

На правах рукописи



Аникеева Ксения Геннадьевна

**ОЗОНИРОВАНИЕ ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В
ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
С МАТРИЦЕЙ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Сафин Руслан Рушанович

Официальные оппоненты: **Титунин Андрей Александрович**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственной академии технического образования», заведующий кафедрой лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств;

Варанкина Галина Степановна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова», профессор кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» (г. Екатеринбург).

Защита диссертации состоится «18» июня 2026 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.10, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, кабинет А-330, Ученый совет.

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество лица, предоставившего отзыв, его почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность с указанием структурного подразделения (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность по защите диссертации, дата визирования отзыва, печать организации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=584075>.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Екатерина Игоревна
Байгильдеева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Древесные отходы деревообрабатывающих производств представляют собой значительный ресурсный потенциал. В условиях перехода к принципам экономики замкнутого цикла и ужесточения экологических требований вопросы их рационального использования приобретают стратегическую значимость. Одним из перспективных направлений является применение древесных отходов в качестве наполнителя в древесно-полимерных композитах (ДПК).

Широкое внедрение ДПК сдерживается наличием у древесины высокой гигроскопичности и развитием давления набухания, что приводит к снижению механических характеристик материала и ограничению сфер его применения. Существующие методы модификации древесины (фурфулирование, ацетилирование, термическая модификация, ультрафиолетовое облучение, плазменная обработка) имеют ряд ограничений: высокую стоимость, ухудшение адгезионных свойств или использование химических реагентов. Кроме того, большинство методов ориентировано на изменение объемных свойств, не обеспечивая усиления межфазного взаимодействия наполнителя и полимера. В этой связи поиск новых, экологически безопасных методов целенаправленной модификации поверхности древесины является важной научной задачей.

Перспективным методом окислительной модификации является озонирование, способствующее образованию карбонильных и карбоксильных групп и повышению реакционной способности поверхности. Однако его потенциал как инструмента для целенаправленного увеличения гидрофильности поверхности древесины, а также влияния на межфазное взаимодействие между компонентами ДПК остается неисследованным и является актуальной задачей с позиции как научного, так и теоретического подхода к данному вопросу.

С учетом проблемы накопления большого количества пластиковых отходов всё большее внимание уделяется переходу от традиционных полиолефинов к биоразлагаемым системам, что делает актуальной задачу исследования свойств ДПК с различными биополимерными матрицами, в частности, с полигидроксibuтиратом и термопластичным крахмалом, в сравнении с композитами из полиэтилена высокого давления.

Работа выполнена в рамках договора №3075ГССС15-L/99398 от 03.10.2024 г. «Создание биоразлагаемой продукции на основе инновационного древесно-полимерного композита для сельскохозяйственной отрасли» конкурса «Студенческий стартап»; хозяйственного договора № 2-24 от 18.01.2024 г. «Биоразлагаемый древесно-полимерный композит на основе термопластифицированного крахмала».

Степень разработанности темы. Вопросами модификации древесного сырья занимались А.А. Титунин, Г.С. Варанкина, Р.Р. Сафин, И. З. Файзуллин, К.В. Саерова, Н.Г. Колесов, Л. Klyosov, A. Korpela, P. Evans и др. Композитным материалам на основе модифицированного древесного сырья посвящены работы Н.Р. Галяветдинова, В.В. Тихомирова, А.Е. Шкуро, Р.Р. Хасаншина, В.П. Захарова, Г.А. Сабировой, Р.В. Салимгарасовой, V.E. Reinsch и др. Влияние вида полимерной матрицы на конечные свойства композитов описаны в работах Р.Г. Сафина, И.Н. Мусина, Н.Р. Галяветдинова, А.Х. Сафиуллиной, R. Mehta, J. Nikodinovic-Runic, H.E.E. Peltola.

Цель исследования заключается в разработке и научном обосновании технологии озонирования измельченной древесины как безопасного и энергоэффективного метода модификации для производства древесно-полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Анализ исследований влияния методов модификации древесных отходов и вида применяемых полимерных матриц на характеристики древесно-полимерных композитов.
- 2) Исследование химической и молекулярной динамики взаимодействия частиц озона с компонентами древесины с установлением зависимости степени окисления поверхности и изменения краевого угла смачивания от дозы озонирования.
- 3) Разработка математической модели процесса озонирования измельченного древесного сырья в реакторах с псевдоожиженным слоем.
- 4) Определение рациональных режимных параметров ведения процесса озонирования поверхности измельченной древесины.
- 5) Выявление зависимости реологических и физико-механических свойств термопластичного крахмала от количества пластификатора и режимов синтеза.
- 6) Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств композитного материала на основе модифицированных древесных отходов и полимерных матриц различной природы.
- 7) Определение сфер использования древесно-полимерных композиционных материалов на основе озонированного древесного наполнителя.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология модификации древесного наполнителя методом озонирования для повышения совместимости с полимерными матрицами различной химической природы в составе древесно-полимерных композитов. Объектами исследования являются измельченная древесина лиственных пород; березовый шпон; композитные материалы на основе полиэтилена высокого давления, полигидроксibuтирата, термопластичного крахмала и модифицированной измельченной древесины.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно обоснованные технические и технологические решения, ориентированные на повышение эффективности использования древесных отходов лиственных пород в составе древесно-полимерных композитов за счёт целенаправленной модификации их поверхности методом озонирования:

1. Впервые озонирование предложено как метод предобработки измельченного древесного сырья в производстве композиционных материалов, экспериментально подтверждена прямая функциональная зависимость между концентрацией озона, продолжительностью его воздействия и снижением краевого угла смачивания.

