 5.5.

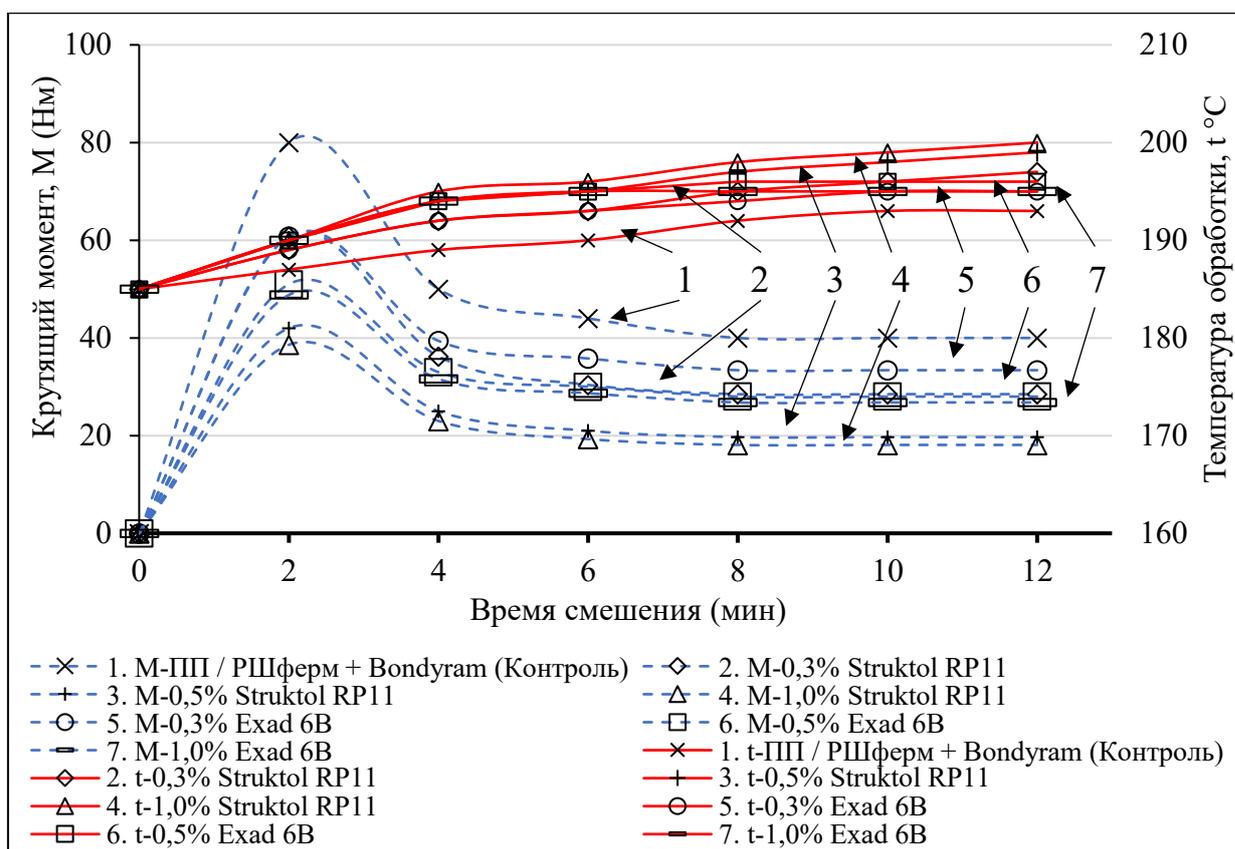


Рисунок 5.4 – Кинетика процесса смешения композитов ПП/РШ_{ферм} совместно с совместителем Bonduram 1101 и различными смазками.

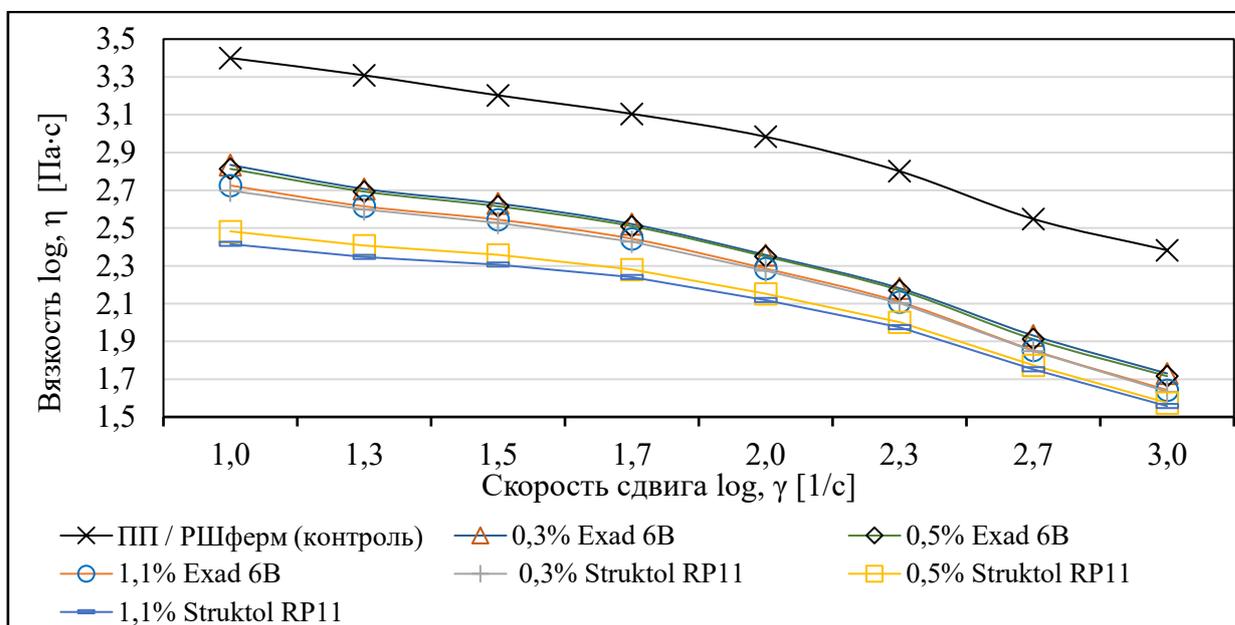


Рисунок 5.5 – Зависимость вязкости от скорости сдвига в для композитов ПП/РШ_{ферм} с совместителем, модифицированных смазками Struktol RP11 и Exad 6B в различных дозировках при 190 °С.

Из данных рисунка 5.5 следует, что для всех образцов наблюдается псевдопластическое течение, при котором вязкость расплава снижается с

ростом скорости сдвига. Видно, что введение смазки Struktol RP11 обеспечивает более значительное снижение вязкости расплава, чем Exad 6B.

Для визуальной оценки качества смешения наполнителя в полимерной матрице был проведен анализ поверхности скола образцов с помощью оптической микроскопии. Фотографии поверхностей представлены на рисунке 5.6.

Из данных рисунка 5.6 следует, что увеличение содержания смазывающих добавок приводит к уменьшению микронеровностей поверхности скола композитов. Наиболее отчетливо данный эффект проявляется в образцах, модифицированных добавкой Struktol RP11, что свидетельствует о более равномерном распределении наполнителя в полимерной матрице и улучшении условий межфазного взаимодействия.

