

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Сафин Руслан Рушанович

Казань – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	13
1.1 Анализ отходов древесного сырья на территории Республики Татарстан.....	14
1.2 Применение древесных отходов в производстве древесно- полимерных композиционных материалов.....	18
1.3 Полимерные матрицы, применяемые в производстве древесно- полимерных композитов.....	29
ГЛАВА II. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ.....	43
2.1 Молекулярная динамика взаимодействия частиц озона с компонентами древесины.....	43
2.2 Исследование процесса озонирования древесных образцов.....	48
2.3 Обработка результатов исследования.....	57
ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ.....	61
3.1 Физическая картина процесса.....	61
3.2 Формализация процесса.....	64
3.3 Математическая модель озонирования измельченной древесины в условиях псевдооживленного слоя.....	66
3.4 Алгоритм решения математической модели.....	71
3.5 Результаты математического и физического моделирования.....	72
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ.....	86
4.1 Объекты исследования.....	87

4.2 Подготовка образцов древесно-полимерных композитов.....	95
4.3 Исследование свойств древесно-полимерных композиционных материалов.....	98
ГЛАВА V. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	117
5.1 Разработка технологии производства биоразлагаемых контейнеров для посадки растений с закрытой корневой системой.....	118
5.2 Оценка скорости биологического разложения посадочных емкостей в зависимости от дозы озонирования.....	121
5.3 Анализ экономической эффективности производства биоразлагаемых контейнеров.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения.....	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Дипломы победителя конкурсов .....	151

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Древесные отходы, образующиеся в результате деятельности деревообрабатывающих производств, в частности, при изготовлении пиломатериалов, фанеры, древесно-стружечных и древесноволокнистых плит, а также других видов изделий, представляют собой значительный ресурсный потенциал для современной промышленности [29]. Так, по данным Росстата, в 2022 году в Российской Федерации на долю обрабатывающих производств пришлось 340,1 млн тонн образованных отходов, среди которых значительную долю составляют технологические отходы деревообработки: опилки, стружка, шпон-рванина, обрезки плит и кромочные остатки [39]. В условиях перехода к принципам экономики замкнутого цикла и ужесточения экологических требований к обращению с промышленными отходами, вопросы их рационального использования приобретают не только технологическую, но и стратегическую значимость [23].

Одним из наиболее перспективных направлений применения древесных отходов является их использование в качестве наполнителя в древесно-полимерных композитах (ДПК). На сегодняшний день основной сферой применения ДПК является строительная отрасль [58], где они используются преимущественно для производства террасных досок благодаря сочетанию эксплуатационной долговечности и устойчивости к атмосферным воздействиям. ДПК также используются при изготовлении кровельных элементов, несущих и ограждающих конструкций, профилей для оконных и дверных блоков, фасадного сайдинга, а также декоративно-функциональных изделий.

Однако широкое промышленное внедрение ДПК на основе древесных отходов сдерживается фундаментальной проблемой – высокой гигроскопичностью древесины и развитием давления набухания, что приводит к снижению механических характеристик и ограничению сфер применения материала [48]. Для улучшения эксплуатационных свойств композитов на основе древесного наполнителя применяются различные методы его

модификации: фурфулирование и ацелирование, при которых снижается гигроскопичность материала, но уменьшается число активных центров для связи с полимером [47]; термическая модификация, снижающая гигроскопичность и одновременно приводящая к ухудшению прочностных и адгезионных свойств древесины [62]; ультрафиолетовое (УФ) облучение, вызывающее фотохимическую активацию лигнина, но обладающее крайне малой глубиной проникновения [40]; плазменная обработка, в ходе которой формируются полярные функциональные группы благодаря комбинированному воздействию УФ-излучения, ионной бомбардировки и окисления озоном [45], однако ее применение в промышленных масштабах затруднено из-за высокой стоимости технологии.

Анализ литературных данных показал, что несмотря на значительное количество существующих методов модификации древесного наполнителя, большинство из них ориентировано преимущественно на изменение объемных свойств материала, при этом не обеспечивается усиление межфазного взаимодействия наполнителя и полимера. В этой связи поиск новых, экологически безопасных и энергоэффективных методов, способных целенаправленно изменять поверхностную химию древесного сырья, становится важной научной задачей.

Одним из методов окислительной модификации органических материалов, сочетающих в себе вышеперечисленные характеристики, является озонирование, которое широко применяется для делигнификации [22], функционализации углеродных нанотрубок, целлюлозных нановолокон и текстильных волокон. Известно, что данный метод модификации приводит к образованию карбонильных и карбоксильных групп, повышая реакционную способность материалов [37, 4, 77, 105], однако его потенциал как инструмента целенаправленного повышения гидрофильности поверхности древесины остается неисследованным.

В этой связи исследование озонирования как метода поверхностной обработки измельченной древесины и оценка его влияния на межфазное

взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей является актуальной задачей с позиций как научного, так и теоретического подхода к данному вопросу.

При этом в условиях острой экологической проблемы, связанной с накоплением отходов из пластика, все большее внимание уделяется переходу от традиционных полиолефинов, таких как полиэтилен и полипропилен, разложение которых занимает сотни лет [5], к полностью биоразлагаемым полимерным системам. В настоящей работе для комплексного сравнения свойств ДПК выбраны три различных типа полимерных матриц: полиэтилен высокого давления (ПЭВД), как наиболее распространенный промышленный полиолефин, служащий базовым агентом сравнения; полигидроксibuтират (ПГБ), наиболее близкий к ПЭВД по механическим и технологическим характеристикам, однако отличающийся высокой стоимостью и зависимостью от импорта, что ограничивает его доступность на отечественном рынке; термопластичный крахмал (ТПК) – полностью возобновляемый, биоразлагаемый и доступный материал растительного происхождения.

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» и 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, L. Klyosov, A. Korpela., P. Evans и др. [29, 45, 50, 54, 58, 65, 74, 82, 83].

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. Салимгараевой, V. E. Reinsch и др. [9, 25, 47, 55, 60, 65, 97, 98].

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 [8, 33, 48, 52, 90, 93, 95].

**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 счет 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 озоновой 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 псевдооживленного 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 трех 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 измельченной 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 (березы) 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 березовой муки в качестве материала для изготовления биоразлагаемых контейнеров. Установлена зависимость скорости биоразложения от дозы озонирования: при воздействии озона в дозе 0,02 кг·с/м<sup>3</sup> 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 измельченной древесины в условиях псевдооживленного слоя, учитывающая совмещенное влияние начальной влажности древесного сырья и гидродинамики газового потока на изменение краевого угла смачивания.
4. Рациональные режимные параметры ведения процесса озонирования поверхности измельченной 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 березовой 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.

**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 энергоэффективности, 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 153 страницах машинописного текста, включает 71 рисунок, 9 таблиц. Список литературы включает 109 наименований цитируемых работ, в том числе 44 наименования работ зарубежных авторов.

## ГЛАВА I. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

В настоящее время лесопромышленный комплекс сталкивается с проблемой утилизации древесных отходов из-за образования их значительного количества на всех стадиях лесозаготовительного и деревоперерабатывающего процессов. Существующие методы утилизации являются неэффективными и приводят к накоплению залежей отходов, которые занимают полезные площади, создают риск возникновения пожаров. Наиболее перспективным направлением переработки данного сырья является его использование в качестве древесного наполнителя при производстве древесно-полимерных композитов. Однако, несмотря на значительный потенциал применения древесных отходов в качестве наполнителей, высокие требования к механическим, физическим и химическим свойствам материалов на их основе ограничивают их широкое применение. Вследствие низкой совместимости древесного наполнителя с полимерными матрицами возникает задача поиска решений для модификации и совершенствования древесного сырья.

В последние годы проведено множество исследований, направленных на улучшение свойств древесно-полимерных композитов путем модификации древесной составляющей [51, 7, 65, 11]. Повышенные требования к долговечности и эксплуатационной стойкости древесно-полимерных композитов обуславливают актуальность поиска эффективных способов модификации древесины. В частности, особое внимание в исследованиях уделяется методам, позволяющим добиться устойчивости материала влаге, ультрафиолетовому излучению и термоокислительным процессам. К ним относятся: высокотемпературная обработка, химическая модификация, а также введение в структуру наполнителя специальных модификаторов.

Глава посвящена комплексному анализу современного состояния отрасли производства древесно-полимерных композитов. В рамках исследования проведен обзор используемых полимерных матриц и методов модификации

древесного наполнителя, а также выполнена систематизация древесных отходов Республики Татарстан с разработкой их классификации.

Анализ отечественной и зарубежной литературы, научных публикаций, патентных документов позволил выявить ключевые проблемы и технологические ограничения существующих решений, а также предложить новые, перспективные пути их решений. Итогом является создание инновационных материалов с улучшенными характеристиками для применения их в сельскохозяйственной отрасли, что способствует развитию экологически чистых технологий при производстве древесно-полимерных композитов.

### **1.1 Анализ отходов древесного сырья на территории Республики Татарстан**

Древесные отходы – это остатки древесины, образующиеся в результате лесозаготовительной и деревообрабатывающей деятельности, а также при уборке зеленых насаждений, сносе деревянных зданий, аварийном падении деревьев и т. д. Согласно общепринятой классификации, древесные отходы подразделяются на несколько категорий в зависимости от их происхождения, физико-механических характеристик и потенциала вторичного использования.

Первичные древесные отходы образуются непосредственно в процессе лесозаготовки и включают в себя пни, вершинники, сучья, кору, неликвидную древесину и другие остаточные материалы. Вторичные отходы образуются при переработке древесины на предприятиях деревообрабатывающей промышленности – это опилки, стружка, шпон, горбыль и прочие технологические остатки. Отдельную группу составляют крупногабаритные древесные отходы, образующиеся в городских условиях: поваленные деревья, обрезанные ветви, старые паркетные доски, мебель и т.п [1].

Республика Татарстан характеризуется развитым лесопромышленным комплексом, включающим предприятия по заготовке, первичной переработке и производству продукции из древесины. Согласно статистическим данным [53],

площадь лесного фонда составляет более 1,7 млн га, запас древесины – около 250 млн м<sup>3</sup>. Ежегодный объем заготовки древесины достигает 2292 тыс. м<sup>3</sup> [27], при таком объеме лесозаготовок неизбежно образуется большое количество отходов. По данным Министерства лесного хозяйства РТ [56], ежегодно в регионе образуется около 1,5 – 2 млн тонн древесных отходов. Исследования показывают, что при среднем коэффициенте выхода отходов в размере 25 – 30 % от объема заготовленной древесины в год в республике образуется около 600 тыс. м<sup>3</sup> древесных отходов только на этапе лесозаготовок [56]. Если добавить сюда отходы деревообрабатывающих предприятий и городских источников, то общий объем может превышать 1 млн м<sup>3</sup> в год.

В этой связи одной из наиболее острых экологических и экономических проблем в Республике Татарстан является накопление древесных отходов, образующихся в результате лесозаготовительной, деревообрабатывающей и строительной деятельности [42]. Основными источниками древесных отходов в Татарстане являются: лесозаготовительные предприятия, где образование первичных отходов происходит при вырубке деревьев; деревообрабатывающие комбинаты, где отходы образуются в виде опилок, стружки, щепы; производства мебели и отделочных материалов, где отходы образуются после раскроя ламинированных древесных плит.

Неправильная утилизация древесных отходов представляет серьезную опасность, при их накоплении на полигонах или несанкционированных свалках происходят процессы гниения, кроме того, самовозгорание отходов древесины может послужить причиной пожаров, а химические примеси, содержащиеся в некоторых видах отходов (например, в обработанной древесине), загрязняют почву и грунтовые воды. Таким образом, неверное обращение создает реальную угрозу окружающей среде и здоровью населения.

В данных условиях вопрос эффективного управления древесными отходами приобретает особую актуальность [64]. Необходимость поиска решений для минимизации их образования, а также внедрения современных технологий утилизации и переработки требует комплексного анализа текущей

ситуации, включая оценку объемов, состава и источников образования отходов. Так, на основании анализа отечественной литературы и статистических данных разработана классификация древесных отходов, представленная на рисунке 1.1.