2. Впервые выявлена количественная закономерность изменения краевого угла смачивания от дозы озонной обработки, а также влажности исходного сырья. Обоснована необходимость разделения стадий процесса и проведения предварительной сушки материала вне реактора с последующей модификацией сырья озоном.

3. Разработано математическое описание совмещенного процесса сушки и озонирования древесного сырья, учитывающее совместное влияние начальной влажности древесины и гидродинамики псевдоожиженного слоя на изменение краевого угла смачивания.

4. Впервые установлены количественные закономерности влияния содержания глицерина и температуры термомеханической пластификации на объемную усадку, плотность, ударную вязкость, показатель текучести расплава, прочность при растяжении термопластичного крахмала. Обоснован состав с 30 мас. % глицерина и температурой пластификации 140 °С.

5. Впервые проведено комплексное сопоставление физико-механических свойств древесно-полимерных композитов на основе трёх типов полимерных матриц при использовании трех методов модификации древесного наполнителя: озонирования, термической модификации, двухступенчатой обработки, включающей термическую модификацию с последующим озонированием. Установлено, что озонирование обеспечивает максимальный прирост плотности и пределов прочности при растяжении и изгибе во всех системах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в создании математической модели процесса озонирования измельчённой древесины в условиях псевдооживленного слоя, позволяющей количественно описывать взаимосвязь между начальной влажностью древесного сырья, гидродинамикой и тепломассопереносом в газовой фазе и изменением краевого угла смачивания.

Практическая значимость работы заключается в создании готовой к масштабированию энерго- и ресурсосберегающей технологии предварительной обработки древесных отходов лиственных пород (берёзы) методом озонирования, обеспечивающей повышение адгезии к полимерным матрицам различной природы – как традиционным (полиэтилен), так и биоразлагаемым (полигидроксibuтират, термопластичный крахмал). На основе предложенной методики разработан композитный материал, предназначенный для изготовления одноразовых емкостей для посадки растений с регулируемой скоростью биоразложения. Подтверждена целесообразность применения древесно-полимерного композита на основе 70 мас. % термопластичного крахмала и 30 мас. % озонированной берёзовой муки в качестве материала для изготовления биоразлагаемых контейнеров. Установлена зависимость скорости биоразложения от дозы озонирования: при воздействии озона в дозе $0,02 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ материал теряет до 80,2 % массы за 90 суток в условиях компостирования. Предложенная технология производства биоразлагаемых контейнеров внедрена на ООО «НТЦ «Биополимер» (г. Ессентуки).

Методологическая, теоретическая и эмпирическая базы исследования. Методологической базой исследования являются фундаментальные положения материаловедения, физической химии поверхностных явлений и теории композитов. В работе использованы методы математического и физического моделирования процесса озонирования в реакторе с псевдооживленным слоем. Теоретической базой исследований являлись труды отечественных и зарубежных ученых по проблемам межфазного взаимодействия в композитах, модификации древесного наполнителя и разработке древесно-полимерных материалов. Эмпирическую основу составили результаты изучения физических, химических, механических и эксплуатационных свойств объектов исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология предобработки измельченного древесного сырья методом озонирования в производстве древесно-полимерных композитов, обеспечивающая управляемую модификацию поверхности наполнителя.

2. Закономерности влияния дозы озонирования на кинетику изменения краевого угла смачивания древесины.

3. Математическая модель процесса озонирования измельчённой древесины в условиях псевдооживленного слоя, учитывающая совмещённое влияние начальной влажности древесного сырья и гидродинамики газового потока на изменение краевого угла смачивания.

4. Рациональные режимные параметры ведения процесса озонирования поверхности измельчённой древесины, обеспечивающие максимальную эффективность модификации.

5. Зависимость реологических, физико-механических и структурных свойств термопластичного крахмала от количества пластификатора и режима термомеханической пластификации.

6. Результаты комплексного исследования влияния озонирования как метода модификации древесного наполнителя на физико-механические свойства древесно-полимерных композитов, включая установление оптимальных соотношений компонентов смеси.

7. Технологические рекомендации по промышленному использованию разработанного композиционного материала на основе термопластичного крахмала и озонированной берёзовой муки.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п.3 «Теория и методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья» (пункты 1, 2, 3 научной новизны) и п. 4 «Технология и продукция в производстве: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункты 4 и 5 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Достоверность результатов исследований подтверждается воспроизводимостью экспериментов; сопоставимостью результатов с известными экспериментальными данными; согласованностью теоретических и экспериментальных значений; применением комплексного подхода, включающего аттестованные методы анализа.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских конференциях: «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2024, 2025 г. г.), «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024 г.), «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий» (Кострома, 2025 г.); на международном научно-техническом симпозиуме «Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности (ISTS "EESTE-2024")» (Москва, 2024 г.); на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2024-2026 г. г.).

Результаты исследований отмечены дипломом победителя конкурса научно-исследовательских проектов аспирантов ФГБОУ ВО «КНИТУ» «Техностарт» (2023 г.), дипломом победителя конкурса «50 инновационных идей для Республики Татарстан» (2023 г.), грантом конкурса «Студенческий стартап» (2024 г.).

Личный вклад соискателя в работу заключается в выборе темы, формировании цели и задач исследования, в организационно-техническом планировании и проведении исследований, в обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении их в виде статей и докладов, формулировке научных выводов.