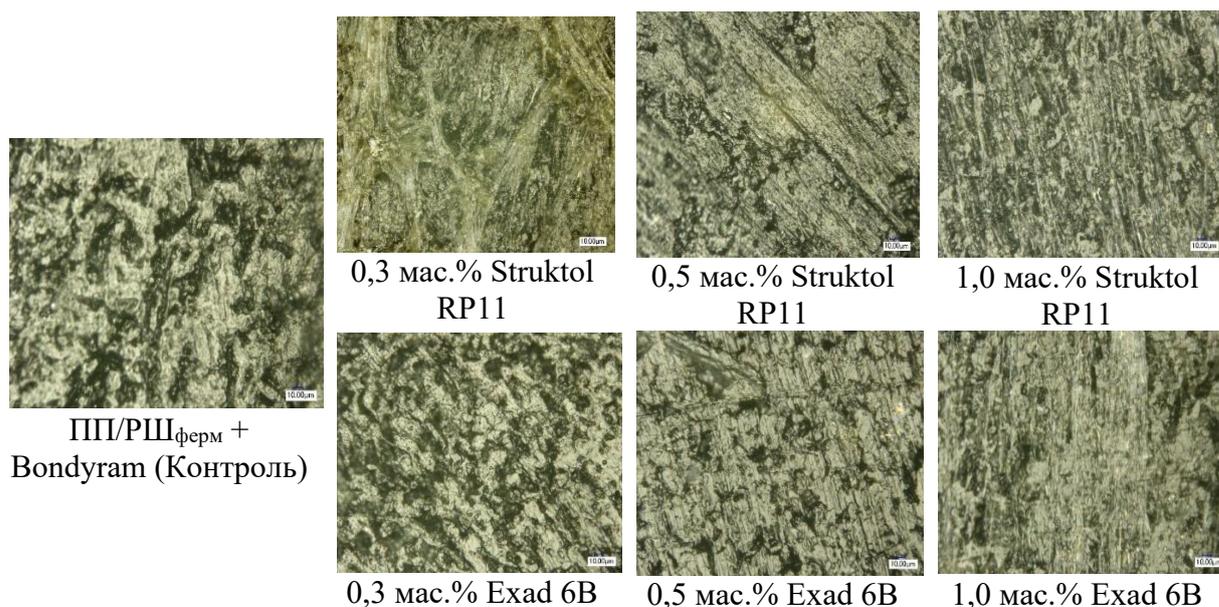


Рисунок 5.6 – Оптическая микроскопия поверхности скола образцов с технологическими смазками (оптический микроскоп JENAVAL, ZEISS, Германия, увеличение $\times 500$)

Влияние типа и дозировки смазок в композитах на основе ПП/РШ_{ферм} с совместителем Bondygam 1101 на физико-механические свойства представлены в таблице 5.6. В качестве контрольного образца используется композит ПП/РШ_{ферм} с выбранным совместителем Bondygam 1101 в дозировке 3 мас.% (ПП/РШ_{ферм} + Bondygam).

Таблица 5.6 – Влияние технологических смазок на физико-механические свойства композитов ПП/РШ_{ферм} с совместителем Bondyram 1101

Показатель, ед, изм,	ПП/РШ _{ферм} + Bondyram	Серия с Struktol RP11, мас.%			Серия с Exad 6B, мас.%		
		0,3	0,5	1,0	0,3	0,5	1,0
Прочность при растяжении, МПа	29,4	28,1	26,3	23,4	26,3	26,7	25,1
Относительное удлинение при разрыве, %	5,0	4,6	4,1	3,5	4,4	4,7	4,6
Прочность при изгибе, МПа	60,1	55,3	50,8	44,1	57,9	51,9	45,4
Модуль упругости при изгибе, МПа	3238	3076	3020	2818	3076	2920	2644
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при 23 °С	14,5	12,7	11,9	10,4	12,5	12,2
	при -40 °С	10,0	6,3	5,6	5,3	8,2	8
Твердость по Шору D	86	85	84	83	85	84	83
Плотность материала, г/см ³	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
ПТР, г/10 мин	10,7	21,8	25,9	27,1	14,8	18,4	20

Как видно из данных таблицы 5.6, ключевым технологическим эффектом введения смазок Struktol RP11 и Exad 6B является изменение показателя текучести расплава. Обе добавки проявляют пластифицирующий эффект, приводя к значительному увеличению ПТР. Наиболее эффективной является смазка Struktol RP11. Добавка Exad 6B также способствует увеличению текучести, однако ее эффект менее выражен. Однако улучшение ПТР сопровождается незначительным ухудшением прочностных и деформационных характеристик. Таким образом, результаты исследования показывают, что с увеличением ПТР происходит незначительное снижение прочностных и деформационных характеристик конечного материала. Это обусловлено ослаблением межфазной адгезии вследствие миграции смазок к границе раздела «полимер-наполнитель».

В качестве оптимального решения была выбрана технологическая добавка Struktol RP11 в количестве 0,3 мас.% При данной дозировке

достигается увеличение ПТР на 104 % при снижении прочности на растяжение на 4 % и ударной вязкости на 13 %.

5.3. Техничко-экономическое обоснование применения ферментативно модифицированной рисовой шелухи

Техничко-экономическая оценка выполнена для промышленного производства гранулированного композиционного материала ПП/РШ_{ферм} с последующей переработкой методами экструзии. Расчет выполнен в соответствии с общепринятыми принципами технико-экономического обоснования и калькуляции затрат в химической технологии [123]. В качестве промышленной реализации предусмотрен узел непрерывной ферментативной модификации с последующим компаундированием в двухшнековом экструдере. Для корректной оценки эффективности проведено сопоставление себестоимости ингредиентов композитов с обработкой и без обработки (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Себестоимость ингредиентов композитов ПП/РШ и ПП/РШ_{ферм}

№	Статья затрат	ПП/РШ (без обработки), руб/т	ПП/РШ _{ферм} (с ферментативной модификацией), руб/т
1	Полипропилен 452 кг × 150 руб/кг	67800	67800
2	Рисовая шелуха 500 кг × 10 руб/кг	2500	2500
3	Bondyram 1101 30 кг × 371 руб/кг	11130	11130
4	Struktol RP11 3 кг × 320 руб/кг	960	960
5	Allzyme Vegpro 1 кг × 1458 руб/кг	–	1 458
	ИТОГО ингредиенты	82390	83848

Как следует из данных таблицы 5.7, прирост стоимости ингредиентов составляет 1458 руб/т. и обусловлен включением в рецептуру ферментного препарата Allzyme Vegpro из расчета 1 кг на тонну продукта. Сравнительная

оценка технологических затрат при производстве композитов без обработки и с ферментативной модификацией приведена в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Сравнение технологических затрат производства композитов ПП/РШ и ПП/РШ_{ферм}