Согласно данным, представленным в классификации, отходы лесозаготовки составляют значительную часть, так как данный процесс включает в себя несколько этапов: валку деревьев, обрезку сучьев, сбор и погрузку древесины. На каждом из этих этапов образуются отходы, которые составляют от 25 до 30 % от общего объема заготовленной древесины [1].

Лесозаготовительные отходы могут быть использованы вторично, например, для производства топливных гранул, в то время как сучья, вершинные части деревьев и щепы могут быть переработаны в древесно-стружечные плиты (ДСП), древесноволокнистые плиты средней плотности (МДФ) и другие плитные материалы. Согласно данным исследования [33], потенциальная экономическая выгода от полной переработки лесозаготовительных отходов в регионе может составить до 2 млрд рублей в год.

Республика Татарстан является одним из лидирующих деревообрабатывающих регионов России, где на ключевых предприятиях, таких как ООО «Кастамону Интегрейтед Вуд Индастри», «Татарстанский деревообрабатывающий комбинат», «Березка», «Мебельная фабрика «Агат» ежегодно производится более 1,8 млн м<sup>3</sup> продукции. Исследование Иванова А. С. [96] показывает, что лишь около 30 % этих отходов перерабатывается повторно, в то время как остальные попадают на свалки или утилизируются неконтролируемым образом.

В структуре лесов Республики Татарстан преобладают хвойные и лиственные породы. По данным [41], около 58 % лесного фонда составляют хвойные породы (сосна, ель, лиственница), а остальные 42 % – лиственные (береза, осина, дуб, ольха, клен и другие). В зависимости от породы, отходы различаются по плотности, влажности, содержанию смол и целлюлозы, что влияет на способы их переработки. Согласно исследованию [27], хвойные породы широко используются в строительстве, производстве пиломатериалов и

целлюлозно-бумажной промышленности, а также для производства топливных гранул.

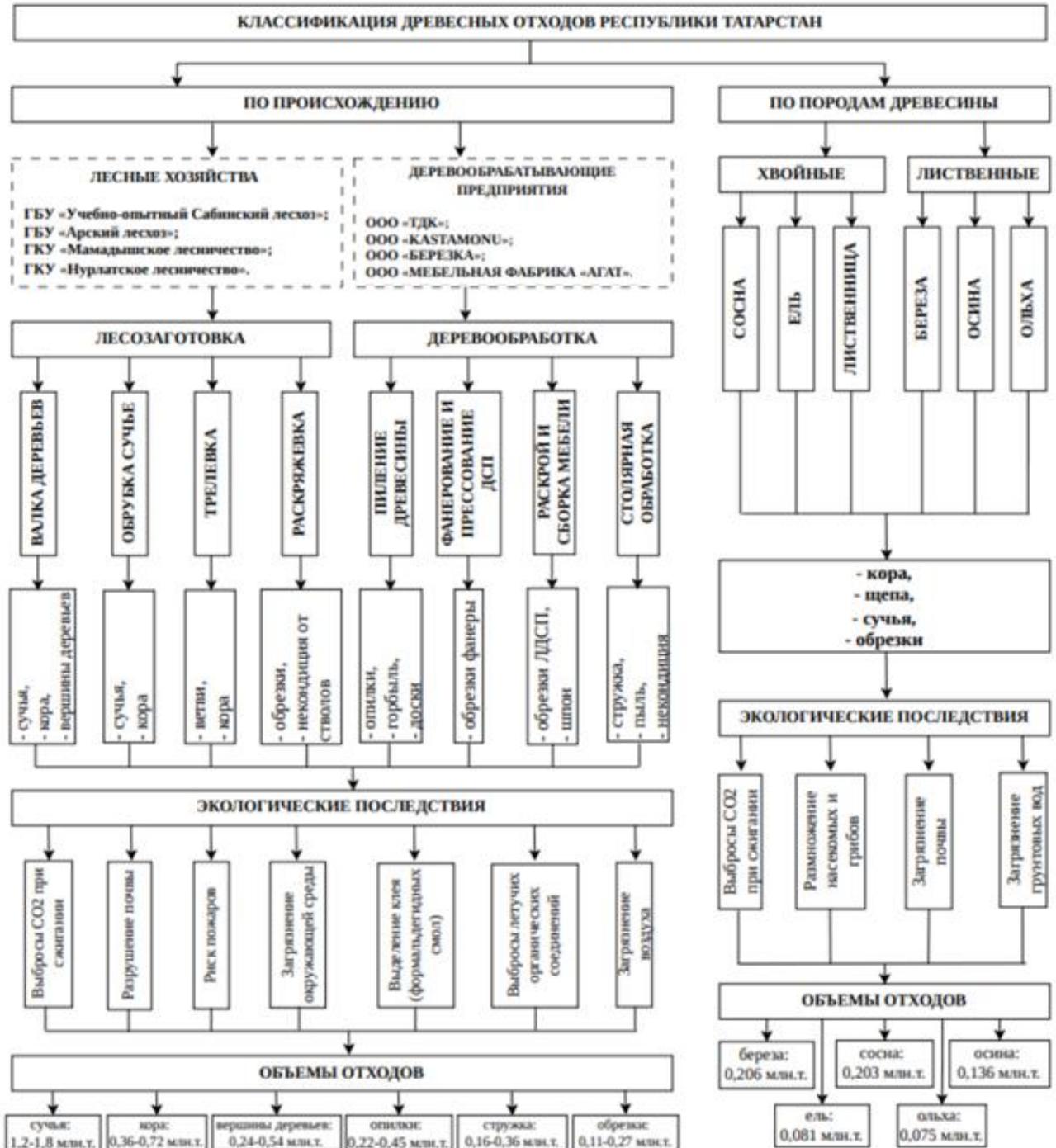


Рисунок 1.1 – Классификация древесных отходов

Среди отходов лиственных пород самая массовая группа приходится на отходы березы, однако их значительная часть (березовая щепы, опилки и технологические обрезки) остается неиспользованной из-за отсутствия рентабельных технологий переработки.

Исходя из вышеизложенного, в диссертационной работе в качестве модельного объекта выбраны отходы лиственных пород (береза), а основной научной задачей определено исследование и разработка методов модификации древесного наполнителя с целью повышения его совместимости с полимерными матрицами и обеспечения получения ДПК с заданными эксплуатационными характеристиками.

## **1.2 Применение древесных отходов в производстве древесно-полимерных композиционных материалов**

Согласно стратегии Российской Федерации по переходу к экономике замкнутого цикла, предпочтение отдается минимизации отходов и их повторному применению в качестве сырья. В этой связи одним из актуальных направлений применения древесных отходов является их использование в качестве сырья для изготовления древесно-полимерных композиционных материалов, которые распространены в строительной промышленности, автомобилестроении, производстве мебели и других отраслях благодаря их эксплуатационным характеристикам, таким как долговечность, стойкость к биоразложению и влаге, а также высокой механической прочности.

В исследовании [55] рассмотрены основные характеристики полимерных композиционных материалов с древесными наполнителями и оценка возможности использования вторичных ресурсов при их производстве. Выделяют 3 типа материалов с древесным наполнителем: древесно-наполненные полимеры (ДНП) и древесно-полимерные композиты, композиты с наполнителями в виде древесных стружек и волокон, а также древесно-слоистые пластики.

К ДНП и ДПК относятся материалы, в которых наполнителем являются древесная мука или мелкая щепа в количестве до 50 % для ДНП и от 50 до 85 % для ДПК. В качестве связующих для этой группы композитов применяют термопластичные полимеры, в основном полипропилен, полиэтилен и

поливинилхлорид. Материалы этой группы характеризуются легкостью механической обработки, прочностью удержания крепежных элементов, малой плотностью, низким водопоглощением.

Авторами сделан вывод о том, что полимерные композиционные материалы с древесными наполнителями являются альтернативной заменой натуральной древесине, выгодно отличаясь от нее стойкостью к гниению, долговечностью и водостойкостью. При этом большое разнообразие наполнителей, связующих, добавок и соотношений между ними, а также технологий производства рассматриваемых композитов позволяет получать изделия высокого качества и варьировать значения основных эксплуатационных свойств в широких пределах с получением изделий различного назначения.

Колосова А.С. и др. [31] отметили, что к наиболее распространенному дисперсному наполнителю органического происхождения для изготовления полимерных композиционных материалов относится древесная мука, для получения которой используется мягкая древесина (сосна и канадская пихта) или твердая древесина (ясень или клен), когда присутствие древесной смолы нежелательно. Древесную муку сочетают с минеральными наполнителями, она отличается низкой абразивностью, что повышает модуль упругости при изгибе и значительно повышает вязкость.

Важным этапом в производстве ДПК является обработка древесного наполнителя, которая направлена на улучшение его адгезии с полимерной матрицей, что в свою очередь влияет на физико-механические свойства конечного продукта. Согласно классификации, разработанной в диссертации [46], методы модификации древесины подразделяются на механические, биологические, химические, физические и физико-химические (рисунок 1.2). Механические методы модификации, основанные на изменении структуры древесины путем механического воздействия без применения химических реагентов или биологических процессов, включают в себя пиление, строгание, фрезерование, окорку и дробление.



Рисунок 1.2 – Классификация методов модификации древесины [46]

Файзуллин И.З. и др. [57] рассматривали вопрос влияния размера частиц древесной муки на свойства древесно-полимерных композитов. Было установлено, что более крупные фракции древесной муки имеют тенденцию к повышенному поглощению влаги и набуханию, что негативно сказывается на стабильности формы ДПК. Поэтому автор рекомендует использовать древесный наполнитель с оптимальной дисперсностью, обеспечивающей как хорошие физико-механические свойства, так и минимальное водопоглощение.

Биологическая модификация, в частности, ферментативный гидролиз, применяется для разложения целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в древесине с целью изменения свойств и повышения доступности древесины для химических реакций.

Химическая модификация представляет собой процесс изменения ее химического состава или структуры путем введения новых химических соединений, которые взаимодействуют с компонентами древесины. Это позволяет значительно улучшить водостойкость, прочность, устойчивость к биологическому воздействию и другим факторам. К методам химической модификации поверхности наполнителя относятся ацелирование,

фурфулирование, этерификация, пропитка терморезактивными смолами или мономерами.

B.S.W. Dawson и др. [73] исследовали повышение стойкости к фотодеградации путем частичной делигнификации перуксусной кислотой поверхностных клеток досок на глубину 2 – 3 мм с сохранением целостности тканей поверхности древесины в делигнифицируемой зоне. Имеются исследования обработки древесных материалов концентрированными кремнийорганическими соединениями [106]. Кремнийорганические соединения наносились на четыре различных подложки: плиты с ориентированной плоской стружкой, древесноволокнистые плиты средней плотности, массивную древесину, фанеру. Обработка образцов кремнийорганическими соединениями показала потенциал улучшения водоотталкивающих характеристик массивной древесины и фанеры, но ее эффективность снизилась после искусственного выветривания.

Физико-химические методы модификации древесины заключаются в изменении химического состава древесины физическими методами, в частности такими, как плазменная или термическая модификация. Термическое модифицирование древесного наполнителя представляет собой процесс глубокой термообработки древесины при температуре 160 – 240 °С в инертной или ограниченной кислородной среде [61].

Целью такой обработки является снижение содержания гидроксильных групп в целлюлозе, что уменьшает гигроскопичность материала и повышает его биостойкость. Кроме того, термическая обработка изменяет химический состав древесины, уменьшая содержание гемицеллюлоз и повышая долю лигнина, что положительно влияет на совместимость с полимерной матрицей [50].

Салимгараева Р.В. отмечает, что использование термически модифицированного древесного наполнителя позволяет значительно повысить качество получаемых композиционных материалов и их устойчивость к внешним воздействиям, особенно во влажной среде [47]. Это подтверждается исследованиями [60], которые показывают, что термомодифицированный

древесный наполнитель обеспечивает лучшие прочностные характеристики ДПК по сравнению с немодифицированным аналогом.

Сафин Р.Р. и др. [49] предложили оригинальную технологию обработки древесного сырья в барабанных аппаратах, позволяющую добиться равномерного нагрева и контроля параметров термообработки. Авторы особо подчеркивают необходимость точного регулирования температуры и времени выдержки, поскольку чрезмерная термическая обработка может привести к разрушению структуры целлюлозы и ухудшению механических свойств конечного продукта.