Достоверность результатов исследования подтверждается воспроизводимостью экспериментов; сопоставимостью результатов с известными экспериментальными данными; согласованностью теоретических и экспериментальных значений; применением комплексного подхода, включающего аттестованные методы анализа.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки России, 4 статьи в

изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, 9 трудов в прочих изданиях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, включает 71 рисунок, 9 таблиц. Список литературы включает 109 наименований цитируемых работ, в том числе 44 наименования работ зарубежных авторов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе приведен анализ современного состояния вопроса образования древесных отходов, существующих методов их модификации и видов полимерных матриц для применения в производстве древесно-полимерных композитов. На основе аналитического обзора отечественной литературы была разработана классификация древесных отходов в Республике Татарстан.

Во второй главе рассмотрены механизмы взаимодействия озона с компонентами лигноцеллюлозного комплекса. Представлены результаты экспериментальных исследований процесса озонирования шпона и древесной муки, установлены зависимости между параметрами процесса и изменением поверхностных свойств материала.

Озонирование шпона выполнялось в лабораторной камере OZ-0500AC (рис. 1, а) с регулируемой концентрацией до 1000 pphm при температуре 40 °С, продолжительность обработки составила 30, 60, 90, 120 и 150 мин, образцы шпона закреплялись внутри камеры при помощи захватов (рис. 1, б).

Экспериментально установлено (рис. 2) снижение краевого угла смачивания поверхности березового шпона с 95° до 73° после 30 мин обработки озонем, что свидетельствует о переходе поверхности в гидрофильное состояние.

Для озонирования древесной муки была разработана установка, схема и внешний вид которой представлены на рис. 3. Процесс проводился при концентрации озона $1,2 \cdot 10^{-5}$ кг/м³ в течение 30 минут.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 4) подтверждено, что озон избирательно атакует лигнин, приводя к увеличению содержания



Рис. 1. Лабораторная камера OZ-0500AC (а); образцы шпона, закрепленные внутри камеры (б)

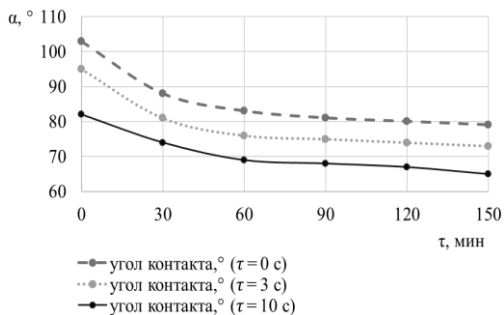
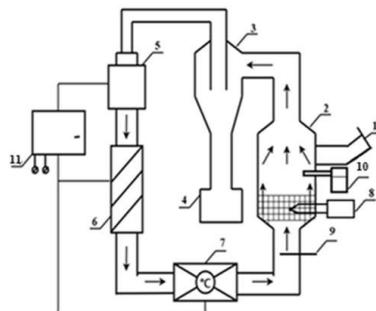


Рис. 2. Влияние времени обработки озонем на краевой угол смачивания поверхности древесины

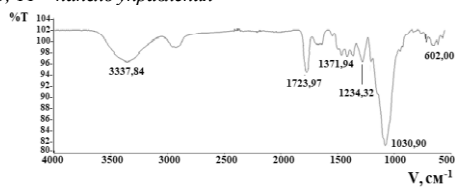
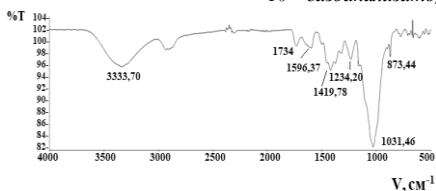
карбонильных групп (C=O) при сохранении целостности целлюлозного каркаса. Выявлено, что максимальная скорость модификации достигается в первые 30 мин процесса, после чего наблюдается насыщение поверхности.



а)

б)

Рис. 3. Экспериментальная установка для озонирования древесного наполнителя: а) внешний вид; б) схема установки, где 1 – загрузочная воронка; 2 – камера; 3 – циклон; 4 – сборник; 5 – вентилятор; 6 – озоногенератор; 7 – нагревательный узел; 8 – терморара; 9 – шибер; 10 – газоанализатор; 11 – панель управления



а)

б)

Рис. 4. ИК-спектры пропускания: а) необработанная мука; б) озонированная мука

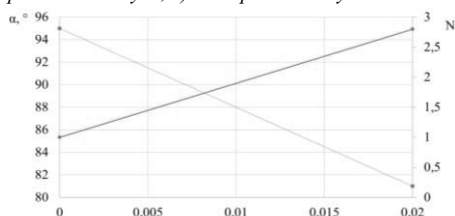
Впервые определена константа скорости реакции образования C=O групп при озонировании древесины ($k = 65,7 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$) на основе кинетической модели первого порядка.

Определена количественная связь между дозой озонирования D и снижением краевого угла смачивания α , описываемая эмпирической зависимостью:

$$\alpha = -700 \cdot D + 95 \quad (1)$$

Получена зависимость краевого угла смачивания и количества C=O групп от дозы озонирования, представленная на рис. 5.

Третья глава посвящена разработке математической модели озонирования измельченной древесины в условиях псевдооживленного слоя, учитывающей совмещенное влияние гидродинамики газового потока и начальной влажности сырья на изменение краевого угла смачивания. Физическая картина процесса включает два взаимосвязанных уровня: макроскопический – движение озона в объеме сырья, молекулярный – химическое превращение функциональных групп с образованием новых полярных центров.