№	Статья затрат	ПП/РШ (без обработки), руб/т	ПП/РШ _{ферм} (с ферментативной модификацией), руб/т
1	Логистика (внутрицеховая, приемка/склад/подача, погрузчик)	900	900
2	Ферментная модификация	-	2 500
3	Сушка наполнителя (энергия + амортизация сушилки + обслуживание)	12 000	12 000
4	Дозирование добавок (гравиметрические дозаторы, калибровка, потери/уборка)	450	450
5	Компаундирование (1 двухшнековый экструдер: энергия + персонал + амортизация + ремонт)	11 300	11 300
6	Упаковка (мешки/биг-бэг, паллетирование, маркировка)	700	700
	ИТОГО технологические затраты	25 350	27 850

Подробная калькуляция затрат на ферментную модификацию приведена в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Калькуляция затрат на ферментную модификацию

№	Статья затрат	Норма расхода	Тариф	Расчет	Затраты, руб/т
1	Электроэнергия (реактор, насосы, контрольно-измерительные приборы)	20 кВт·ч/т	7 руб/кВт·ч	20×7	140
2	Тепло на подогрев (45–60 °С)	0,08 Гкал/т	2300 руб/Гкал	$0,08 \times 2300$	184
3	Вода технологическая	2,5 м ³ /т	60 руб/м ³	$2,5 \times 60$	150
	Итого энергоресурсы				450
4	Амортизация оборудования	–	–	$6000000 \div 7 \div 5000$	1700
5	Ремонт и ЗИП	–	–	$1750000 \div 5000$	350
	ИТОГО ферментная модификация				2500 руб/т

Как видно из таблиц 5.7-5.9, увеличение итоговой себестоимости композита ПП/РШ_{ферм} складывается из удорожания сырьевой базы

(1458 руб/т) и возрастания технологических затрат (2500 руб/т.). Суммарное увеличение себестоимости композиционного материала по сравнению с немодифицированным вариантом составляет 3958 руб/т. (на 3,67 %).

Для оценки практической применимости разработанного композиционного материала проведено сопоставление его физико-механических и эксплуатационных свойств с аналогичными материалами отечественных и зарубежных производителей (таблица 5.10).

Таблица 5.10 - Сравнительный анализ физико-механических характеристик разработанных композитов с аналогичными материалами отечественных и зарубежных производителей

Показатель, ед. изм	Savewood (Россия)	Doukas S.A. (Греция)	International Tensile & Business (Оман)	ПП/РШ (без обработки)*	ПП/РШ _{ферм} (с ферментной модификацией)**	
Прочность при растяжении, МПа	16,7	18,9	-	22,6	28,1	
Относительное удлинение при разрыве, %	-	-	-	3,1	4,6	
Прочность при изгибе, МПа	-	33,8	36,3	45,6	55,3	
Модуль упругости при изгибе, МПа	2260	2840	2420	2866	3076	
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	при 23 °С	7,74	5,3	-	6,1	12,7
	при -40 °С	-	-	-	4,3	6,3
Твердость, усл. ед.	-	-	-	83	85	
Плотность материала, г/см ³	-	-	1,19	1,14	1,15	
ПТР (190 °С, 5 кг), г/10 мин	-	-	-	17,8	21,8	

* ПП/РШ (без обработки) — композит ПП/РШ без модификации рисовой шелухи с оптимальной рецептурой (3 мас.% Bondyram 1101, 0,3 мас.% Struktol RP11);

** ПП/РШ_{ферм} (с ферментативной модификацией) — композит ПП/РШ_{ферм} с ферментной модификацией рисовой шелухи и оптимальной рецептурой (3 мас.% Bondyram 1101, 0,3 мас.% Struktol RP11).

Анализ результатов в таблице 5.10. показывает, что разработанный композиционный материал на основе полипропилена и ферментативно модифицированной рисовой шелухи характеризуется улучшенными физико-механическими показателями по сравнению с вариантом без обработки наполнителя.

Установлено увеличение прочности при растяжении на 24 %, прочности при изгибе на 21 %, ударной вязкости до 108 %, относительного удлинения на 48 % и показателя текучести расплава на 22 %. Значения модуля упругости при изгибе и плотности материала изменяются незначительно.

Сопоставление с промышленными древесно-полимерными композитами отечественного и зарубежного производства показывает, что разработанный материал превосходит представленные аналоги по прочности при изгибе и ударной вязкости и находится на сопоставимом уровне по прочности при растяжении и модулю упругости. Показатель текучести расплава (21,7 г/10 мин) соответствует требованиям переработки методами экструзии и литья под давлением.

Таким образом, внедрение ферментативной модификации рисовой шелухи позволяет получить композиционный материал с улучшенным комплексом свойств при умеренном росте себестоимости, не превышающем 6–7 %, что свидетельствует о целесообразности промышленной реализации разработанной технологии.

Вывод по главе 5

Проведенные исследования позволили разработать и оптимизировать рецептуру композиционного материала на основе полипропилена и ферментативно модифицированной рисовой шелухи, полученной в условиях высокосдвиговой деформации, пригодного для переработки методами экструзии и литьевого формования.

Установлено, что оптимальное содержание модифицированной рисовой шелухи составляет 50 мас.%. Рекомендуемый состав композита включает 3 мас.% совместителя Bondyram 1101, 0,3 мас.% технологической смазки Struktol RP11 и 1,5 мас.%. Разработанный материал соответствует требованиям ГОСТ Р 59555-2021 по эксплуатационным показателям, регламентируемым для материалов строительного назначения.

Сопоставление характеристик показало повышение прочности при растяжении на 24 %, прочности при изгибе на 21 %, ударной вязкости до 108 %, относительного удлинения на 48 % и показателя текучести расплава на 22 % при практически неизменных значениях модуля упругости и плотности. Разработанный композит превосходит промышленные древесно-полимерные материалы по прочности при изгибе и ударной вязкости и находится на сопоставимом уровне по прочности при растяжении и модулю упругости, что обеспечивает переработку стандартными методами формования и повышенную устойчивость изделий к эксплуатационным нагрузкам.

Установлено, что прирост эксплуатационных характеристик существенно превышает увеличение себестоимости, что подтверждает экономическую целесообразность применения ферментативно модифицированной рисовой шелухи в композитах на основе полипропилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан полимерный композиционный материал на основе полипропилена и модифицированной ферментным препаратом рисовой шелухи в условиях высокосдвиговых деформаций с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

1. Установлено влияние размера частиц и дозировки рисовой шелухи на формирование структуры и свойств композитов системы полипропилен/рисовая шелуха.

Показано, что уменьшение размера частиц наполнителя до <200 мкм при степени наполнения 50 мас.% обеспечивает формирование жесткого пространственного каркаса композита за счет более равномерного распределения дисперсной фазы и увеличения площади межфазного контакта. В результате модуль упругости при изгибе композитов возрастает на 115 %, а выбранная степень наполнения является технологически обоснованным компромиссом между прочностными характеристиками и перерабатываемостью материала.

2. Доказано, что обработка рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации является механофизическим фактором модификации растительного наполнителя. Показано, что высокосдвиговая деформация приводит к механическому разрушению органо-минерального поверхностного слоя рисовой шелухи, а также и к изменению их физического состояния, включая морфологию поверхности, степень диспергирования и характер межфазного взаимодействия с полимерной матрицей.