Хасаншин Р.Р. продолжил развивать технологию термического модифицирования древесного наполнителя, уделяя особое внимание комплексному подходу к улучшению эксплуатационных характеристик ДПК. В работе [59] подробно рассмотрены механизмы взаимодействия термически модифицированного древесного наполнителя с различными типами полимерных матриц, включая полиэтилен, полипропилен и жесткий поливинилхлорид. Одним из ключевых выводов стало то, что термическая обработка способствует образованию более плотного соединения между наполнителем и полимером, что улучшает передачу нагрузки и повышает прочность композита. Более того, Хасаншин Р.Р. предложил новую технологию, основанную на двухстадийной термической обработке древесного наполнителя, которая позволяет дополнительно повысить устойчивость ДПК к циклическому увлажнению и замораживанию.

Таким образом, термическая модификация древесного наполнителя остается актуальной областью исследований, особенно в условиях растущего интереса к экологичным и долговечным материалам. Продолжение работ в этом направлении позволит не только расширить ассортимент выпускаемых ДПК, но и повысить их конкурентоспособность на мировом рынке.

Плазма – это реакционноспособная среда, с высокой плотностью ионизированных и возбужденных частиц, которые могут изменять свойства поверхности даже обычно инертных материалов, таких как керамика. В

частности, модификация поверхностной свободной энергии материалов может улучшить прочность адгезии, свойства поверхности и биосовместимость.

М. Moreau и др. [91] представили две категории плазмы: термическую и нетепловую. Термическая плазма получается при высоком давлении ( $\geq 105$  Па) и для реализации необходима значительная мощность (до 50 МВт). Температура газа практически одинакова для всех составляющих плазмы и может быть очень высокой ( $5 \times 10^3$  К до  $20 \times 10^3$  К). Нетепловая плазма получается при более низких давлениях и потребляет меньше энергии. Термическая и нетепловая плазмы характеризуются температурой электронов, значительно превышающей температуру газа (макроскопическая температура), и, следовательно, не представляют собой локального термодинамического равновесия. Таковую плазму можно генерировать электрическими разрядами в газах низкого давления. Третья категория плазмы, пределы которой четко не определены, была предложена как промежуточная между двумя другими. Обычно эту плазму относят к категории нетепловой плазмы, поскольку она образуется при атмосферном давлении и температуре окружающей среды. Эта плазма низкой температуры и среднего давления представляет особый интерес с технической и промышленной точки зрения, поскольку не требует экстремальных условий.

Распространенными источниками плазмы для обработки материалов являются газовые атмосферы, вакуумные дуги и лазеры. Газовая плазма воспламеняется путем подачи потенциала через газ при атмосферном или более низком давлении, а потенциал пробоя зависит от давления и ширины разрядного промежутка. Плазменная обработка часто применяется для модификации поверхности с целью воздействия на различные свойства материала, в частности адгезию.

Поскольку одной из ключевых проблем, ограничивающих долговечность и стабильность свойств ДПК, является слабая совместимость между гидрофильным древесным наполнителем и гидрофобной полимерной матрицей, использование плазменной обработки позволяет решать эту проблему. Однако

данная технология остается дорогостоящей, поэтому исследователи продолжают поиск более дешевых методов модификации.

Одним из таких перспективных направлений исследования является ультрафиолетовая модификация древесного наполнителя, которая представляет собой процесс обработки поверхности древесных частиц УФ-излучением с длиной волны 200 – 400 нм с целью изменения ее химической структуры и увеличения содержания полярных функциональных групп. Это позволяет повысить смачиваемость поверхности, улучшить взаимодействие с полимерной матрицей и, тем самым, увеличить прочность связи между компонентами композита. По сравнению с другими способами модификации (например, химической или термической обработкой), УФ-метод считается более экологичным, экономически выгодным и легко интегрируемым в существующие производственные процессы.

Процесс УФ-модификации основан на фотохимических реакциях, происходящих в лигнине – основном структурном компоненте древесины. Лигнин содержит фенильные группы, чувствительные к ультрафиолетовому излучению, которые при облучении разрушаются с образованием карбонильных и карбоксильных групп. Эти новые функциональные группы увеличивают полярность поверхности древесины, улучшая ее совместимость с полимерами.

В диссертации Гирфанова А.А. [10] исследовано влияние ультрафиолетовой обработки на свойства термомодифицированной древесины, УФ-излучение рассматривалось как метод предварительной активации поверхности с целью улучшения ее смачиваемости и повышения эффективности пропитки огнебиозащитными составами. Экспериментально подтверждено, что воздействие ультрафиолетового излучения в спектральном диапазоне 185 – 265 нм инициирует фотоокислительную деструкцию поверхностного слоя древесины. В ходе процесса наблюдается частичное разрушение лигнина, вымывание экстрактивных веществ и формирование полярных функциональных групп, что подтверждается данными ИК-

спектроскопии.

Эти химические изменения приводят к существенному уменьшению краевого угла смачивания: для натуральной сосны при дозе облучения 7,4 кДж/м он снижается на 81 %. Это указывает на рост поверхностной энергии и улучшение адгезионных характеристик материала. При этом термомодифицированная древесина демонстрирует меньшую чувствительность к УФ-воздействию: для достижения сопоставимого эффекта требуется повышенная доза излучения, что связано с уменьшением содержания лигнина и гемицеллюлоз после термообработки.

Хасаншина Р.Т. [63] исследовала УФ-облучение как эффективный метод модификации поверхности древесины для улучшения ее смачиваемости и адгезионной способности. Экспериментальные данные показали, что обработка УФ-излучением (185 – 250 нм) в течение 30 – 60 минут приводит к значительному снижению краевого угла смачивания: на 16 – 82 % для бука и на 18 – 70 % для лиственницы по сравнению с необработанными образцами.

Исследования Пузакова В.Е. и соавт. [40] продемонстрировали, что ультрафиолетовое облучение эффективно модифицирует поверхностные свойства древесины за счет фотохимических изменений в ее структуре. Эксперименты показали, что УФ-обработка приводит к высокой смачиваемости древесины и максимальная смачиваемость достигается после 1,5 ч облучения для сосны и 2,5 ч для бука, что объясняется различиями в плотности и пористости пород. Авторы связывают наблюдаемый эффект с очисткой поверхности, открытием пор, а также увеличением полярной составляющей свободной поверхностной энергии вследствие образования функциональных групп в результате фотоокисления лигнина.

В работе [74] проведены исследования по сравнительному анализу различных методов модификации древесного наполнителя, включая термическую, химическую и УФ-обработку. По их данным, УФ-модификация имеет ряд преимуществ: она экологически безопасна, не требует применения токсичных реагентов, экономически выгодна и легко

масштабируема для промышленного применения.

Влияние УФ-обработки на цветовые характеристики древесного наполнителя изучено в исследовании [103]. Под действием УФ-излучения лигнин разрушается с образованием хинонов и других хромофорных структур, что приводит к потемнению поверхности древесины и служит ограничением при изготовлении декоративных композитов, где важна сохранность исходного цвета. Изменение цвета начинается через 10 – 30 минут интенсивного облучения и усиливается со временем. Таким образом, УФ-модификация древесного наполнителя является перспективным средством повышения эксплуатационных свойств древесно-полимерных композитов. Исследования, проведенные за последние годы, демонстрируют положительное влияние данного метода на такие характеристики, как водостойкость, прочность и морозостойкость. Для успешного внедрения технологии в промышленность необходимы дальнейшие исследования и создание опытных производств.

Озонирование древесного наполнителя является еще одним перспективным методом модификации для улучшения физико-химических свойств композиционных материалов. Эта технология нашла свое применение в области создания новых композитов с улучшенной адгезией между различными наполнителями и полимерной матрицей, что важно для повышения механических характеристик, долговечности и стабильности изделий.

В исследовании Мамлеевой Н.А. [32] показано, что при обработке древесины сосны озоном в первую очередь разрушается лигнин. Озон воздействует на ароматические структуры лигнина, особенно гваяцильные фрагменты, превращая их в водорастворимые кислоты – щавелевую, муравьиную и глиоксальную. При этом целлюлоза сохраняется в значительной степени, если не превышать определенную дозу озона (до 1,5 ммоль на грамм сырья). В этих условиях удастся удалить 36 – 42 % лигнина, почти не затрагивая полимерную цепь целлюлозы. Небольшое увеличение кристалличности целлюлозы объясняется тем, что в первую очередь разрушаются менее упорядоченные компоненты – гемицеллюлозы и аморфные

участки целлюлозы, которые тесно связаны с лигнином.

В диссертации Аутлова С.А. [3] исследованы закономерности химических и структурных изменений лигноцеллюлозного комплекса при озонировании древесины осины и сосны. Установлено, что эффективность процесса напрямую зависит от влажности образца: максимальная делигнификация достигается при влажности, превышающей точку насыщения волокна (50 – 60 %), когда озон растворяется в свободной воде и обеспечивает доступ к внутренним структурам клеточных стенок.

Определено, что озон избирательно атакует лигнин, в первую очередь гваяцильные и сиригильные фрагменты, приводя к разрушению ароматических колец и образованию низкомолекулярных водорастворимых продуктов: карбоновых кислот (щавелевой, муравьиной), альдегидов и производных муконовой кислоты. При этом степень делигнификации может достигать 93 % для осины и 80 % для сосны без использования традиционных щелочных или кислотных варок.

Использование озона как эффективного агента для обработки древесины также исследуется в контексте достижения экологичности в смежных технологических процессах. Безопасность для окружающей среды, возможность использования в условиях обычного атмосферного давления и при комнатной температуре делают озонирование привлекательной альтернативой другим химическим методам модификации.

В исследовании [83] показано, что газофазное озонирование сухой древесины (ель, термомодифицированная сосна, береза) приводит к значительному улучшению смачиваемости ее поверхности. Это обусловлено увеличением свободной поверхностной энергии древесины, в первую очередь за счет роста ее полярной составляющей. Установлено, что озон реагирует преимущественно с лигнином на поверхности древесины, вызывая его частичную деструкцию и образование полярных функциональных групп – карбонильных (C=O) и карбоксильных (–COOH). Эти группы повышают гидрофильность поверхности, что подтверждается снижением угла смачивания

водой и увеличением поглощения воды. Авторы рассматривают газофазное озонирование как экологически безопасный и эффективный способ функционализации поверхности древесины, направленный на улучшение адгезии водных клеев, лаков и других покрытий.

Изобретение [36] относится к технологии подготовки древесного сырья для производства древесных плит. Способ заключается в обработке древесных частиц в камере, где создается псевдооживленный слой, насыщаемый озоном, и постоянное электрическое поле между зоной вывода частиц и нижней частью слоя. Технический результат – повышение эффективности обработки за счет получения готового продукта в одну стадию, пригодного для изготовления древесных плит с улучшенными экологическими свойствами.

На основании вышеизложенного можно выделить основные преимущества использования озонирования как метода модификации поверхности древесного сырья: улучшение смачиваемости и распределения наполнителя в полимерной матрице за счет образования полярных функциональных групп, возможность производства материалов с улучшенными свойствами.

Вместе с тем, существуют определенные вызовы, требующие дальнейшего изучения. К ним относятся необходимость точного контроля степени окисления, предотвращение чрезмерной деструкции структуры древесных волокон, а также оптимизация технологического процесса с точки зрения экономической эффективности и масштабируемости.

Таким образом, озонирование древесного наполнителя является конкурентоспособной альтернативой традиционным методам модификации и имеет большой потенциал для внедрения в промышленное производство древесно-полимерных композитов. Для дальнейшего развития технологии необходимо проведение комплексных исследований, направленных на определение параметров обработки, моделирование реакционных механизмов и создание новых рецептур композиционных материалов, учитывающих принципы экологически чистого производства.

### 1.3 Полимерные матрицы, применяемые в производстве древесно-полимерных композитов

Основой древесно-полимерных композитов является полимерная матрица, которую укрепляют древесными волокнами или частицами. В качестве полимерных матриц чаще всего используют полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ) и другие термопластичные полимеры.