* Изменение краевого угла смачивания — Изменение количества C=O групп

Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания и количества C=O групп от дозы озонирования

Принципиальная схема установки для озонирования и сушки древесного сырья представлена на рис. 6.

Процесс описывается системой дифференциальных уравнений переноса массы и энергии:

$$\frac{\partial C_{O_3}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial C_{O_3}}{\partial h} = k_{O_3} C_{O_3} \cdot F_M^*, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial \rho_n}{\partial h} = j_{пов.м} \cdot F_M^*, \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_{ср}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial T_{ср}}{\partial h} = \frac{[r \cdot j_{испол.м} - \alpha \cdot (T_{ср} - T_{мпов})] \cdot F_M^*}{c_{м.см} \cdot \rho_{см}}. \quad (4)$$

Начальные условия:

$$C_{O_3}(\tau = 0; h) = 0, \quad (5)$$

$$\rho_n(\tau = 0; h) = const, \quad (6)$$

$$T(\tau = 0; h) = const. \quad (7)$$

Граничные условия:

$$C_{O_3}(\tau; h = 0) = C_{O_3}(\tau - \partial \tau) + dC_{O_3}(\partial \tau), \quad (8)$$

$$\rho_n(\tau; h = 0) = \phi_{зад} \cdot \rho_n \text{ нас}, \quad (9)$$

$$T_{ср}(\tau; h = 0) = T_{ср}(\tau - \partial \tau) + dT_{ср}(\partial \tau). \quad (10)$$

Скорость изменения параметров на входе:

$$\left. \frac{\partial C_{O_3}}{\partial \tau} \right|_{h=0} = \frac{P_{O_3}}{C_{O_3}(P_{ср}) \cdot V}, \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial T_{ср}}{\partial \tau} \right|_{h=0} = \frac{K \cdot \Delta t \cdot F_{квл} \cdot \mu_{см}}{\rho_{см} \cdot V \cdot c_{\mu см}}. \quad (12)$$

Доза озонирования определяется как:

$$D = \Sigma(D_{iO_3} \cdot \tau_i). \quad (13)$$

Кинетическое уравнение образования карбонильных групп:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{h=h_i} = k_{C=O} \cdot C_{O_3}(t)|_{h=h_i} \cdot N(t)|_{h=h_i}. \quad (14)$$

Уравнения диффузии влаги и теплопроводности внутри частицы:

$$\left. \frac{\partial U_M}{\partial \tau} \right|_{h=h_i} = a_m \left(\frac{\partial^2 U_M}{\partial x^2} \right) \Big|_{h=h_i} + a_m \delta \left(\frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} \right) \Big|_{h=h_i}, \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial T_M}{\partial \tau} \right|_{h=h_i} = a_T \left(\frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} \right) \Big|_{h=h_i} + \frac{r_M \varepsilon}{c_M} \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right) \Big|_{h=h_i}. \quad (16)$$

Начальные условия внутреннего тепломассопереноса:

$$U_M(\tau = 0; x)|_{h=h_i} = U_{M.нач}, \quad (17)$$

$$T_M(\tau = 0; x)|_{h=h_i} = T_{M.нач}. \quad (18)$$

Граничные условия тепломассопереноса на поверхности частицы:

$$\alpha \cdot (T - T_{мпов})|_{h=h_i} - r_n \cdot j_{пов}|_{h=h_i} = -\lambda_M \left. \frac{\partial T_M}{\partial x} \right|_{x=0} \Big|_{h=h_i}, \quad (19)$$

$$j_{пов.м}|_{h=h_i} - \beta \cdot (\rho_{рав} - \rho_n) \Big|_{h=h_i} = 0, \quad (20)$$

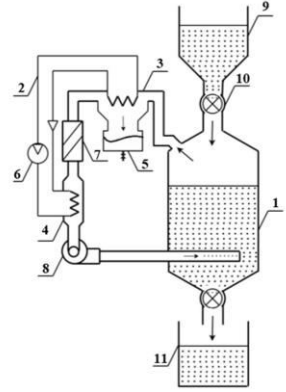


Рис. 6. Принципиальная схема установки для озонирования и сушки измельченного древесного сырья: 1 – камера сушки и озонирования материала; 2 – контур теплового насоса; 3 – охлаждающая зона теплового насоса; 4 – нагревательная зона теплового насоса; 5 – сборник конденсата; 6 – компрессор; 7 – генератор озона; 8 – вентилятор; 9 – бункер; 10 – питатель; 11 – сборник модифицированного материала

$$\text{где: } j_{\text{пов.м}}|_{h=h_i} = \alpha_{\tau} \frac{\partial U_{\text{м}}}{\partial x} + \alpha_{\text{м}} c \frac{\partial T_{\text{м}}}{\partial x} . \quad (21)$$

Мощность теплового насоса:

$$W_{\text{т.н}} = j_{\text{пов.м}} \cdot F_{\text{м}}^* \cdot r_{\text{п}} . \quad (22)$$

Верификация модели выполнена путём сопоставления расчётных и экспериментальных значений краевого угла смачивания, расхождение составило 2,3 % (рис. 7).