Установлено, что проведение высокосдвиговой обработки при оптимальном режиме (90 об/мин) обеспечивает увеличение прочности при изгибе, модуля упругости при изгибе и ударной вязкости композитов по сравнению с композитами, содержащими не обработанную высокосдвиговыми деформациями рисовую шелуху, что обусловлено усилением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер/наполнитель.

3. Показано, что ферментативная модификация рисовой шелухи в условиях контролируемой высокосдвиговой деформации приводит к повышению физико-механических характеристик композитов. Установлено, что применение ферментного препарата Allzyme Vegpro в сочетании с высокосдвиговой деформацией обеспечивает увеличение прочности при изгибе на 15,1 %, модуля упругости при изгибе на 13,6 %, а также ударной вязкости на 17,9 % при 23 °С и на 21,2 % при –40 °С по сравнению с композитами, содержащими немодифицированную рисовую шелуху.

4. Установлено, что щелочная модификация рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации сопровождается увеличением физико-механических характеристик композитов. При оптимальной концентрации щелочи (NaOH 6 %) прочность при изгибе возрастает на 18,1 %, модуль упругости при изгибе – на 17,5 %, а ударная вязкость при –40 °С – на 37,9 % по сравнению с композитами, содержащими немодифицированную рисовую шелуху. Улучшение свойств связано с частичным удалением аморфных компонентов поверхностного слоя и изменением морфологии поверхности наполнителя, что способствует повышению эффективности межфазного взаимодействия с полипропиленовой матрицей.

5. Разработана и экспериментально обоснована итоговая рецептура композиционного материала на основе полипропилена с модифицированной рисовой шелухой.

Установлено, что композиция на основе полипропилена, содержащая 50 мас.% ферментативно модифицированной рисовой шелухи, совместитель Bondyram 1101 (3,0 мас.%), смазку Struktol RP11 (0,3 мас.%), характеризуется следующим комплексом свойств: прочность при растяжении – 28,1 МПа, относительное удлинение при разрыве – 4,6 %, прочность при изгибе – 55,3 МПа, модуль упругости при изгибе – 3076 МПа, ударная вязкость по Шарпи – 12,7 кДж/м² при 23 °С и 6,3 кДж/м² при –40 °С, твердость –

85 усл. ед., плотность – 1,15 г/см³, показатель текучести расплава (190 °С, 5 кг) – 21,8 г/10 мин.

Полученные значения находятся на уровне или превышают характеристики промышленно выпускаемых древесно-полимерных композитов, что подтверждает эффективность проведенной модификации наполнителя и практическую применимость разработанного материала. Повышенные прочностные и реологические характеристики обеспечивают перерабатываемость материала стандартными методами формования, снижение технологических потерь при переработке и повышение устойчивости изделий к эксплуатационным нагрузкам.

Практическая значимость полученных результатов подтверждена патентом Российской Федерации на изобретение № 2835429 «Состав полимерного композиционного материала», в котором закреплена разработанная рецептура композиционного материала.

6. Результаты диссертационной работы прошли опытно-промышленную апробацию на базе ООО «Строительные Инновации Групп». Изготовлена опытная партия композиционного материала с использованием рисовой шелухи, прошедшей ферментную модификацию в условиях высокосдвиговой деформации. Полученные изделия строительного назначения соответствуют требованиям ГОСТ Р 59555-2021, что подтверждено техническим актом (исх. № 191 от 12.03.2026, Приложение 1).

Перспективы дальнейших исследований связаны с расширением области применения разработанных композиционных материалов на основе полипропилена и модифицированных лигноцеллюлозных наполнителей, а также с оптимизацией технологий модификации растительного сырья в условиях высокосдвиговых деформаций. Представляется целесообразным проведение дальнейших исследований, направленных на изучение влияния различных ферментных систем и комбинированных методов химико-механической обработки на структуру и межфазное взаимодействие

компонентов композита. Дополнительный интерес представляет разработка композиционных материалов с регулируемыми эксплуатационными характеристиками для изделий строительного, транспортного и технического назначения, а также масштабирование предложенной технологии модификации растительных наполнителей в условиях промышленного производства.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«Строительные Инновации Групп»

422060, РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН, П.Г.Т. БОГАТЫЕ САБЫ, УЛИЦА СТРОИТЕЛЕЙ, ДОМ 2, СТРОЕНИЕ 4, ПОМЕЩЕНИЕ 43;
 ОГРН 1231600018066, ИНН/КПП 1675002425 / 167501001 ЕДИНАЯ СПРАВОЧНАЯ СЛУЖБА: 8 800 700 87 56;
 ТЕЛЕФОН: +7 (843) 215-40-00 E-MAIL: STROIN.GROUP@YANDEX.RU ; http://sig.com.ru

исх. № 191
 На № _____ от 12.03.2026

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ

об использовании ООО «Строительные Инновации Групп» результатов диссертационной работы Горбачева А.В. по влиянию модификации рисовой шелухи в условиях высокосдвиговой деформации на физико-механические и эксплуатационные свойства композиционного материала на основе полипропилена

На ООО «Строительные Инновации Групп» при разработке полимерных композиционных материалов для изделий строительного назначения на основе полипропилена были использованы результаты диссертационной работы А.В. Горбачева и выпущена опытная партия композиционного материала. Показана возможность использования рисовой шелухи, прошедшей модификацию в условиях высокосдвиговой деформации с применением ферментативной обработки, в качестве наполнителя композиций на основе полипропилена марки Н250 GP/3. Данный композиционный материал можно изготавливать в виде компаунда для последующего получения изделий методом литья под давлением.

При опробовании композиционного материала, разработанного Горбачевым А.В., в составе изделий (крепление балясины, кляймер для террасной доски, крышка и основание для столба) было установлено, что композиционный материал имеет хорошие технологические свойства, а изделие на его основе имеет физико-механические и эксплуатационные свойства, удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р 59555-2021.

Проведенные испытания позволяют рекомендовать данный композиционный материал, в состав которого входит рисовая шелуха, прошедшая модификацию в условиях высокосдвиговой деформации, в качестве наполнителя для полипропилена при производстве изделий строительного назначения (крепление балясины, кляймер для террасной доски, крышка и основание для столба).

Директор

ООО «Строительные Инновации Групп» _____ / Шайхутдинов И.Р. /
 (подпись) (ФИО)

Начальник производства _____ / Шайдуллин Б.Х. /
 (подпись) (ФИО)

Инженер-технолог _____ / Хамитов Р.Р. /
 (подпись) (ФИО)

«12» марта 2026 г.