В работе Klyosov A. и др. [82] подробно рассмотрены различные типы полимерных матриц, их взаимодействие с древесными наполнителями, а также методы их обработки. Авторы акцентируют внимание на значении совместимости между полимерной матрицей и древесным компонентом для достижения оптимальных механических свойств ДПК.

В работе [84] авторами охарактеризованы древесно-полимерные композиты, в состав которых в качестве полимерной матрицы добавлен полиэтилен высокого давления и древесные опилки. Были изучены зависимости прочности при растяжении и изгибе, морфология и угол контакта с водой от количества древесных частиц в составе. Установлено, что механические свойства композиции улучшились с увеличением количества древесных опилок на 30 мас. % в сочетании с 7 %  $\text{CaCO}_3$ . Композиты горячего прессования имеют очень низкое водопоглощение и разбухание по толщине, что делает изделия стабильными во влажной среде. С другой стороны, водопоглощение и разбухание по толщине увеличиваются с увеличением содержания древесины. Благодаря улучшенному межфазному сцеплению композиты, содержащие 50 % пластика, обладают высокими свойствами стабильности. Композиты с меньшим содержанием древесины обладают меньшей жесткостью, а композит с 50 % пластика имеет умеренную прочность на растяжение и изгиб.

В исследовании [88] изучалось влияние типа древесного наполнителя, его содержания (20, 40 и 60 %), температуры прессования на свойства плоскопрессованных древесно-полимерных композитов. Самые высокие

показатели прочности при изгибе были отмечены у ДПК с 40 %-ым содержанием древесных частиц и 60 %-ым содержанием ПЭВД, увеличение или уменьшение количества древесных частиц приводило к снижению данной характеристики. При увеличении температуры прессования композита от 160 °С до 200 °С и времени процесса с 6,4 до 9,6 минут прочность ДПК заметно увеличилась.

В работе [34] исследовали влияние типа полимерного связующего (полиэтилена высокого давления, полипропилена и поливинилхлорида) на физико-механические, эксплуатационные и структурные характеристики промышленно выпускаемых древесно-полимерных композитов. Авторы подчеркивают, что выбор полимерной матрицы оказывает определяющее влияние не только на прочностные свойства композита, но и на его долговечность, водопоглощение, термостойкость и поведение в условиях атмосферного воздействия.

Установлено, что ДПК на основе ПП характеризуются наибольшей прочностью при изгибе и растяжении, однако обладают повышенной хрупкостью при низких температурах, что ограничивает их применение. Композиты на основе ПЭВД, напротив, демонстрируют более широкий диапазон эксплуатационных температур, но уступают по механической прочности. Образцы на основе ПВХ продемонстрировали наиболее высокую жесткость и прочность, а также наименьшие показатели водопоглощения (0,6 % за 24 ч), однако их использование требует внедрения специальных стабилизирующих добавок для снижения токсичности при переработке и эксплуатации. Оценка долговечности композитов в условиях ускоренного искусственного старения, моделирующего 2,5 года воздействия ультрафиолетового излучения, осадков, конденсата и температурных колебаний показала, что наибольшую сохранность продемонстрировали системы на основе полиэтилена.

В поисках компромисса между экологической безопасностью и эксплуатационными характеристиками исследователи все чаще обращаются к

частично или полностью биоразлагаемым полимерам, способным заменить традиционные полиолефины в составе ДПК. Среди таких материалов выделяют синтетические алифатические полиэфиры, сочетающие в себе приемлемые механические свойства и контролируемую скорость биологического разложения.

Поликапролактон (ПКЛ) – биоразлагаемый полимер на нефтяной основе, который, несмотря на свое происхождение, демонстрирует высокую степень разложения в условиях компостирования и аэробной почвы. Сообщалось, что скорость биоразложения ПКЛ была выше, чем у P(3НВ-со-3НV) [104]. ПКЛ обычно получают полимеризацией с раскрытием цикла капролактона, он широко используется в биомедицинской промышленности в качестве биоматериала для имплантации и доставки лекарств. Поликапролактон имеет аналогичные механические свойства с полимолочной кислотой, но имеет низкую температуру стеклования, что ограничивает его более широкое применение. Обладая более высоким удлинением при разрыве и ударной вязкостью, поликапролактон и ДПК на его основе обладают уникальными преимуществами для применения в тех случаях, когда требуется гибкость и прочность материала [80].

Н. Нитс и др. в своем исследовании [94] изучили свойства древесно-полимерных композитов, полученных с поликапролактоном в сочетании с наполнителями древесной мукой (10 – 50 %) и лигнином (10 – 70 %). В качестве компатибилизатора использовался сополимер поликапролактама и малеинового ангидрида. Было установлено, что прочность на растяжение и модуль Юнга возрастают с увеличением доли древесной муки и в меньшей степени лигнина. Композиты на основе древесной муки подвергаются биоразложению в почве через 4 недели, а лигнинсодержащие композиты в этот период устойчивы к биоразложению. Также установлено, что присутствие наполнителя в композите может ускорить биоразложение матрицы поликапролактона, с повышением содержания наполнителя этот эффект ускоряется. В присутствии наполнителя происходит подавление

кристаллизации поликапролактона и усиление гидролитического воздействия на полимеры.

В работе [99] для оптимизации процесса производства, улучшения качества продукта, снижения затрат, был исследован процесс вакуумно-кондуктивной сушки древесностружечного материала на основе поливинилового спирта. В работе установлено, что ДПК с содержанием спирта в количестве 40 % полностью соответствуют установленным стандартам по пределам прочности при изгибе и растяжении.

Однако, композиты на основе поликапролактона имеют плохие механические свойства и значительно более низкую температуру плавления (58 °С) по сравнению с полимолочной кислотой и полигидроксиалканоатами.

Полимолочная кислота (ПМК), также известная как полилактид, представляет собой биоразлагаемый алифатический полиэфир, который широко используется в упаковочной и медицинской промышленности. Мономер, молочная кислота, может быть получен путем ферментации растительного сырья, такого как кукуруза и картофель. Существует три стереоизомера ПМК (рис. 1.3): кристаллизующиеся ПЛЛА (поли-Л-лактид), ПДЛА (поли-Д-лактид), аморфный ПДЛЛА (поли-ДЛ-лактид) [87].

Полимолочная кислота впервые была синтезирована путем конденсационной полимеризации молочной кислоты, однако, используя данный способ, трудно получить высокомолекулярную ПМК с хорошими механическими свойствами. Благодаря обширным исследованиям была разработана полимеризация циклического лактида с раскрытием цикла для производства высокомолекулярной полимолочной кислоты [85].

Большинство коммерческих ПМК производятся методом полимеризации с раскрытием цикла с использованием технологии одностадийной реактивной экструзии. Из-за низкой себестоимости производства, высокой механической прочности и жесткости, а также водостойкости, полимолочная кислота достаточно конкурентоспособна среди биоразлагаемых полимеров для композитных материалов [90].

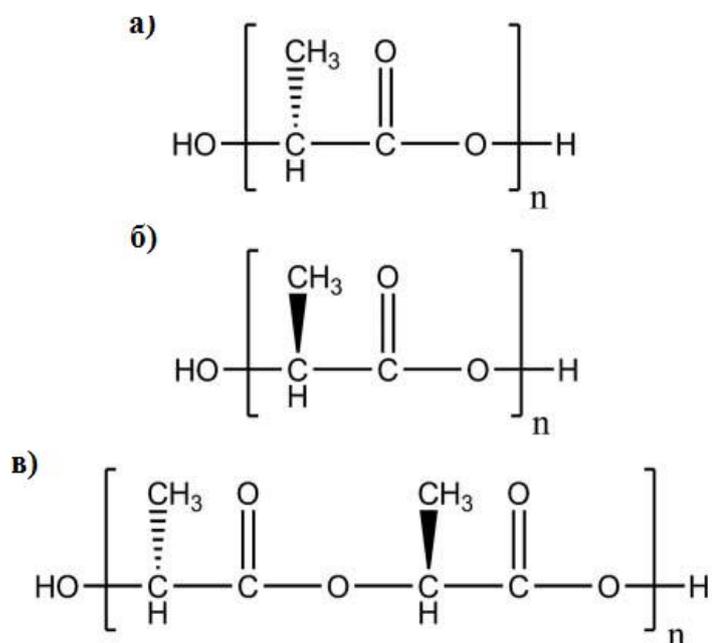


Рисунок 1.3 – Химическая структура стереоизомеров ПМК: а) поли-Л-лактид (ПЛЛА); б) поли-Д-лактид (ПДЛА); в) поли-ДЛ-лактид (ПДЛЛА)

Древесно-полимерные композиты на основе ПМК отличаются лучшими механическими свойствами, чем композиты на основе полипропилена, однако превосходство свойств наблюдается только при температурах не выше + 50 °С [44]. Исследования ДПК на основе полимолочной кислоты сосредоточены на оптимизации механических свойств. Так, согласно данным исследования [75] предел прочности ДПК на основе ПМК равен 37 – 71 МПа, модуль упругости 1,2 – 8,9 ГПа, удлинение при разрыве 1,0 – 3,1 %. Древесный наполнитель оказывает влияние на улучшение жесткости древесно-полимерных композитов на основе полимолочной кислоты, при увеличении содержания наполнителя уменьшается удлинение при разрыве. Тип и происхождение наполнителя существенно влияют на свойства композита.

В исследовании [95] сравнивали свойства композитов на основе полимолочной кислоты и полипропилена, которые были армированы пятью видами древесных наполнителей: отбеленной крафт-целлюлозой из сосны, березы и эвкалипта, а также еловой целлюлозой и сосновой мукой. Волокна в полимолочной кислоте диспергируются лучше, чем в полипропилене, это

способствует увеличению предела прочности и модуля упругости, снижению ударной вязкости.

В работе Gregorova, A. и др. наблюдалось увеличение модуля Юнга ( $3,73 \pm 0,247$  ГПа) и снижение предела прочности ( $37,2 \pm 2,0$  МПа) для биокompозитов на основе полимолочной кислоты и еловой муки в количестве 40 мас. % с различной обработкой поверхности [79].

Галяветдинов Н.Р. и др. [48] разработали биоразлагаемый композит на основе полилактида и древесного наполнителя, подверженного термической модификации. В работе установлено, что степень предварительной термической обработки древесного наполнителя можно регулировать скорость биодеструкции в материале, что может быть использовано в производстве биоразлагаемых упаковок. В зависимости от требуемого жизненного цикла изделия могут создаваться упаковки с регулируемым сроком разложения. Было выявлено, что с увеличением степени термической обработки наполнителя в композиционном материале с более чем 40 % полимолочной кислоты снижается прочность на разрыв, в то время как при меньшем содержании связующего термическая модификация оказывает положительное действие на прочность.

В работе Сабировой Г.А. и др. [44] рассмотрено влияние температуры термической обработки древесного наполнителя на показатель текучести расплава (ПТР). Исследованы композитные материалы с 50 %-ым содержанием наполнителя, который был высушен при 130 °С и термически модифицирован при 230 °С. Установлено, что повышение температуры обработки древесной муки ведет к росту ПТР.

В работе [89] авторы попытались произвести микропористую вспененную полимолочную кислоту (модифицированную разветвляющим агентом Joncryl), армированную 40 % древесной муки из клена с применением экструзии со сверхкритическим диоксидом углерода. В процессе производства было определено, что степень расширения ПМК во вспененных образцах снижается при увеличении содержания древесины. Также в процессе вспенивания и с

увеличением содержания древесной муки с 0 до 40 % доля пустот в полимолочной кислоте снизилась с 91 % до 47 %. Композиты из микропористой вспененной полимолочной кислоты и кленовой муки с однородной морфологией были успешно получены путем сопоставления вязкости расплава композитов с вязкостью расплава чистой ПМК за счет использования модификатора реологии [68].

Эта разработка может помочь при создании нового поколения композитов для более широкого применения при низких затратах на производство. Для реализации этого проекта требуются дальнейшие исследования фундаментальной взаимосвязи между структурой пенопласта и механическими характеристиками, а также улучшение совместимости полимолочной кислоты и древесины.