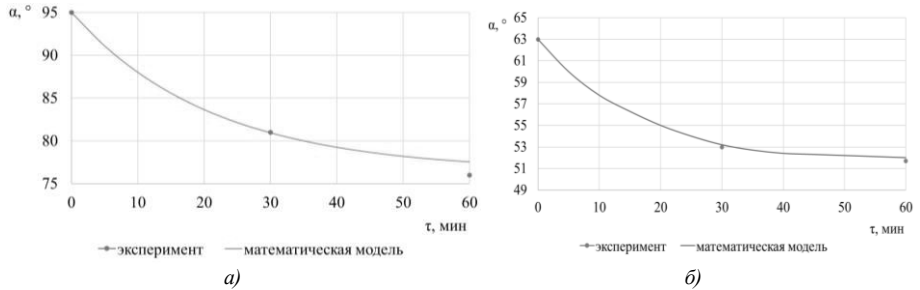


Рис. 7. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от продолжительности озонирования: а) для сухого сырья; б) для влажного сырья

На основе математического моделирования выявлено, что в процессе озонирования сухого древесного материала наблюдается рост содержания карбонильных групп на 185 %. Наличие влаги в сырье ингибирует процесс окисления: интенсивность образования С=О групп снижается на 35 % относительно показателей сухого образца. Таким образом, совмещённый процесс сушки и озонирования влажного сырья является нерациональным. В этой связи предложено разделение процессов: предварительная сушка материала вне реактора озонирования до влажности $\leq 8\%$, с последующим проведением исключительно химической модификации.

В четвертой главе исследовано влияние метода модификации наполнителя на свойства ДПК с матрицами из полигидроксibuтирата (ПГБ) и термопластичного крахмала (ТПК), а также полиэтилена высокого давления (ПЭВД), выбранного в качестве базового агента сравнения.

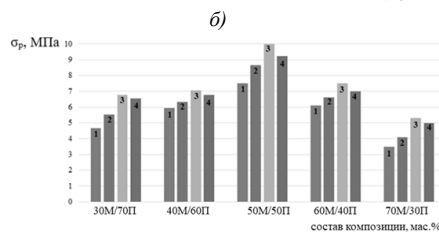
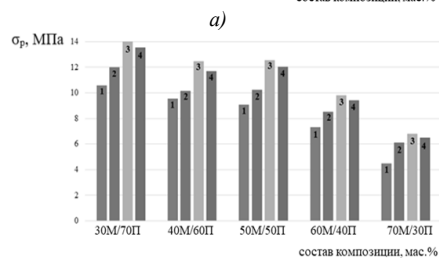
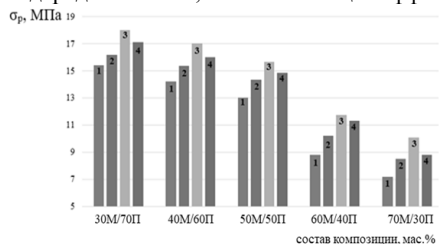
В отличие от ПГБ и ПЭВД, термопластичный крахмал не является коммерчески доступным сырьем, в этой связи было принято решение о его синтезе методом термомеханической пластификации в присутствии глицерина. Установлено, что содержание глицерина свыше 40 мас. % приводит к критической объемной усадке ($> 33\%$) в процессе дальнейшей эксплуатации и снижению прочности полимера. Определены рациональные параметры синтеза: содержание глицерина 30 мас. %, температура 140 °С. Полученный ТПК характеризуется показателем текучести расплава 2,5 г/10 мин, прочностью при растяжении 5,3 МПа и ударной вязкостью 9,83 кДж/м².

Плотность образцов определялась в соответствии с требованиями ГОСТ Р 57713-2017. В ходе исследования установлено, что плотность композитов возрастает с увеличением содержания древесной муки для всех типов полимеров. Наименьшую плотность показали композиты на основе ПЭВД, что коррелирует с плотностью самих полимерных матриц. Озонирование древесной муки обеспечивает максимальную плотность композитов по сравнению с необработанным наполнителем и термически обработанной мукой.

Предел прочности древесно-полимерных композитов при растяжении определялся согласно методике, установленной в ГОСТ 11262-2017. Испытуемые образцы растягивались с постоянной скоростью 50 мм/мин до момента разрыва. Результаты исследования представлены на рис. 8.

Композиты на основе ПЭВД продемонстрировали наивысшую прочность при растяжении, что объясняется высокой эластичностью и способностью полиэтилена эффективно перераспределять механические напряжения. Композиты на основе ПГБ показали средние значения прочности, а материалы на основе ТПК – наименьшую прочность. Модификация древесной муки озонотом и комбинированная обработка обеспечивают максимальный предел прочности для всех типов матриц.

Установлено, что увеличение содержания древесной муки способствует снижению предела прочности при растяжении, в то время как для композитов на основе ТПК максимум прочности достигается при увеличении наполнителя до 50 мас. % благодаря химической совместимости полисахаридной природы компонентов и образованию водородных связей, обеспечивающих эффективное армирование до указанного предела.



- полимер + необработанная мука
- полимер + термомука
- полимер + озонированная мука
- полимер + (термо+озонированная мука)

Рис. 8. Зависимость прочности при растяжении ДПК от метода обработки древесного наполнителя и соотношения с полимером: а) с ПЭВД; б) с ПГБ; в) с ТПК

Определение твердости древесно-полимерных композитов по методу Шора D показало, что для всех типов матриц твердость возрастает при увеличении содержания древесного наполнителя,

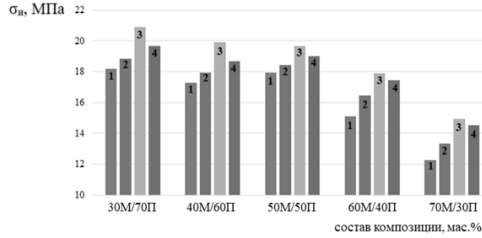
Результаты исследования по определению предела прочности при изгибе представлены на рис. 9. Установлено, что для композитов на основе ПЭВД и ПГБ максимальная прочность наблюдается при содержании древесной муки 30 – 50 мас. %, тогда как увеличение наполнения приводит к снижению показателя из-за дефицита полимерной матрицы для эффективного связывания частиц и концентрации напряжений.