МП



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манаенков, К. А. Перспективы использования растительной биомассы при производстве биополимеров / К. А. Манаенков, И. В. Пономарева, И. Р. Салихов // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК. – 2017. – № 2(16). – С. 18–23.
2. Абзальдинов, Х. С. Современные тенденции в области модификации полимеров наполнителями на основе растительного сырья (обзор) / Х. С. Абзальдинов, А. К. Мазитова, Л. А. Зенитова, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 10. – С. 57–68.
3. Горбачев, А. В. Физико-механические свойства полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // Технология органических веществ : материалы 88-й науч.-техн. конф. (Минск, 2024). – Минск : БГТУ, 2024. – С. 20–22.
4. Natural fibers as sustainable and renewable resource for development of eco-friendly composites: a comprehensive review // *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol. 6. – P. 226. – DOI: 10.3389/fmats.2019.00226.
5. Ivanov, S. I. Environmental regulations as a driver for sustainable polymer composite materials / S. I. Ivanov, A. M. Kuzmin // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 276. – P. 123185.
6. Pickering, K. L. A review of recent developments in natural fiber composites / K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, T. M. Le // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – Vol. 83. – P. 98–112.
7. Xie, Y. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites / Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2010. – Vol. 41. – № 7. – P. 806–819.
8. Kabir, M. M. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview / M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, F. Cardona // *Composites Part B: Engineering*. – 2012. – Vol. 43. – № 7. – P. 2883–2892. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053.
9. Шкуро, А. Е. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, П. С. Кривоногов, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 21. – С. 160–163.
10. Нгиа, Н. Х. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы / Н.

- Х. Нгиа, Л. А. Зенитова, Л. К. Зиен // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 2. – С. 5–11.
11. Готлиб, Е. М. Получение синтетического волластонита с использованием рисовой шелухи / Е. М. Готлиб, Ф. Ха // Вестник Казанского технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 7. – С. 42–46.
12. Файзуллин, И. З. Влияние наполнителей и технологических добавок на реологические свойства древесно-полимерных композитов / И. З. Файзуллин, И. В. Имамутдинов, В. Я. Хамидов, И. Н. Мусин, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 148–150.
13. Defonseka, C. Introduction to polymeric composites with rice hulls / C. Defonseka. – Shawbury : Smithers Rapra, 2014. – 198 p.
14. Turmanova, S. Obtaining some polymer composites filled with rice husks ash – a review / S. Turmanova, S. Genieva, L. Vlaev // International Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 4. – № 4. – P. 62–72.
15. Suhot, M. A. Recent progress of rice husk reinforced polymer composites: a review / M. A. Suhot, M. Z. Hassan, S. A. A. Aziz, M. Y. Md Daud // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 15. – P. 2391. – DOI: 10.3390/polym13152391.
16. Arjmandi, R. Rice husk filled polymer composites / R. Arjmandi, A. Hassan, K. Majeed, Z. Zakaria // International Journal of Polymer Science. – 2015. – Vol. 2015. – P. 501471. – DOI: 10.1155/2015/501471.
17. Fayzullin, I. Composite material based on polypropylene and modified natural fillers / I. Fayzullin, A. Gorbachev, S. Volfson, Y. Serikbayev, A. Nakyp, N. Akylbekov // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – № 12. – P. 1703. – DOI: 10.3390/polym16121703.
18. Zielińska, D. Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites / D. Zielińska, K. Szentner, A. Waśkiewicz, S. Borysiak // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 9. – P. 2124. – DOI: 10.3390/ma14092124.
19. Petrița, L. M. Polymer/enzyme composite materials – versatile catalysts with multiple applications / L. M. Petrița, V. R. Grădinaru, F. Bucatariu, M. Mihai // Chemistry. – 2022. – Vol. 4. – № 4. – P. 1312–1338. – DOI: 10.3390/chemistry4040087.
20. Ramachandran, A. Modification of fibers and matrices in natural fiber reinforced polymer composites: a comprehensive review / A. Ramachandran, S. Mavinkere Rangappa, V. Kushvaha, A. Khan, S. Seingchin, H. N. Dhakal // Macromolecular Rapid Communications. – 2022. – Vol. 43. – № 17. – P. 2100862. – DOI: 10.1002/marc.202100862.

21. Shettigar, S. Review on aging behavior and durability enhancement of bamboo fiber-reinforced polymer composites / S. Shettigar, M. C. Gowrishankar, M. Shettar // *Molecules*. – 2025. – Vol. 30. – № 15. – P. 3062. – DOI: 10.3390/molecules30153062.
22. Берлин, А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) / А. А. Берлин // *Сталь*. – 1995. – Т. 35. – С. 2–10.
23. Горбачев, А. В. Лигноцеллюлозные наполнители и методы их модификации / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон, Ю. М. Казаков // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2022. – Т. 25. – № 8. – С. 148–157.
24. Ахметханов, Р. М. Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения / Р. М. Ахметханов, А. Р. Садритдинов, В. П. Захаров, А. С. Шуршина, Е. И. Кулиш // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2020. – Т. 22. – № 1. – С. 11–17.
25. Клесов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клесов. – Москва : Научный мир, 2010. – 537 с. – ISBN 978-5-89176-789-0.
26. Altenbach, H. Classification of composite materials / H. Altenbach, J. Altenbach, W. Kissing // *Mechanics of Composite Materials*. – Berlin : Springer, 2004. – P. 1–14.
27. Симонов-Емельянов, И. Д. Технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам / И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова // *Пластические массы*. – 2022. – № 9–10. – С. 3–6.
28. Faruk, O. Progress report on natural fiber reinforced composites / O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, M. Sain // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2014. – Vol. 299. – № 1. – P. 9–26.
29. Wheat straw fibers for reinforcing polymer composites: a review // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 20. – P. 3489. – DOI: 10.3390/polym13203489.
30. Monga, S. A review on mechanical improvements and environmental benefits of rice husk reinforced polymer composites / S. Monga, M. Kadian, S. Nagoria, S. Kumar, M. Verma // *Current World Environment*. – 2024. – Vol. 19. – № 3. – P. 1077–1090.
31. Natural Fiber Composites Market Growth & Trends Analysis Report by Raw Material, by Matrix, by Technology, by Application, by Region, and Segment Forecasts, 2025–2030. – San Francisco : Grand View Research, 2024. – 150 p.
32. Горбачев, А. В. Разработка полимерных композитов на основе полипропилена и модифицированной рисовой лузги для строительной отрасли / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // *Полимеры в строительстве : науч. интернет-журн.* – 2024. – № 1(12). – С. 125–128.

33. Abdollahiparsa, H. A review of recent developments in structural applications of natural fiber-reinforced composites (NFRCs) / H. Abdollahiparsa, A. Shahmirzaloo, P. Teuffel, R. Blok // *Composites and Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 32. – P. 26349833221147540. – DOI: 10.1177/26349833221147540.
34. *Biocomposites Market by Fiber Type, Resin Type, End-Use Industry and Region – Global Forecast to 2030*. – Portland : Allied Market Research, 2022. – 210 p.
35. Теклеор. Анализ рынка биокomпозитов в России за 2022 год [Электронный ресурс]. – Москва : Tekleor, 2023. – Режим доступа: <https://tekleor.ru/news/market-biocomposites-2023/> (дата обращения: 28.01.2026).
36. Минпромторг РФ. Концепция развития производства биоразлагаемых полимеров в РФ до 2030 года [Электронный ресурс]. – Москва : Минпромторг России, 2023. – Режим доступа: <https://minprom.gov.ru/activity/biopolymer-strategy-2030/> (дата обращения: 28.01.2026).
37. Кузнецова, Л. Ю. Биокomпозиты в строительстве и транспорте: тренды развития в России / Л. Ю. Кузнецова, А. В. Морозов // *Вестник новых материалов*. – 2022. – № 3(87). – С. 15–23. – DOI: 10.21667/1994-9529-2022-87-3-15-23.
38. Комитет РСПП по экологии. Промежуточный доклад по рынку «зеленых» материалов и упаковки в РФ [Электронный ресурс]. – Москва : РСПП, 2023. – Режим доступа: <https://rspp.ru/projects/greenmaterials-report/> (дата обращения: 28.01.2026).
39. Ульянова, Е. Н. Растительные волокна как альтернатива синтетическим наполнителям в ПКМ / Е. Н. Ульянова, П. В. Романов // *Полимерные материалы*. – 2021. – № 5. – С. 30–36.
40. Горбачев, А. В. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон, А. В. Канарский, И. В. Захаров, Ю. М. Казаков // *Пластические массы*. – 2023. – Т. 1. – № 1–2. – С. 48–52.
41. Saravanakumar, S. S. Characterization of natural fibers and their composites / S. S. Saravanakumar, A. Kumaravel, T. Nagarajan, I. G. Moorthy // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2014. – Vol. 19. – № 5. – P. 383–390.
42. Баур, Э. Настольная книга переработчика пластмасс / Э. Баур, Т. А. Оссвальд, Н. Рудольф. – Санкт-Петербург : Профессия, 2021. – С. 55–64.