В работе [98] рассмотрели возможность применения композита на основе полимолочной кислоты с наполнителем из измельченных отходов биомассы в качестве упаковочного материала. Установлено, что при добавлении древесного наполнителя в количестве 50 % от массы композита, обеспечивается высокая прочность упаковки и хорошая скорость биodeградации после использования. Также были исследованы физико-механические свойства ДПК на основе ПМК и термомодифицированного древесного наполнителя, образцы подвергали испытаниям с погружением в воду на заданные промежутки времени, были исследованы прочностные характеристики при изгибе и изменение их линейных размеров [78].

Сафин Р.Р. и др. [38] разработали технологию получения ДПК для изготовления упаковки. Наполнителем выступала древесная мука с частицами размером 0,1 – 0,25 мм, которую обработали при температуре 200 – 240 °С в среде инертного газа, а затем облучили ультрафиолетом в течении 30 минут с интенсивностью обработки 30 – 180 Дж/см. Затем древесный наполнитель и ПМК смешали при температуре 180 °С в соотношении 50/50. В результате разработана доступная технология получения биоразлагаемого композита, при которой повышаются его прочностные показатели.

Не менее интересными для производства биоразлагаемых ДПК являются полигидроксиалканоаты (ПГА) – полиэфиры (рисунок 1.4, а), которые синтезируются внутриклеточно бактериями в присутствии избыточного источника углерода в условиях ограниченности таких элементов для роста, как кислород, азот или фосфор [81].

Наиболее распространенными гомополимерами ПГА являются поли (3-гидроксибутират) (P(ЗНВ)) (рисунок 1.4, б) и поли (3-гидроксибутират-ко-3-гидроксиивалерат) (P(ЗНВ-со-ЗНВ)) (рисунок 1.4, в).

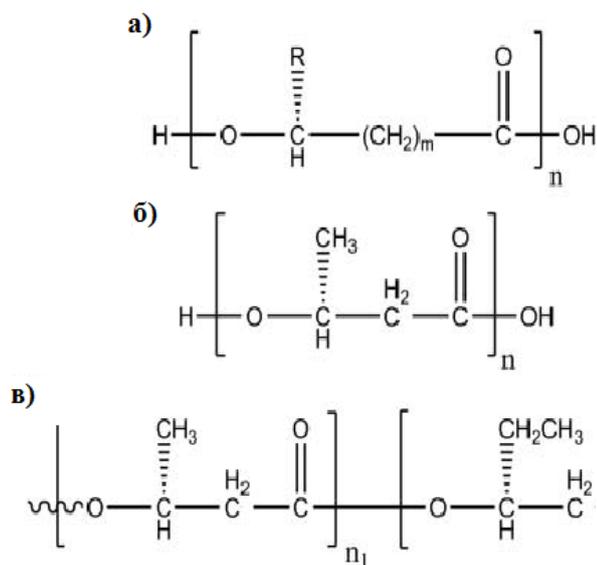


Рисунок 1.4 – Химическая структура: а) полигидроксиалканоат (ПГА); б) поли(3-гидроксибутират) (P(ЗНВ)); в) поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксиивалерат) (P(ЗНВ-со-ЗНВ))

В настоящее время ПГА производят микробной ферментацией сахара или глюкозы. В сравнении с полипропиленом и полиэтиленом, стоимость полигидроксиалканоатов считается высокой.

ПГА обладают рядом свойств, которые делают их перспективными для применения в качестве полимерной матрицы для ДПК, среди них: высокие показатели текучести расплава, прочный контакт с древесными волокнами, разложение в естественной микрофлоре гидролитическим расщеплением с образованием водорастворимых мономеров и олигомеров, метаболизация до

углекислого газа и воды в аэробных условиях и до метана в анаэробных условиях [100].

В целях снижения стоимости производства полигидроксиалканоатов рассматривается вопрос применения органических отходов в качестве сырья [93]. Также необходимо использование бактериальной продукции смешанной культуры, устойчивой к использованию различных отходов углерода. При использовании смешанных культур можно исключить затраты на стерилизацию и покупку очищенных субстратов. ПГА можно производить из богатых углеродом отходов целлюлозы и бумаги с производства древесного волокна и муки. Было показано, что ПГА, экстрагированный из бактериальной биомассы, полученной из потоков сточных вод, обладает свойствами, сравнимыми с коммерческими ПГА. Благодаря высокой продуктивности ПГА (содержание клеток до 89 мас. % в течение 7,6 ч), достигнутой в обогащенных смешанных культурах, производство ПГА в смешанных культурах становится все более ожидаемым как коммерчески жизнеспособная технология. Таким образом, полигидроксиалканоаты можно адаптировать путем изменения соотношения сополимеров, чтобы продемонстрировать широкую комбинацию свойств для применения в различных целях [66].

При добавлении древесного наполнителя в P(ЗНВ) и P(ЗНВ-со-ЗНВ) повышается жесткость, но меньше предел прочности и удлинение при разрыве. Полигидроксиалканоаты имеют медленную скорость кристаллизации. Добавление древесного наполнителя обеспечивает появление центров зародышеобразования, при этом увеличивая скорость кристаллизации полимера из расплава [97]. Композиты на основе P(ЗНВ-со-ЗНВ) с высоким содержанием ЗНВ (8 – 10 %) демонстрируют высокие показатели удлинения при разрыве, но низкие предел прочности и модуль упругости. В композитах с P(ЗНВ-со-ЗНВ) при содержании ЗНВ < 8 % добавление древесного наполнителя приводит к повышению значения модуля упругости.

Галяветдинов Н.Р. и др. [9] разработали контейнеры для сельскохозяйственных нужд из биоразлагаемого композита на основе

полигидроксibuтирата и лигнина. В результате было определено оптимальное содержание древесного наполнителя в композите, которое составило 40 – 50 %. В данном интервале композитный материал имеет высокие физико-механические характеристики.

Композиты P(ЗНВ) с целлюлозой имеют высокие свойства на растяжение, низкую ударную вязкость в сравнении с композитами из полипропилена [52]. В процессе производства прессованных листов композитов P(ЗНВ-со-ЗНВ) (с долей ЗНВ 8 %), содержащих 18 мас. % высокотемпературного волокна механической целлюлозы на основе сосны лучистой, было выявлено, что на их механические свойства и характеристики большое влияние оказывает температура обработки [96].

Сингх и др. [101] оценили механические характеристики экструдированных ДПК, содержащих P(ЗНВ-со-ЗНВ) с 8 % ЗНВ и древесным волокном клена (0 – 40 мас. %). Модуль упругости увеличился с 1,02 до 2,73 ГПа после увеличения содержания древесного волокна. При этом предел прочности снизился с 21,4 до 16,8 МПа. Это снижение оказалось связано с плохой межфазной адгезией. Введение древесной муки улучшило термическую стабильность композита, но вместе с этим ухудшилась стабильность размеров.

Добавление 20 и 40 мас. % древесной муки увеличивает жесткость P(ЗНВ-со-ЗНВ) на 114 и 127 %, модуль упругости до 3,8 и 4,3 ГПа. Предел прочности снижается с 34,8 МПа до 21,4 МПа при загрузке древесины 40 мас. %, а удлинение при разрыве уменьшилось вдвое до 0,8 %. Аналогичные тенденции наблюдались при испытаниях на трехточечный изгиб. Под воздействием влаги снижались жесткость при изгибе и прочность композитов, сильное влияние оказывалось на композит с более высоким содержанием древесины. На основе этих данных авторами была построена модель, по которой было выявлено, что макромасштабные трещины вызывают гидротермальное разрушение ДПК [102].

Благодаря своим механическим свойствам и биоразлагаемости, полигидроксиалканоаты перспективны для применения в качестве полимерной

матрицы в ДПК. Считается, что фундаментальные знания о взаимосвязях структуры и свойств ДПК на основе ПГА помогут разработать оптимальные рецептуры и методы обработки для целевого применения биокомпозитов.

Наряду с полигидроксиалканоатами значительное внимание в разработке биоразлагаемых древесно-полимерных композитов уделяется природным полисахаридам растительного происхождения. Особое внимание исследователи уделяют крахмалу – одному из наиболее доступных, возобновляемых и экологически безопасных биополимеров, широко распространенному в природе и легко извлекаемому из таких источников, как кукуруза, картофель и маниока [69].

Переработка крахмала является сложным процессом, однако его можно модифицировать виниловыми мономерами, смешать с другими полимерами или обработать пластификаторами. Свои термопластичные свойства крахмал проявляет в присутствии воды и глицерина, при высоких температурах 90 – 180 °С. Получаемый термопластичный крахмал можно экструдировать и подвергать литью под давлением благодаря тому, что в таком состоянии он легко плавится и течет. Основными недостатками крахмала являются его чувствительность к влаге и плохая механическая стабильность. Предел прочности ТПК находится в пределах 0,2 – 5,8 МПа, что значительно ниже, чем у ПГА и ПМК [109].

В процессе хранения термопластичный крахмал теряет механическую прочность и жесткость из-за старения в результате гидролиза, который, в свою очередь, вызван сорбцией и диффузией воды в матрицу, а также из-за перекристаллизации амилопектина, называемой ретроградацией. Все последние исследования были сосредоточены на улучшении механических свойств, снижении водопоглощения и подавлении ретроградации ТПК, где в процесс вступает включение наночастиц и других наполнителей. Некоторые исследователи пытались модифицировать структуру крахмала путем ацетилирования. Степень ацетилирования сильно влияла на физические свойства полученных материалов [70].

В некоторых случаях ТПК смешивали с другими биополимерами для

сохранения биоразлагаемости конечной смеси. Широкое распространение получили такие биополимерные компоненты, как алифатические полиэфиры (поликапролактон (ПКЛ) или полигидроксibuтиратковалерат (ПГБВ)). В других случаях смешивание с синтетическими полимерами, такими как полиэтилен, приводило к получению не полностью биоразлагаемых материалов [67].

Крахмал не нашел широкого применения в производстве композитов по сравнению с полигидроксиалканоатами и полимолочной кислотой из-за его плохих механических и водонепроницаемых свойств. Несмотря на то, что матрица обладает плохими механическими свойствами, при добавлении древесного наполнителя улучшение механической прочности и снижение удлинения при разрыве гораздо более заметны, чем при добавлении наполнителя в биоразлагаемые полиэфиры. Такое явление связано с химическим сходством между ТПК и древесиной, следовательно совместимость между ними лучше.

Мюллер и др. [92] использовали модель механической прочности для количественной оценки межфазной адгезии между кукурузным крахмалом и древесными волокнами и обнаружили, что такая граница раздела демонстрирует более сильную адгезию, чем с полипропиленом и полимолочной кислотой. Кроме того, при анализе на инфракрасном спектрографе с преобразованием Фурье выявлена совместимость между крахмалом маниоки и частицами древесины, что было связано с ассоциацией водородных связей ОН-групп [86]. В отличие от полимолочной кислоты и полигидроксиалканоатов, исследования ДПК на основе термопластичного крахмала сосредоточены на понимании армирующих эффектов различных древесных наполнителей, а не на улучшении межфазной адгезии за счет добавления компатибилизаторов.

Добавление 16 мас. % отбеленной целлюлозы к кукурузному крахмалу, пластифицированному 30 %-ми глицерина, привело к 100 %-му увеличению предела прочности и 150 %-му увеличению модуля упругости. Предел прочности композитов с пластифицированным кукурузным крахмалом

повышается с увеличением содержания древесины, но при превышении содержания древесины 40 мас. % начинает снижаться [72].

Другие типы крахмалов – картофельный и крахмал маниоки также использовались в композитах. Добавление древесных наполнителей к пластифицированному 30 %-ми глицерина картофельному крахмалу и крахмалу маниоки, привело к такому же улучшению предела прочности и модуля упругости, как и у ДПК на основе кукурузного крахмала [71].

В исследовании Żelaziński T и др. [107] была выявлена следующая закономерность: прочность материала увеличивалась с увеличением доли сосновой древесной муки, однако наибольшее значение (6,77 МПа) достигалось при содержании 25 % муки, после добавления 35 % древесной муки прочность изделия снижалась до 5,19 МПа, дальнейшее увеличение содержания муки также приводило к снижению прочностных характеристик. Был проведен анализ модуля упругости, который также достигал своих максимальных значений (6,42 МПа) при содержании в материале 25 % древесной сосновой муки, с увеличением содержания муки модуль Юнга снижался.