Для композиций на основе ТПК выявлена иная зависимость: прочность возрастает при увеличении содержания наполнителя до 50 %, что свидетельствует о выраженном армирующем эффекте древесины для относительно мягкой крахмальной матрицы, однако дальнейшее увеличение наполнения снижает прочность.

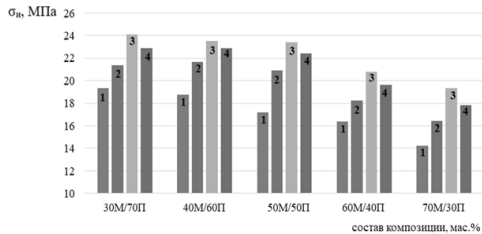
Определение величины ударной вязкости по Изоду показало, что увеличение содержания древесного наполнителя приводит к закономерному снижению ударной вязкости, так как жесткие частицы древесины ограничивают подвижность полимерных цепей и материал становится более хрупким.

При этом для любого состава композита модификация наполнителя обеспечивает существенный рост ударной прочности. Наибольшая ударная вязкость достигнута для композитов на основе полигидроксибутирата и полиэтилена, тогда как материалы на основе термопластичного крахмала показали стойкость к ударным нагрузкам ввиду жесткости и хрупкости крахмальной матрицы.

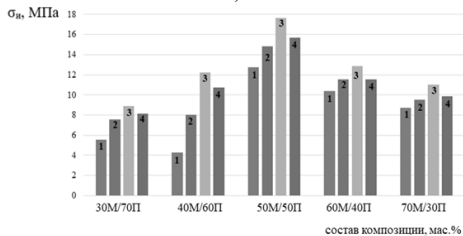
при этом композиты на основе полигидроксибутирата демонстрируют наибольшую твердость.



а)



б)



в)

- полимер + необработанная мука
- полимер + термомука
- полимер + озонированная мука
- полимер + (термо+озонированная мука)

Рис. 9. Зависимость прочности при изгибе ДПК от метода обработки древесного наполнителя и соотношения с полимером: а) с ПЭВД; б) с ПГБ; в) с ТПК



а)



б)

Рис. 10. Пресс-форма для изготовления контейнеров (а); биоразлагаемый контейнер (б)

Применение модифицированной древесной муки обеспечивает максимальные значения твердости по сравнению с необработанным наполнителем.

Исходя из экспериментальных данных определения физико-механических свойств ДПК можно сделать вывод, что озонирование позволяет улучшить характеристики материала, что объясняется повышением адгезии между матрицей и наполнителем.

В пятой главе представлены рекомендации по применению предложенной технологии, её экономическое обоснование, а также перспективы ее дальнейшего развития.

Разработана технология производства биоразлагаемых контейнеров для выращивания рассады с закрытой корневой системы методом горячего прессования при температуре 160 °С и давлении 70 бар (рис. 10, а).

Для сравнительной оценки эффективности технологии контейнеры изготовлены на основе двух биоразлагаемых матриц – ТПК и ПГБ с использованием 30 мас. % озонированной берёзовой муки (рис. 10, б).

Экспериментально установлено (рис. 11), что композиты на основе ТПК характеризуются более высокой скоростью биоразложения (потеря массы до 90 % за 90 суток компостирования) по сравнению с системами на основе ПГБ (до 65 %).

Впервые доказана возможность целенаправленного регулирования скорости деградации материала путём варьирования дозы предварительного озонирования наполнителя.

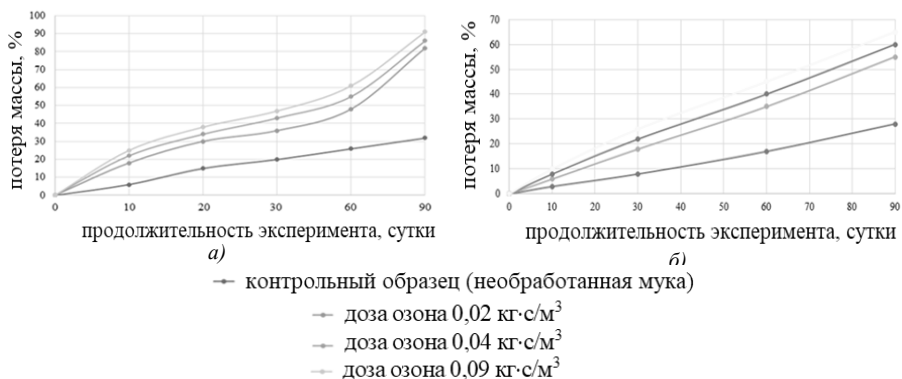


Рис. 11. Скорость биоразложения древесно-полимерных композитов в зависимости от дозы озона: а) система на основе ТПК; б) система на основе ПГБ

Технико-экономический анализ подтвердил преимущество технологии на основе ТПК: себестоимость изделия составляет 3,98 руб., срок окупаемости – менее 5 лет. Экономическая эффективность производства контейнеров на основе ТПК и озонированного древесного наполнителя составила 1 723 000 руб./год. Технология внедрена на ООО «НТЦ «Биополимер» (г. Ессентуки).