43. Nasir, A. Thermo-oxidative degradation behavior of recycled polyethylene / A. Nasir, T. Yasin, A. Islam // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 119. – № 6. – P. 3315–3320.
44. Cheng, X. Wood-thermoplastic composites from wood flour and high-density polyethylene / X. Cheng, Q. Wang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 102. – P. 1160–1168.
45. Gijsman, P. Long term thermo-oxidative degradation and stabilization of polyethylene and polypropylene / P. Gijsman, R. Fiorio // *Polymer Degradation and Stability*. – 2023. – Vol. 208. – P. 110260. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110260.
46. Алентьев, А. Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов : учеб. пособие / А. Ю. Алентьев, М. Ю. Яблокова. – Москва : МГУ, 2010. – 69 с.
47. Бакиева, Э. Р. Материалы на основе полипропилена и его сополимеров / Э. Р. Бакиева, Р. Ю. Галимзянова // *Аллея науки*. – 2018. – Т. 3. – № 6. – С. 206–209.
48. Prior, L. Assessment of the Impact of Superficial Contamination and Thermo-Oxidative Degradation on the Properties of Post-Consumer Recycled Polypropylene / L. Prior, M. S. A. Oliveira, T. Zhiltsova // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – № 3. – P. 1198. – DOI: 10.3390/ma16031198.
49. Effect of chemically treated kenaf fibre on mechanical and thermal properties of polypropylene composites // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 19. – P. 3410. – DOI: 10.3390/polym13193410.
50. Tao, H. Progress in preparation, processing, and application of high dielectric polypropylene matrix composite materials / H. Tao, M. Yan, L. Zhang, Z. Zou, B. Han, H. Dong, X. Li // *Polymer Composites*. – 2024. – Vol. 45. – № 6. – P. 4819–4838. – DOI: 10.1002/pc.28142.
51. Aridi, N. A. M. Mechanical and morphological properties of injection-molded rice husk polypropylene composites / N. A. M. Aridi, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, F. M. AL-Oqla // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2016. – Vol. 21. – № 4. – P. 305–313.
52. Шкуро, А. Е. Биоразлагаемые композиты с полимерной фазой поливинилхлорида и лигноцеллюлозными наполнителями / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Ю. М. Кулаженко, П. С. Захаров // *Resources and Technology*. – 2023. – Т. 20. – № 3. – С. 1–14.
53. Samuilova, E. A Study of Plant-Filled Polymer Composites Based on Highly Plasticized Polyvinyl Chloride / E. Samuilova, A. Ponomareva, V. Sitnikova, A. Zhilenkov, O. Kichigina, M. Uspenskaya // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 11. – P. 1551. – DOI: 10.3390/polym16111551.

54. Lewandowski, K. Mechanical and Processing Properties of Plasticised PVC/Wood Composites / K. Lewandowski, P. Altmajer, Z. Borkowska, K. Skórczewska // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 15. – P. 2204. – DOI: 10.3390/polym16152204.
55. Lu, L. Chemical recycling technologies for PVC waste and PVC-containing plastic waste: A review / L. Lu, W. Li, Y. Cheng, M. Liu // *Waste Management*. – 2023. – Vol. 166. – P. 245–258. – DOI: 10.1016/j.wasman.2023.05.007.
56. Горбачев, А. В. Влияние размера частиц и дозировок рисовой шелухи на свойства композиции на основе полипропилена / А. В. Горбачев, С. И. Вольфсон, И. З. Файзуллин // *Актуальные проблемы науки о полимерах*. – Казань : КНИТУ, 2024. – С. 401–403.
57. Riseh, R. S. Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries / R. S. Riseh, M. G. Vazvani, M. Hassanisaadi, V. K. Thakur // *Industrial Crops and Products*. – 2024. – Vol. 208. – P. 117904. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117904.
58. Горбачев, А. В. Физико-механические свойства полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, Ю. М. Казаков, С. И. Вольфсон, А. В. Касперович // *Технология органических веществ*. – Минск : БГТУ, 2024. – С. 20–22.
59. Кострюков, С. Г. Определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы в растительных материалах с помощью ИК-Фурье спектроскопии / С. Г. Кострюков, Х. Б. Матьякубов, Ю. Ю. Мастерова, А. Ш. Козлов, М. К. Пряничникова, А. А. Пыненков, Н. А. Хлучина // *Журнал аналитической химии*. – 2023. – Т. 78. – № 6. – С. 496–506.
60. Fayzullin, I. Influence of different dosages of rice husk particles on thermal, physical, mechanical and rheological properties of polypropylene-based composites / I. Fayzullin, A. Gorbachev, S. Volfson, G. Zhakupova, S. Uderbayev, A. Nakyp, N. Akylbekov // *Journal of Composites Science*. – 2025. – Vol. 9. – No. 8. – Article 443. (Q2).
61. Zhang, S. Pyrolysis interaction of cellulose, hemicellulose and lignin studied by TG-DSC-MS / S. Zhang, Y. Mei, G. Lin // *Journal of the Energy Institute*. – 2024. – Vol. 112. – P. 101479. – DOI: 10.1016/j.joei.2023.101479.
62. Горбачев, А. В. Перспектива использования гидролизного лигнина в качестве наполнителя в композиционных материалах на основе полиолефинов / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // *Минские научные чтения*. – Минск : БГТУ, 2021. – Т. 2. – С. 119–122.