В ходе проведенных испытаний было замечено, что существует максимальный предел добавления муки, начиная с которого заметно снижение прочности. Снижение прочности полученных композитов с содержанием муки 30 и 35 % может быть связано с меньшей способностью поглощать воду частицами древесной муки.

Полученные результаты являются многообещающими и подтверждают рациональность использования древесной муки для упрочнения композитов, изготовленных из ТПК. Использование большей доли муки, более 35 % от массы крахмала, требует применения дополнительных компонентов, упрочняющих матрицу. Композиты из ТПК и древесной муки являются гидрофильными материалами, поэтому для повышения их устойчивости к влаге требуется использование дополнительных компонентов, барьерных слоев, снижающих водопоглощение.

Таким образом, на основании проведенного литературного обзора

установлено, что Республика Татарстан обладает большим количеством древесных отходов, преимущественно лиственных пород, однако их эффективное использование в качестве наполнителей для производства древесно-полимерных композиционных материалов сдерживается низкой совместимостью с полимерными матрицами вследствие гидрофильной природы древесины и слабой межфазной адгезии.

Рассмотрены существующие подходы к модификации древесного наполнителя – от традиционных химических и термических методов до перспективных физико-химических способов, таких как плазменная обработка, ультрафиолетовое облучение и озонирование. На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что требуется дальнейшее изучение теоретических аспектов и проведение экспериментальных исследований для определения влияния озонирования как метода модификации древесного сырья на адгезию с полимерными матрицами различного происхождения, а также на свойства получаемых композитов.

## ГЛАВА II. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

### 2.1 Молекулярная динамика взаимодействия молекул озона с компонентами древесины

Озонирование представляет собой реакцию озона с органическими соединениями, которая приводит к разрыву двойных связей и образованию оксидных продуктов. Основными компонентами древесного сырья являются целлюлоза (40 – 50 %), гемицеллюлоза (15 – 25 %) и лигнин (16 – 30 %) [43], которые обладают различной химической структурой и степенью реакционной способности по отношению к озону.

Целлюлоза представляет собой линейный полимер, состоящий из остатков  $\beta$ -D-глюкозы, соединенных  $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Гемицеллюлозы – это группа разветвленных полисахаридов, содержащих различные сахара, такие как ксилоза, манноза и галактоза. Лигнин – природный ароматический полимер, состоящий из фенилпропановых звеньев, соединенных разнообразными C-C и C-O связями [2]. Для оценки молекулярной динамики взаимодействия молекул озона с компонентами древесины рассмотрены его реакции с типичными структурными фрагментами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз.

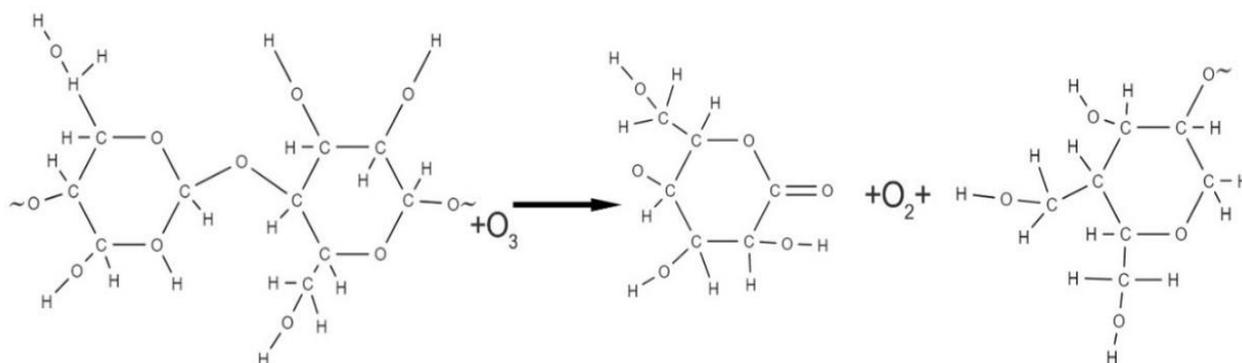
**Реакция озона с целлюлозой.** Взаимодействие озона с целлюлозой представляет собой процесс окислительной деструкции полимерной цепи, сопровождающийся образованием функциональных групп – преимущественно карбонильных (C=O) и пероксидных (-OOH, -O-O-), а также разрывом гликозидных связей. Этот процесс приводит к снижению молекулярной массы, изменению кристаллической структуры и, как следствие, к изменению физико-химических свойств целлюлозы, включая механическую прочность, растворимость, гигроскопичность и реакционную способность.

Озон, являясь мощным электрофильным окислителем, атакует наиболее доступные участки целлюлозной цепи – в первую очередь аморфные области,

где молекулы менее упорядочены и более подвержены воздействию реагентов.

В этих зонах озон преимущественно взаимодействует с гидроксильными группами и гликозидными связями, хотя основной путь деструкции связан с окислением вторичных спиртовых групп в цикле глюкозы, что приводит к образованию кетонных или альдегидных групп.

Реакция начинается с образования озонидов на уровне углеродных атомов с гидроксильными заместителями, за которыми следует распад озонидов с образованием карбонильных соединений и пероксидных продуктов (рисунок 2.1).



*Рисунок 2.1 – Реакция озона с целлюлозой, приводящая к образованию карбонильных групп и разрыву гликозидной связи [6]*

Образование карбонильных групп можно обнаружить методом инфракрасной спектроскопии, в ИК-спектрах целлюлозы появляется полоса поглощения при  $1717 - 1726 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний карбонильных групп. Эта полоса наиболее интенсивна на спектрах целлюлозы, озонированной в газовой фазе в течение 12 ч. При длительном озонировании разбавленной водой суспензии целлюлозы наблюдается снижение интенсивности поглощения полосы. Образование кетонных групп резко снижает устойчивость гликозидных связей, приводя к деструкции целлюлозы, а растворение карбонилсодержащих структур не позволяет накапливать в полимерном остатке значительных количеств окисленных групп, содержащих  $\text{C}=\text{O}$ .

**Реакция озона с лигнином.** Взаимодействие озона с лигнином представляет собой сложный многостадийный процесс окислительной деструкции, основанный на высокой реакционной способности озона по отношению к ароматическим структурам, характерным для лигнина. При контакте с озоном лигнин подвергается глубокой деполимеризации, сопровождающейся раскрытием ароматических колец и образованием низкомолекулярных продуктов. Основной путь реакции – электрофильное циклоприсоединение озона к активированным атомам углерода в ароматическом кольце, преимущественно в положениях, соседних с гидроксильными или метоксильными заместителями. Образующийся первичный озонид далее распадается по механизму Криге, что приводит к гетеролитическому раскрытию кольца и формированию муконоидных производных, которые в условиях окислительной среды быстро трансформируются в ди- и монокарбоновые кислоты, такие как щавелевая, малоновая, янтарная, муравьиная и глиоксалева. Этот процесс сопровождается практически полным исчезновением сигналов ароматических структур в ИК-спектрах и одновременным ростом интенсивности полос, соответствующих карбонильным и карбоксильным группам [76].

В результате озонирования также происходит разрыв боковых цепей, что приводит к значительному снижению молекулярной массы и переходу системы из гетерогенного ароматического состояния в гомогенную смесь алифатических окисгенированных соединений. Механизм начальной стадии взаимодействия озона с ароматическим кольцом и последующие пути превращения проиллюстрированы на рисунке 2.2.

Согласно основным механизмам, реакция взаимодействия озона с лигнином может протекать по нескольким параллельным маршрутам, определяемым природой заместителей в ароматическом кольце и условиями среды. Путь А – образование феноксильных радикалов и возможная реполимеризация, этот путь доминирует в нейтральных или щелочных условиях и при наличии свободных радикалов.

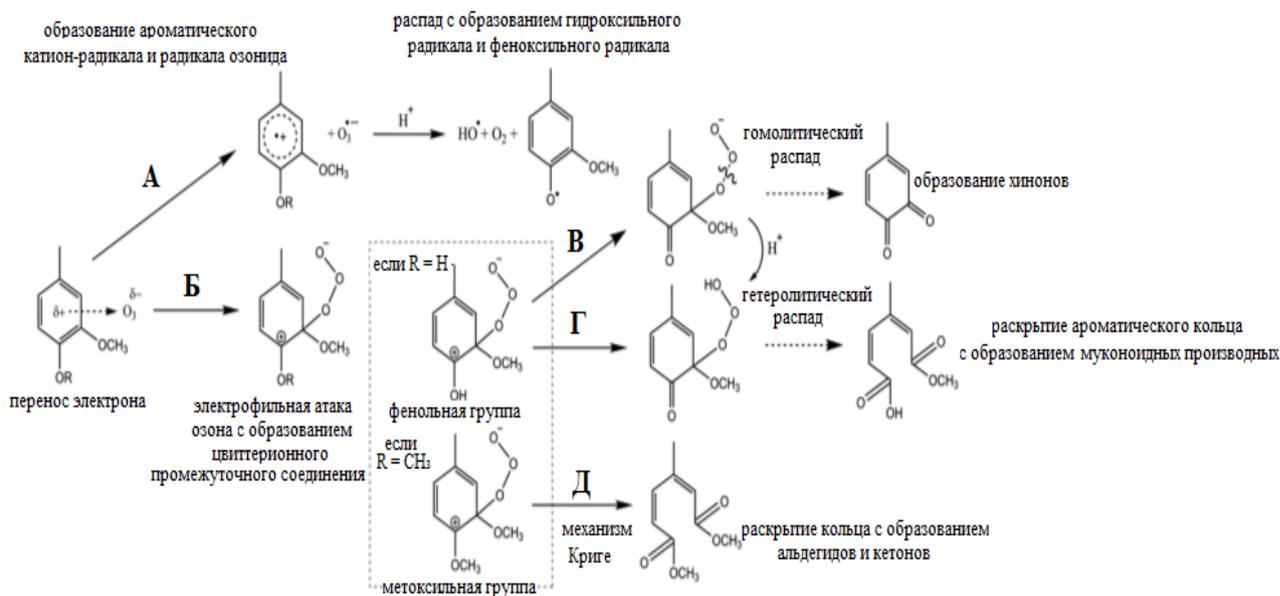


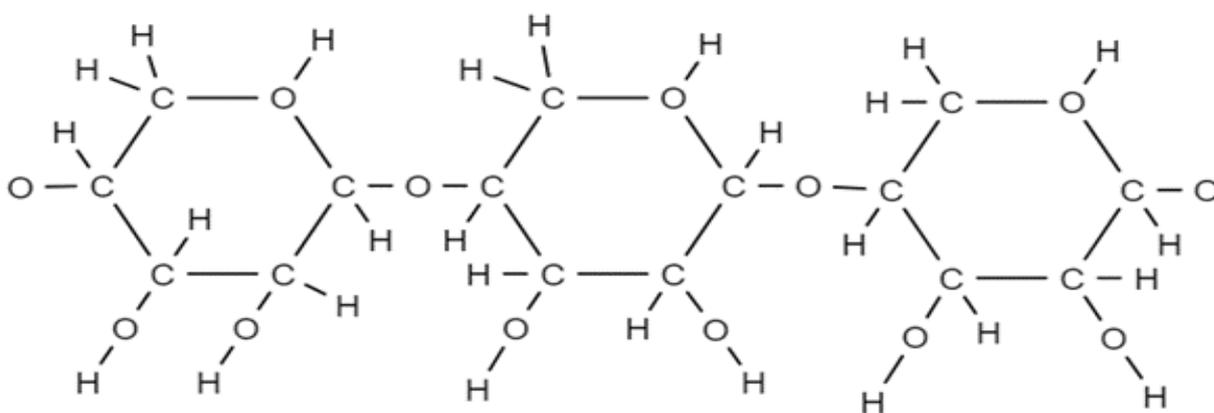
Рисунок 2.2 – Механизмы взаимодействия озона с ароматической структурой лигнина (А, Б), и последующие пути превращения (В, Г, Д) [76]

Путь Б – электрофильная атака с образованием цвиттерионного промежуточного соединения, это основной путь реакции в кислой среде. Путь В – гомолитический распад цвиттерионного интермедиата, происходящий при наличии фенольной группы (R=H), приводящий к образованию хинонов – продуктов, характерных для частичного окисления ароматических колец. Путь Г – гетеролитический распад цвиттерионного интермедиата, происходящий при наличии фенольной группы (R=H) с образованием муконоидных производных – диоксидированных алифатических соединений, которые далее легко окисляются до ди- и монокарбоновых кислот: щавелевой, малоновой, муравьиной и глиоксалевой. Путь Д – раскрытие кольца по механизму Криге для непротонируемых структур (R=CH<sub>3</sub>) с образованием альдегидов и кетонов.