В приложении представлены акт внедрения и дипломы победителя конкурсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведён анализ современного состояния переработки древесных отходов в Республике Татарстан, в ходе которого установлено, что основным ограничением для их эффективного использования в производстве древесно-полимерных композитов является низкая межфазная адгезия между древесным наполнителем и полимерной матрицей. Сравнительный анализ существующих методов модификации древесины показал, что озонирование является перспективным, энергоэффективным и безопасным методом целенаправленной функционализации поверхности.

2. Проведено исследование химической и молекулярной динамики взаимодействия частиц озона с компонентами древесины. Установлено, что озон избирательно атакует лигнин, вызывая разрушение ароматических колец и образование карбонильных и карбоксильных групп. Доказана прямая зависимость между степенью окисления поверхности, изменением краевого угла смачивания от дозы озонирования. С увеличением дозы обработки угол снижается, что свидетельствует о переходе поверхности в гидрофильное состояние. На основе экспериментальных данных определена константа скорости реакции $k = 65,7 \text{ м}^3/(\text{кг}\cdot\text{с})$.

3. Разработана математическая модель процесса озонирования измельчённой древесины в условиях псевдооживленного слоя, учитывающая совмещённое влияние гидродинамики газового потока, кинетики окисления лигнина озоном и начальной влажности сырья на изменение краевого угла смачивания. Адекватность модели подтверждена высокой сходимостью теоретических и экспериментальных данных.

4. Экспериментально установлены рациональные режимные параметры озонирования: доза озонирования – $0,02 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$, температура – 40°C , влажность исходного сырья – не более 8 %.

5. Выявлены рациональные параметры синтеза ТПК, при которых достигаются оптимальные характеристики полимера: 30 мас. % глицерина, температура пластификации – 140 °С.

6. Проведено комплексное сравнение физико-механических и эксплуатационных свойств ДПК на основе трёх разных типов матриц: ПЭВД, ПГБ и ТПК. Установлено, что озонирование древесной муки способствует улучшению характеристик всех исследованных композитов. Выявлены рациональные соотношения компонентов для разных систем, обеспечивающие максимальные механические свойства: 70 мас. % полимера и 30 мас. % древесного наполнителя для систем на основе ПЭВД и ПГБ; 50 мас. % полимера и 50 мас. % древесного наполнителя для систем на основе ТПК. Для выявленных рациональных соотношений озонирование позволяет повысить прочность при растяжении на 11, 28, 23 % и прочность при изгибе на 8, 18, 25 % для систем на основе ПЭВД, ПГБ, ТПК, соответственно.

7. Определены сферы использования древесно-полимерных композиционных материалов на основе озонированного древесного наполнителя. Разработана технология производства биоразлагаемых контейнеров для выращивания растений с закрытой корневой системой на основе композита, содержащего 30 мас. % озонированной берёзовой муки и 70 мас. % термопластичного крахмала. Процесс реализован методом горячего прессования при 160 °С и давлении 70 бар. Техничко-экономический анализ показал, что себестоимость одного изделия составляет 3,98 руб., экономическая эффективность производства – 1 723 000 руб./год. Технология не зависит от импорта, сырьё доступно на территории Российской Федерации.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Дальнейшие перспективы развития видятся в апробации предложенной технологии предварительной обработки древесины озоном в процессах производства древесно-стружечных плит и фанеры с целью повышения их эксплуатационных характеристик и экологической безопасности.

Основные обозначения: ДПК – древесно-полимерный композит; ПЭВД – полиэтилен высокого давления; ПГБ – полигидроксibuтират; ТПК – термопластичный крахмал; ррhm – parts per hundred million; ИК – инфракрасный; %Т – процент пропускания; P_{oz} – производительность озоногенератора, кг/с; P_{cp} – полное давление среды, Па; C_{oz} – концентрация озона в смеси, кг/м³; $c_{u,cm}$ – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); F_{kald} – поверхность теплообмена калорифера, м²; F_m^* – удельная поверхность материала, характеризующаяся отношением суммы всех поверхностей материала, находящегося в камере, к объему агента обработки, м²; $T_{m,нач}$ – начальная температура материала, °С; $T_{m,пов}$ – температура поверхности материала °С; T_{cp} – температура среды, °С; U_m – влажность материала, %; $U_{m,нач}$ – начальная влажность материала, %; $W_{т.н}$ – мощность теплового насоса, Вт; a – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м²·с·К); a_T – коэффициент температуропроводности, м²/с; a_m – коэффициент массопроводности, м²/с; $J_{нов,м}$ – плотность потока испаряющейся из материала влаги, кг/(м²·с); K_{oz} – константа скорости химической реакции, м³/(кг·с); g_l – скрытая теплота парообразования, Дж/кг; x – пространственная координата внутри частицы, м; λ_m – коэффициент теплопроводности материала, Дж/(м·с·К); μ_{cm} – молекулярная масса смеси, кг/кмоль; ρ_{oz} – плотность озона, кг/м³; $\rho_{п.нас}$ – плотность насыщенного водяного пара, кг/м³; $\rho_{рав}$ – равновесная плотность пара, кг/м³; $\rho_{см}$ – плотность газовой смеси, кг/м³; $\phi_{зад}$ – заданная относительная влажность; h – высота, м; T – температура, °С; U – влажность древесной муки, %; θ – краевой угол смачивания, °; N – относительное количество образовавшихся С=О связей; D – доза озонирования, кг·с/м³; τ – время, мин; K – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м²·с·К); V – объем реакционной камеры, м³; g – скрытая теплота парообразования, Дж/кг; w – скорость

потока, м/с; β – коэффициент массоотдачи, Дж/(м²·с·К); δ – относительный термоградиентный коэффициент, 1/К.