63. Горбачев, А. В. Применение термоанализа для изучения полимерных композиционных материалов на основе полипропилена и рисовой шелухи / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон, А. М. Губайдуллина // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 12. – С. 54–58.
64. Mohanty, A. K. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites / A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal. – Boca Raton : CRC Press, 2005. – 896 p.
65. Bledzki, A. K. Composites reinforced with cellulose-based fibres / A. K. Bledzki, J. Gassan // Progress in Polymer Science. – 1999. – Vol. 24. – № 2. – P. 221–274.
66. Saba, N. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites / N. Saba, M. Jawaid, O. Y. Alothman, M. T. Paridah // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 106. – P. 149–159.
67. Yang, H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – № 12–13. – P. 1781–1788.
68. Poletto, M. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components / M. Poletto, A. J. Zattera, R. M. C. Santana // Bioresource Technology. – 2012. – Vol. 109. – P. 148–153.
69. Kim, H. S. Thermogravimetric analysis of rice husk-filled polymer composites / H. S. Kim, H. S. Yang, H. J. Kim, H. J. Park // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – Vol. 76. – P. 395–404.
70. George, J. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites / J. George, M. S. Sreekala, S. Thomas // Polymer Engineering & Science. – 2001. – Vol. 41. – № 9. – P. 1471–1485.
71. Puglia, D. A review on natural fibre-based composites / D. Puglia, J. Biagiotti, J. M. Kenny // Journal of Natural Fibers. – 2005. – Vol. 1. – № 3. – P. 23–65.
72. Venkategowda, T. Dynamic mechanical behavior of natural fibers reinforced polymer matrix composites – A review / T. Venkategowda, L. H. Manjunatha, P. R. Anilkumar // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 54. – P. 395–401.
73. Rabello, M. S. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene / M. S. Rabello, J. R. White // Polymer Degradation and Stability. – 1997. – Vol. 56. – № 1. – P. 55–73.
74. Billingham, N. C. Antioxidants and stabilizers in polymer processing / N. C. Billingham // Polymer Degradation and Stability. – 1992. – Vol. 36. – № 1. – P. 1–8.
75. Scott, G. Atmospheric oxidation and antioxidants / G. Scott. – Amsterdam : Elsevier, 1965. – 315 p.

76. Gassan, J. Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment / J. Gassan, A. K. Bledzki // *Composites Science and Technology*. – 1999. – Vol. 59. – № 9. – P. 1303–1309.
77. Luo, S. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly green composites / S. Luo, A. N. Netravali // *Composites Science and Technology*. – 1999. – Vol. 59. – № 9. – P. 1309–1318.
78. Sameni, J. K. Surface chemistry of cellulose fibers modified by enzymatic treatments / J. K. Sameni, S. Krigstin, S. Kamel // *Cellulose*. – 2015. – Vol. 22. – P. 2365–2378.
79. Sun, X. F. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw / X. F. Sun, F. Xu, R. C. Sun, P. Fowler, M. S. Baird // *Carbohydrate Research*. – 2005. – Vol. 340. – № 1. – P. 97–106.
80. Poletto, M. Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties / M. Poletto, H. L. Ornaghi, A. J. Zattera // *Materials*. – 2014. – Vol. 7. – № 9. – P. 6105–6119. – DOI: 10.3390/ma7096105.
81. Шишонок, М. Модификация полимеров / М. Шишонок. – Москва : Litres, 2025. – 320 с.
82. Алеева, С. В. Сырьевой потенциал и совершенствование методов подготовки льняного волокна для композитных материалов (обзор) / С. В. Алеева, С. Е. Шипова, В. А. Зяблов, Т. Д. Мешелева, С. А. Кокшаров // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2025. – № 2(416). – С. 5–11. – DOI: 10.47367/0021-3497_2025_2_5.
83. Islam, M. Z. Green composites from natural fibers and biopolymers: A review on processing, properties, and applications / M. Z. Islam, M. E. Sarker, M. M. Rahman, M. R. Islam, A. F. Ahmed, M. S. Mahmud, M. Syduzzaman // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2022. – Vol. 41. – № 13–14. – P. 526–557.
84. Kalia, S. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites – a review / S. Kalia, B. S. Kaith, I. Kaur // *Polymer Engineering & Science*. – 2009. – Vol. 49. – № 7. – P. 1253–1272.
85. Lv, C. Alkaline degradation of plant fiber reinforcements in geopolymer: a review / C. Lv, J. Liu // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – № 4. – P. 1868. – DOI: 10.3390/molecules28041868.
86. Mohammed, M. Improving hydrophobicity and compatibility between kenaf fiber and polymer composite by surface treatment with inorganic nanoparticles / M. Mohammed, R. Rahman, A. M. Mohammed, B. O. Betar, A. F. Osman, T. Adam, S. C. Gopinath // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 15. – № 11. – P. 104233. – DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104233.

87. Indumathy, B. A comprehensive review on processing, development and applications of organofunctional silanes and silane-based hyperbranched polymers / B. Indumathy, P. Sathiyathan, G. Prasad, M. S. Reza, A. A. Prabu, H. Kim // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 11. – P. 2517. – DOI: 10.3390/polym15112517.
88. Wang, T. Modification strategy of siloxane antifouling coating: adhesion strength, static antifouling, and self-healing properties / T. Wang, S. Chen, H. Feng, L. Cao, Z. Zhao, W. Li // *Surface Science and Technology*. – 2023. – Vol. 1. – № 1. – P. 28. – DOI: 10.1007/s44251-023-00028-5.
89. Teng, J. Effect of silanization on mechanical properties and microstructure of thin spray-on liners with different polymer-cement ratios / J. Teng, L. Chen, G. Liu, X. Cui, L. Cui, S. Song // *Journal of Building Engineering*. – 2025. – Vol. 99. – P. 111647. – DOI: 10.1016/j.jobe.2024.111647.
90. Wohler, J. Acetylation of nanocellulose: miscibility and reinforcement mechanisms in polymer nanocomposites / J. Wohler, P. Chen, L. A. Berglund, G. Lo Re // *ACS Nano*. – 2023. – Vol. 18. – № 3. – P. 1882–1891. – DOI: 10.1021/acsnano.3c09112.
91. Subroto, E. Modification of starches and flours by acetylation and its dual modifications: A review of impact on physicochemical properties and their applications / E. Subroto, Y. Cahyana, R. Indiarso, T. A. Rahmah // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 14. – P. 2990. – DOI: 10.3390/polym15142990.
92. Горбачев, А. В. Разработка метода биохимической модификации рисовой шелухи для полимерных композитов / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон, Ю. М. Казаков, А. В. Касперович // VI Международный НТФ. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 77–80.
93. Горбачев, А. В. Разработка метода биохимической модификации древесной муки для полимерных композитов / А. В. Горбачев, С. И. Вольфсон, И. З. Файзуллин // *Технология органических веществ*. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 312–314.
94. Горбачев, А. В. Влияние условий биохимической модификации на кинетику смешения древесной муки и модификатора / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // *Наука. Наследие. Университет : сборник материалов Международной 56-й научной студенческой конференции*. – 2022. – С. 360–364.
95. Sherne, V. S. Enzyme preparations in compound feed for ducklings / V. S. Sherne, A. Y. Lavrentev, N. V. Evdokimov, N. S. Petrov, E. Y. Nemtseva, N. V. Danilova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – Bristol : IOP Publishing, 2019. – Vol. 346. – No. 1. – Art. 012030. – DOI: 10.1088/1755-1315/346/1/012030.