В ходе анализа установлено, что реакция озона с лигнином представляет собой процесс окисления с глубокой деполимеризацией, направленной на разрушение ароматической матрицы с последующим формированием функционализированных алифатических продуктов.

**Реакция озона с гемицеллюлозами.** Гемицеллюлозы представляют собой сложные гетерополисахариды, образующие вместе с целлюлозой и лигнином

основу клеточной стенки растений. В отличие от однородной целлюлозы, гемицеллюлозы характеризуются высокой химической гетерогенностью – они состоят из различных моносахаридных единиц (ксилозы, маннозы, галактозы, арабинозы и др.), соединенных разнообразными  $\beta$ -гликозидными связями, а также содержат боковые цепи с уроновыми кислотами, ацетильными и метоксильными группами [108]. На рисунке 2.3 представлена упрощенная структурная схема типичной гемицеллюлозы – ксилана, демонстрирующая чередование пятичленных пируранозных колец, связанных  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями.



*Рисунок 2.3 – Структурная схема гемицеллюлозы*

Несмотря на наличие многочисленных реакционноспособных функциональных групп, гидроксильных, ацетильных и углеводных связей, гемицеллюлозы не являются первичными для реакции с озоном. В условиях озонирования лигноцеллюлозных материалов озон преимущественно атакует лигнин, а гемицеллюлоза, будучи полисахаридом, реагирует с озоном вторично – через продукты распада лигнина или радикалы, образующиеся при взаимодействии озона с водой.

Экспериментальные данные [31], полученные при озонировании древесины сосны, показывают, что деструкция гемицеллюлозы происходит параллельно с делигнификацией, но в значительно меньшей степени. Это подтверждается ИК-спектроскопией: после озонирования наблюдается увеличение интенсивности полос, соответствующих карбонильным и

карбонильным группам ( $1733 \text{ см}^{-1}$ ), что указывает на окисление углеводных фрагментов, а также рост сигналов, связанных с целлюлозой ( $1059 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о ее относительном накоплении по мере удаления лигнина и частичной деградации гемицеллюлозы.

## 2.2 Исследование процесса озонирования древесных образцов

В рамках системного подхода к математическому моделированию процесса озонирования древесины особое значение приобретает количественная оценка изменений ее поверхностных физико-химических характеристик под действием частиц озона. В качестве модельного материала использовались образцы березового шпона размером  $100 \times 100 \text{ мм}$ , подготовленные в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 1431-1-2019 «Резина и пластмассы. Методы испытаний на устойчивость к воздействию озона», а также лесопильные вторичные ресурсы лиственных пород (береза) размером фракций  $0,1 - 0,25 \text{ мм}$ .

Озонирование шпона выполнялось в лабораторной камере OZ-0500AC (рисунок 2.4, а), обеспечивающей стабильную генерацию озона с регулируемой концентрацией до  $1000 \text{ ppm}$  при температуре  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность обработки составила 30, 60, 90, 120 и 150 минут, образцы шпона закреплялись внутри камеры при помощи захватов (рисунок 2.4, б).

Для проведения комплексных исследований по модификации измельченного древесного сырья была разработана экспериментальная установка, обеспечивающая последовательное осуществление процессов сушки и газофазного озонирования в контролируемых условиях, внешний вид и схема которой представлены на рисунке 2.5. Озонирование измельченной древесины проводилось при температуре  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , концентрации озона  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$  в течение 30 минут. Древесная мука с размером частиц  $0,1 - 0,25 \text{ мм}$  загружалась в реакционную камеру через загрузочную воронку 1.



а)



б)

*Рисунок 2.4 – Лабораторная камера OZ-0500AC (а); образцы шпона, закрепленные внутри камеры (б)*

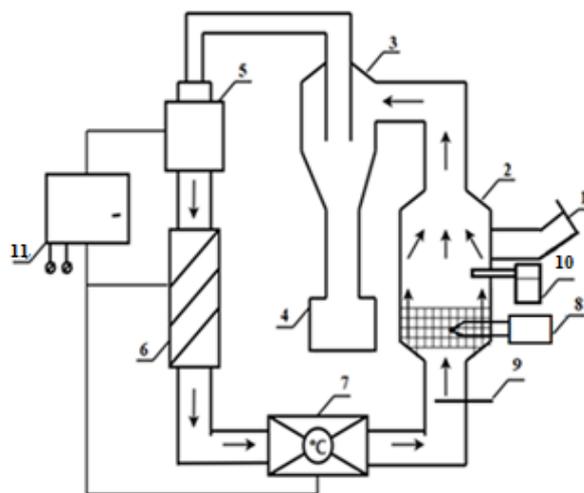
Внутри установки организован замкнутый контур циркуляции, включающийся в себя камеру 2, циклон 3, сборник 4, вентилятор 5, создающий необходимую скорость потока для формирования кипящего слоя. Озон генерируется озоногенератором 6 посредством коронного разряда в потоке циркулирующего воздуха до достижения рабочей концентрации озона. Температура газовой смеси в системе поддерживается на заданном уровне с помощью нагревательного узла 7. Контроль температуры осуществляется термопарой 8, установленной в реакционной камере. На линии циркуляции установлен шибер 9, который регулирует расход газа и позволяет полностью перекрывать контур при необходимости. Концентрация озона в газовом потоке непрерывно контролируется газоанализатором 10. Управление всеми технологическими параметрами осуществляется через панель управления 11, что обеспечивает точный контроль над режимами процесса.

Поток газа, проходя через насыпной слой древесного наполнителя со скоростью, обеспечивающей формирование кипящего псевдооживленного слоя,

равномерно омывает все частицы. Это позволяет реализовать равномерную окислительную модификацию поверхности древесины с образованием карбоксильных, гидроксильных и карбонильных групп на всей площади контакта. При достижении заданного времени обработки озоном скорость газового потока увеличивается до скорости уноса частиц в циклон 3, где материал отделяется от газовой фазы и выгружается в сборник 4.



а)

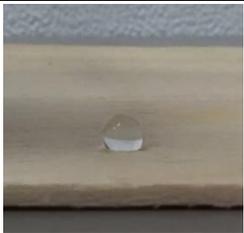
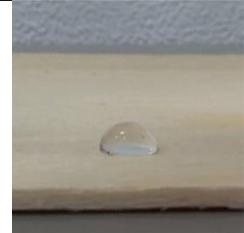
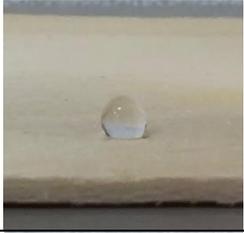
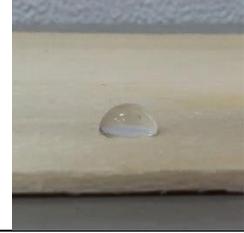


б)

Рисунок 2.5 – 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 – термопара; 9 – шибер; 10 – газоанализатор; 11 – панель управления

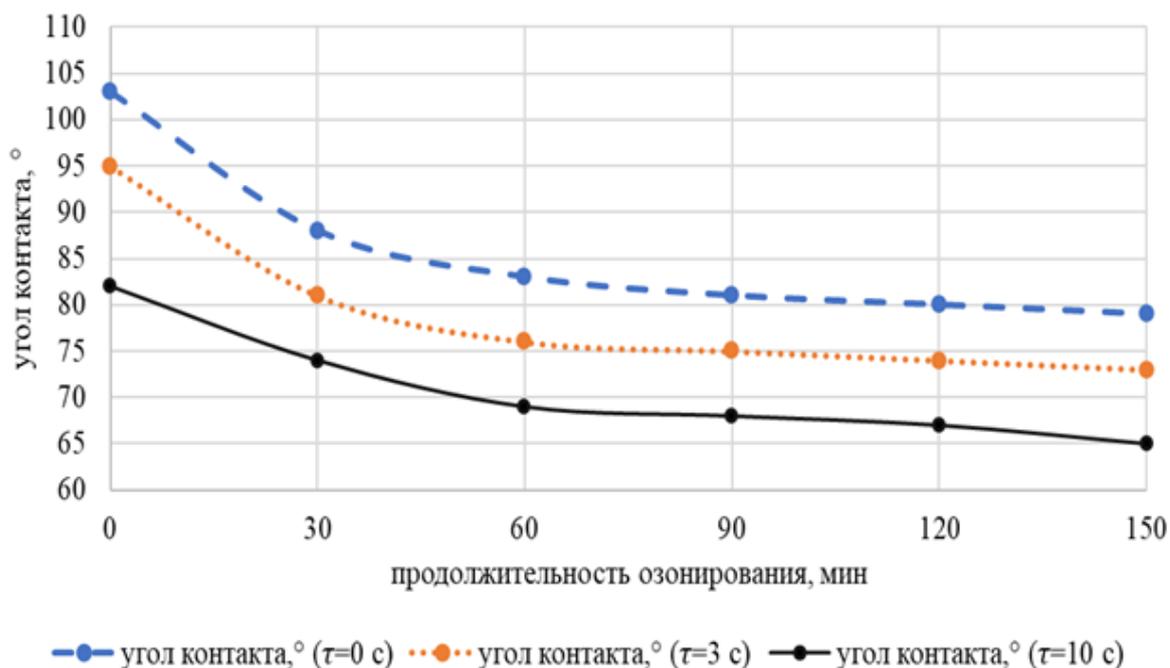
**Определение краевого угла смачивания.** Для оценки изменения поверхностных свойств шпона в зависимости от продолжительности обработки озоном, проводилось определение краевого угла смачивания методом «сидячей капли». Реализация эксперимента осуществлялась поэтапно: на поверхность образца с помощью бюретки наносилась капля дистиллированной воды объемом  $0,05 \text{ см}^3$ , затем фиксировался угол смачивания в начальный момент времени, через 3 и 10 секунд от начала эксперимента. Результаты фотофиксации образцов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Определение краевого угла смачивания березового шпона

Вид обработки	Фото образца		
	Начало эксперимента ( $\tau = 0$ с)	Через 3 с ( $\tau = 3$ с)	Через 10 с ( $\tau = 10$ с)
Контрольный образец			
Озонирование 30 минут			
Озонирование 60 минут			
Озонирование 90 минут			
Озонирование 120 минут			
Озонирование 150 минут			

Для наглядной демонстрации результатов эксперимента и анализа зависимости краевого угла смачивания от продолжительности обработки озоном был построен график зависимости, показанный на рисунке 2.6. Анализ представленного графика показал, что озонирование древесной муки приводит к снижению краевого угла смачивания, что свидетельствует о переходе

поверхности материала в более гидрофильное состояние.



*Рисунок 2.6 – Влияние времени обработки озоном на краевой угол смачивания поверхности древесины*

Для контрольного образца начальный угол контакта после 3 секунд с момента нанесения капли составляет  $95^\circ$ , что показывает выраженную гидрофобность поверхности, обусловленную наличием неполярных функциональных групп лигнина и экстрактивных веществ.

Уже после 30 минут воздействия озона наблюдается значительное снижение угла смачивания, что указывает на быстрое формирование полярных групп на поверхности. С увеличением времени обработки, влияние частиц озона на поверхность древесины снижается, к 150 минутам процесс стабилизируется и краевой угол смачивания достигает минимального значения  $73^\circ$ , что соответствует высокой степени гидрофильности. Такая динамика подтверждает, что наиболее реакционноспособные структуры модифицируются в первые 30 минут, а последующая обработка оказывает умеренное дополнительное влияние.

Для количественной оценки кинетики модификации поверхности древесины в ходе озонирования определялась скорость изменения краевого

угла смачивания. Расчет выполнен по экспериментальным данным, полученным при озонировании древесной муки в течение 30 – 150 мин при концентрации озона  $1,2 \cdot 10^{-5}$  кг/м<sup>3</sup>. На рисунке 2.7 представлена динамика скорости изменения угла смачивания в зависимости от продолжительности обработки.