Индекс: г – газ; кал – калорифер; мат – материал; нач – начальная; оз – озон; п – пар; пов – поверхность; см – смесь; ср – среда.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России по специальности 4.3.4:

1. Аникеева, К. Г. Обзор свойств древесно-полимерных композитов на основе биоразлагаемых полимеров / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин // Системы. Методы. Технологии. – 2023. – № 4 (60). – С. 160-169.

2. Аникеева, К. Г. Влияние двухступенчатой обработки наполнителя на свойства древесно-полимерного композита / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин // Аграрный научный журнал. – 2024. – № 6. – С. 88-98.

3. Аникеева, К. Г. Исследование эксплуатационных свойств биокомпозитов на основе ПГБ и древесной муки из отходов обрезки городских деревьев / К. Г. Аникеева, А. В. Сафина, Е. И. Байгильдеева, А. И. Шагеева // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 4. – С. 45-51.

4. Аникеева, К. Г. Влияние метода обработки древесного наполнителя на скорость биологического разложения древесно-полимерного композита / К. Г. Аникеева, Р. М. Зарипов, Н. Р. Галяветдинов, Р. Р. Хасаншин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 4. – С. 40-45.

5. Аникеева, К. Г. Влияние физико-химической модификации древесного наполнителя на механические свойства биоразлагаемого древесно-полимерного композита / К. Г. Аникеева, П. А. Кайнов, Р. Р. Сафин, В. И. Петров // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 3. – С. 62-67.

6. Аникеева, К. Г. Свойства биоразлагаемого древесно-полимерного композита на основе озонированного древесного наполнителя и полигидроксибутирата / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин, Н. Р. Галяветдинов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 2. – С. 59-65.

Статьи в научных изданиях, сборниках научных трудов и материалов конференций, индексируемых в базах данных Scopus:

7. Safina, A. Transition to biocomposites in conditions of city urbanization / A. Safina, K. Anikeeva, R. Safin // E3S Web of Conferences. – 2024. – Vol. 583. – P. 02003.

8. Anikeeva, K. Evaluation of properties of biodegradable wood-polymer composite based on ozonized wood filler and polyhydroxybutyrate for application in agricultural industry / K. Anikeeva, R. Safin // E3S Web of Conferences. – 2024. – Vol. 539. – P. 02031.

9. Anikeeva, K. Manufacturing a biodegradable container for planting plants based on an innovative wood-polymer composite / K. Anikeeva, R. Safin // Journal of Renewable Materials. – 2025. – Vol. 13, No. 11. – P. 2235-2252.

10. Anikeeva, K. G. The influence of two-step processing of wood filler on the properties of polyethylene-based wood-polymer composites / K. G. Anikeeva, R. R. Safin // Polymer Science, Series D. – 2025. – Vol. 18, No. 3. – P. 493-496.

Труды в прочих изданиях:

11. Аникеева, К. Г. Оценка влияния озонирования на свойства древесного наполнителя методом ик-спектроскопии / К. Г. Аникеева, А. А. Гирфанов // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2024. – № 66. – С. 325-330.

12. Аникеева, К. Г. Исследование влияния физико-химической модификации древесного наполнителя на прочностные характеристики древесно-полимерных композитов / К. Г. Аникеева,

Р. Р. Сафин // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 6. – С. 47-50.

13. Влияние модификации древесного наполнителя на механические свойства биоразлагаемого древесно- полимерного композита на основе термопластичного крахмала / К. Г. Аникеева, П. А. Кайнов, Р. Р. Сафин, Н. Р. Галяветдинов // Актуальные проблемы науки о полимерах : Материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 23–26 сентября 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 581-583.

14. Аникеева, К. Г. Влияние озонирования на адгезионные свойства натуральной и термомодифицированной древесины / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: Материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 01–14 апреля 2024 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2024. – С. 458-462.

15. Аникеева, К. Г. Подбор оптимального состава термопластичного крахмала для получения биоразлагаемой твердой упаковки / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин, Р. З. Хайруллин // Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности (ISTS "EESTE-2024"): Сборник научных трудов международного научно-технического симпозиума, посвященного 120-летию со дня рождения П.Г. Романкова, Москва, 20–22 февраля 2024 года. – Москва: Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), 2024. – С. 39-42.

16. Аникеева, К. Г. Оценка эффективности двухступенчатой модификации древесного наполнителя для улучшения эксплуатационных характеристик биокомпозитов / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин // Электроника, фотоника и киберфизические системы. – 2025. – Т. 5, № 3. – С. 51-55.

17. Аникеева, К. Г. Исследование физико-химических свойств термически модифицированной древесной муки методом ИК-спектроскопии / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин, П. А. Кайнов // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы XXI Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 07–17 апреля 2025 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2025. – С. 866-870.

18. Аникеева, К. Г. Влияние двухступенчатой обработки древесного наполнителя на свойства древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2025. – № 4. – С. 2-7.

19. Аникеева, К. Г. Определение ударной вязкости биоразлагаемого древесно-полимерного композита / К. Г. Аникеева, Р. Р. Сафин // Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Кострома, 26–28 марта 2025 года. – Кострома: Костромской государственный университет, 2025. – С. 214-217.

Заказ №

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, Казань, К. Маркса, д.68