96. Катализатор : в 2 т. Т. 1. Ферменты – биологические катализаторы: основные принципы действия. – Москва, 1997. – 250 с.
97. Данилова, Н. В. Влияние смеси ферментных препаратов на живую массу молодняка свиней и переваримость питательных веществ корма / Н. В. Данилова, А. Ю. Лаврентьев // Фундаментальные и прикладные аспекты кормления сельскохозяйственных животных : материалы конференции. – 2018. – С. 75–77.
98. Горбачев, А. В. Механобиохимическая модификация подсолнечной шелухи для полимерных композитов / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // Наука. Наследие. Университет. – 2022. – С. 365–368.
99. Горбачев, А. В. Биохимическая модификация растительного наполнителя и разработка полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированного наполнителя / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон, А. В. Канарский, И. В. Захаров // Материалы 85-й научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2021.
100. Толкачева, А. А. Ферменты промышленного назначения: обзор рынка ферментных препаратов и перспективы его развития / А. А. Толкачева, Д. А. Черенков, О. С. Корнеева, П. Г. Пономарев // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2017. – Т. 79. – № 4(74). – С. 197–203.
101. Patel, A. K. Novel enzymatic processes applied to the food industry / A. K. Patel, R. R. Singhania, A. Pandey // Current Opinion in Food Science. – 2016. – Vol. 7. – P. 64–72.
102. Kearney, P. C. Enzyme hydrolysis, purification and properties of enzyme responsible for hydrolyzing phenylcarbamates / P. C. Kearney // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1965. – Vol. 13. – No. 6. – P. 561–564.
103. Классификация и номенклатура ферментов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://helpiks.org/3-79185.html> (дата обращения: 05.04.2025).
104. Римарева, Л. В. Ферментные препараты и биокаталитические процессы в пищевой промышленности / Л. В. Римарева, Е. М. Сербя, Е. Н. Соколова, Ю. А. Борщева, Н. И. Игнатова // Вопросы питания. – 2017. – Т. 86. – № 5. – С. 63–74.
105. Mao, S. Enzyme Engineering: Performance Optimization, Novel Sources, and Applications in the Food Industry / S. Mao, J. Jiang, K. Xiong, Y. Chen, Y. Yao, L. Liu, X. Li // Foods. – 2024. – Vol. 13. – No. 23. – Art. 3846. – DOI: 10.3390/foods13233846.
106. Горбачев, А. В. Влияние компатибилизатора на физико-механические свойства композиций на основе полипропилена и целлюлозного наполнителя / А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон, А. З. Файзуллин //

Проблемы теоретической и экспериментальной химии. – Екатеринбург, 2020. – С. 10.

107. Abdur Rahman, M. A review of environmental friendly green composites: production methods, current progresses, and challenges / M. Abdur Rahman, S. Haque, M. M. Athikesavan, M. B. Kamaludeen // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2023. – Vol. 30. – № 7. – P. 16905–16929.

108. Мусин, И. Н. Влияние добавок на свойства древесно-полимерных композитов / И. Н. Мусин, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – № 24. – С. 97–99.

109. Кузьменкова, Н. В. Современный ассортимент дисперсных функциональных добавок для модифицирования полимерных материалов / Н. В. Кузьменкова, Е. П. Багрянцева, В. Е. Сыцко // *Электронная библиотека Белорусского торгово-экономического университета*. – 2017. – С. 295–298.

110. Abreu, F. SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds / F. Abreu, M. M. C. Forte, S. A. Liberman // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 95. – № 2. – P. 254–263.

111. Кузьмин, А. М. Исследование полимерных связующих на эксплуатационные и технологические характеристики термопластичных композитов с растительным наполнителем / А. М. Кузьмин, А. А. Шабарин, И. А. Шабарин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2021. – Т. 24. – № 2. – С. 41–45.

112. Вихарева, И. Н. Формирование полимерных материалов повышенной термостабильности / И. Н. Вихарева // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*. – 2024. – Т. 16. – № 2. – С. 136–147.

113. Пат. 2133254 С1 Российская Федерация, МПК С08J 5/04. Способ изготовления материалов и изделий из высоконаполненных пластмасс / М. Я. Бикбау, О. А. Коршун, В. П. Ефимова ; патентообладатель ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий». – № 97117226/04 ; заявл. 17.10.1997 ; опубл. 20.07.1999. – 8 с.

114. Мошков, В. Н. Снижение горючести композиционных материалов из растительных отходов / В. Н. Мошков // *Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий*. – 2020. – С. 103–106.

115. Бреки, А. Д. Триботехнические характеристики жидких смазочных и полиимидных композиционных материалов, содержащих антифрикционные наночастицы дихалькогенидов вольфрама : монография / А. Д. Бреки, Е. С. Васильева, О. В. Толочко [и др.] ; под ред. А. Д. Бреки. – Тула : Тульский государственный университет, 2015. – 276 с.

116. Черезова, Е. Н. Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств. В 2 ч. Ч. 2. Принципы защиты полимеров от старения : учеб. пособие / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова. – Казань : КНИТУ, 2017. – 120 с.
117. Bolland, J. L. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation / J. L. Bolland, G. Gee // *Transactions of the Faraday Society*. – 1946. – Vol. 42. – P. 244–252.
118. Nabil, A. A. A. Dispersive solid phase extraction of Irganox 1010, Irgafos 168, and Irganox 1076 from milk samples using carbon derived metal-organic framework / A. A. A. Nabil, B. Ghanbarzadeh, A. Pezeshki, M. R. A. Mogaddam // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2025. – Vol. 141. – P. 107265.
119. Arese, M. Characterization of Morphological, Thermal, and Mechanical Performances and UV Ageing Degradation of Post-Consumer Recycled Polypropylene for Automotive Industries / M. Arese, B. Cavallo, G. Ciaccio, V. Brunella // *Materials*. – 2025. – Vol. 18. – № 5. – P. 1090.
120. Kuo, L. A. Production of high-porosity biochar from rice husk by the microwave pyrolysis process / L. A. Kuo, W. T. Tsai, R. Y. Yang, J. H. Tsai // *Processes*. – 2023. – Vol. 11. – № 11. – P. 3119. – DOI: 10.3390/pr11113119.
121. Gautam, N. Study on chemical kinetics and characterization of nanosilica from rice husk and rice straw in the fixed-bed pyrolysis process / N. Gautam, A. M. R. KV, A. Chaurasia // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2022. – Vol. 12. – № 5. – P. 1435–1448.
122. Andrzejewski, J. Cork-wood hybrid filler system for polypropylene and poly(lactic acid) based composites: Structure and mechanical performance / J. Andrzejewski, M. Barczewski, D. Matykiewicz, K. Skórczewska, M. Borucka // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 163. – P. 508–521. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.12.118.
123. English, B. W. Wood and Mineral Fillers for Injection Molding Grade Polypropylene / B. W. English, R. H. Falk, T. Lundin. – Madison, WI : Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, 1996. – 15 p. – (FPL-GTR-92).
124. Bledzki, A. K. Wood fibre reinforced polypropylene composites: Effect of fibre geometry and coupling agent on physical and mechanical properties / A. K. Bledzki, O. Faruk // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2006. – Vol. 37. – Issue 2. – P. 479–489. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.01.006.
125. Ляпков, А. А. Основы проектирования и оборудование производств полимеров : учебное пособие для вузов / А. А. Ляпков, В. М. Сутягин, В. П. Лопатинский, В. Г. Бондалетов. – Санкт-Петербург : Лань, 2025. – 480 с.