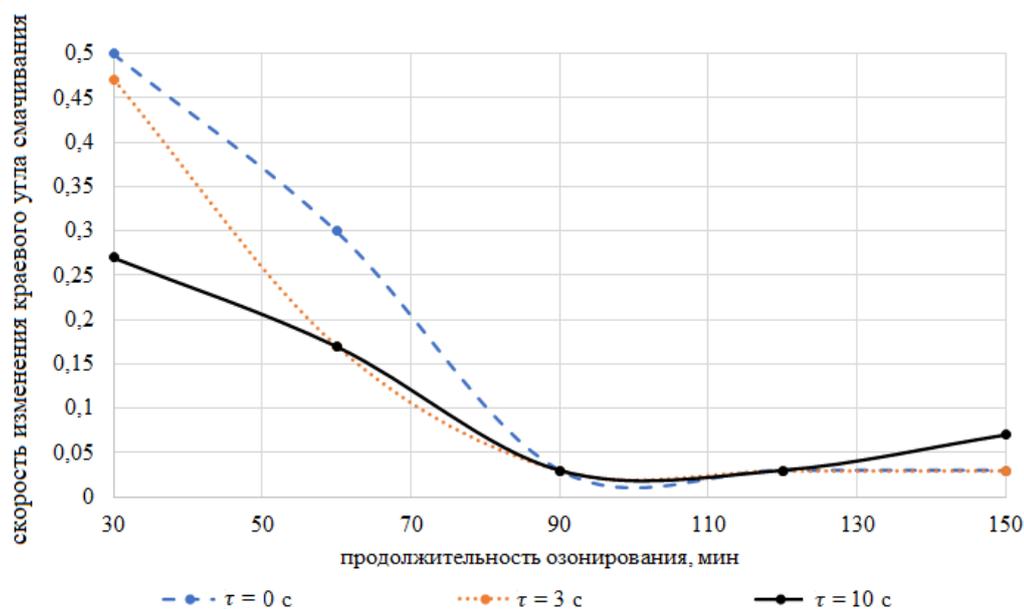


Рисунок 2.7 – Скорость изменения краевого угла смачивания

Анализ графика показал, что максимальная скорость снижения краевого угла смачивания наблюдается в начальный период обработки, что свидетельствует о быстром формировании полярных функциональных групп на наиболее реакционноспособных участках поверхности лигнина. С увеличением времени озонирования скорость процесса снижается, а к 90 – 120 мин выходит на плато, что указывает на насыщение поверхности модифицирующими группами и переход в режим лимитирующей диффузии озона к менее доступным центрам. Наблюдаемая разница в скоростях при разных значениях  $\tau$  подтверждает, что изменение гидрофильности проявляется не мгновенно, а развивается во времени за счет релаксации адсорбированных молекул воды и перестройки межфазной границы.

**Исследование изменения химического состава.** Для определения химического состава и изменений, произошедших в древесине в ходе

озонирования, было проведено исследование методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре Frontier (Perkin Elmer) с применением приставки нарушенного внутреннего отражения. В ходе исследования были получены ИК-спектры пропускания контрольного (необработанного) и озонированного в течение 30 минут образцов древесной муки (рисунки 2.8-2.9).

Инфракрасная спектроскопия в режиме пропускания является одним из наиболее эффективных инструментов для быстрой и неразрушающей оценки химического состава лигноцеллюлозных материалов. Каждый функциональный фрагмент: ароматические кольца лигнина, гидроксильные группы целлюлозы или карбонильные структуры окисленных продуктов – проявляет себя в виде характерных полос в определенных областях спектра.

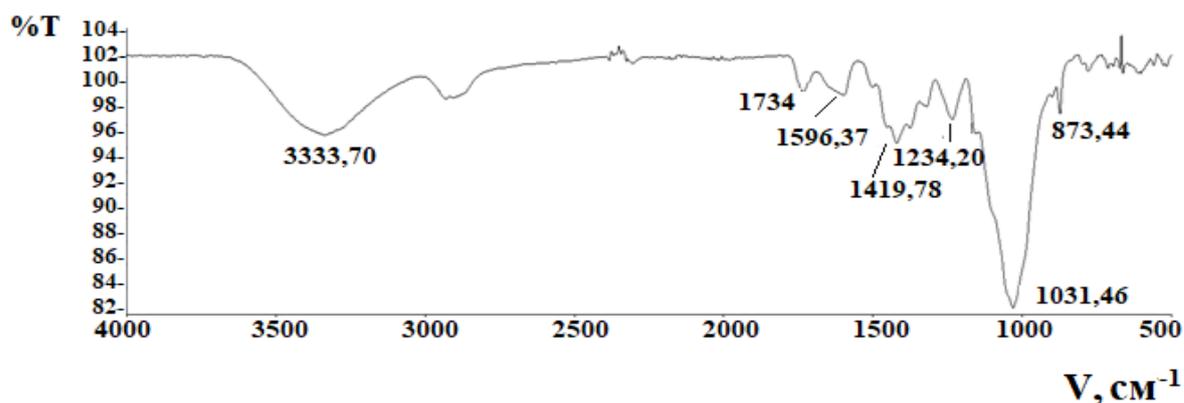


Рисунок 2.8 – ИК-спектры пропускания контрольного образца древесной муки

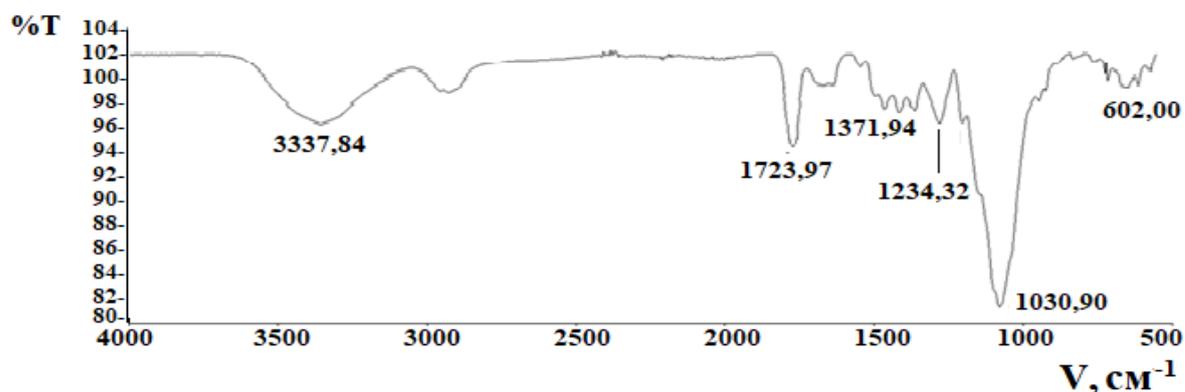


Рисунок 2.9 – ИК-спектры пропускания образца озонированной древесной муки

При этом даже при отсутствии возможности проведения абсолютной количественной оценки, сравнительный полуколичественный анализ позволяет

достоверно судить о направленности и степени химических превращений, происходящих в образце под действием внешнего воздействия.

Для объективной оценки изменений химического состава древесной муки под действием озона применен метод, основанный на сравнении оптических плотностей ( $A$ ) характерных поглощательных полос в спектрах контрольного и озонированного образцов. Оптическая плотность рассчитывалась по формуле:

$$A = \log_{10} \left( \frac{100}{\%T} \right). \quad (2.1)$$

Относительное содержание каждой функциональной группы в озонированном образце выражено в процентах от ее содержания в исходном материале:

$$\text{Относительная доля} = \frac{A_{\text{озонированный}}}{A_{\text{контрольный}}} \times 100\%. \quad (2.2)$$

Расчеты величин оптической плотности для контрольного и озонированного образцов, а также значения относительной доли оставшихся или образовавшихся в ходе озонирования продуктов, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты полуколичественного анализа ИК-спектров

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Природа колебаний	%T конт	%T озон	A <sub>контр.</sub>	A <sub>озон</sub>	Отн. доля, %	Изменение содержания, %
1	2	3	4	5	6	7	8
3337,84	$\nu(\text{O-H})$ гидроксильные группы	95,1	95,7	0,022	0,019	86,4	-13,6
1733,97	$\nu(\text{C=O})$ карбонильные группы	98,5	94,0	0,0065	0,0269	413,8	+313,8
1596,37	$\nu(\text{C=C})$	98,6	99,1	0,006	0,004	66,66	-33,33
1419,78	$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ - деформация метильных, метиленовых групп	94,5	97	0,025	0,013	52	-48

Продолжение таблицы 2.2.

1371,94	$\delta(\text{CH}_3)$ - симметричная деформация метильных групп	95,8	96,7	0,019	0,015	78,9	-21,1
1234,32	$\nu(\text{C-O})$ гликозидные и эфирные связи	96,5	95,7	0,015	0,019	73	-26,6
1030,90	$\nu(\text{C-O})$ скелетные колебания целлюлозы ( $\text{C-O-C}$ , $\text{C-OH}$ )	80,3	80,4	0,095	0,094	98,9	-0,1
873,44	$\gamma(=\text{C-H})$ внеплоскостная деформация в 1,3,5- тризамещенных ароматических кольцах лигнина	96,9	98,3	0,014	0,007	50,0	-50
602,00	$\gamma(\text{C-H})$ - внеплоскостные деформации в сильно замещенных ароматических кольцах	98,7	97,3	0,006	0,012	200	+100

В ходе анализа данных таблицы 2.2 установлено, что под действием озона происходит окислительное воздействие на лигноцеллюлозный комплекс древесного сырья. Наиболее выраженным изменениям подвергаются ароматические структуры лигнина и карбонильные группы.

Ключевым свидетельством разрушения лигнина служит четырехкратное увеличение сигнала карбонильных групп  $\text{C=O}$  при  $1733 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об интенсивном окислении компонентов древесины под действием озона с образованием карбонилсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот).

Процессы деструкции ароматических структур лигнина подтверждаются

снижением интенсивности полос поглощения, характеризующих C=C-связи ароматических колец ( $1596,37 \text{ см}^{-1}$ ) на 33,33 %, а также внеплоскостных деформаций в 1,3,5-тризамещенных ароматических кольцах лигнина ( $873,44 \text{ см}^{-1}$ ) на 50 %. Одновременно наблюдается возрастание на 100 % полосы при  $602,00 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей внеплоскостным деформациям в сильно замещенных ароматических кольцах, что указывает на изменение степени замещения ароматических ядер в результате окислительных превращений.

Содержание гидроксильных групп ( $3337,84 \text{ см}^{-1}$ ) снижается на 13,6 %, что может быть связано как с их окислением, так и с изменением системы водородных связей. Интенсивность полос, характеризующих деформационные колебания метильных и метиленовых групп ( $1419,78$  и  $1371,94 \text{ см}^{-1}$ ), уменьшается на 48 % и 21,1 % соответственно, что свидетельствует о деструкции алкильных фрагментов.

В углеводном комплексе древесины под действием озона происходят изменения гликозидных и эфирных связей (полоса  $1234,32 \text{ см}^{-1}$ ), содержание которых снижается на 26,6 %. При этом скелетные колебания целлюлозы ( $1030,90 \text{ см}^{-1}$ , связи C-O-C и C-OH) демонстрируют высокую устойчивость к озонированию, что указывает на преимущественную деструкцию лигнина при сохранении полисахаридных компонентов.

Озонирование древесной муки является высокоэффективным методом модификации древесины, направленным, преимущественно, на деструкцию лигнина с одновременным введением полярных карбонильных групп, что повышает гидрофильность и химическую реакционную способность поверхности. При этом структурная целостность целлюлозного каркаса сохраняется, что делает данный подход перспективным для получения композиционных материалов без потери механической прочности, обусловленной полисахаридной сетью.

### 2.3 Обработка результатов исследования

*Определение константы скорости химической реакции* по кинетике изменения C=O связей в ходе озонирования древесного сырья. Для

количественного описания кинетики процесса озонирования древесины и последующего математического моделирования необходимо определить константу скорости химической реакции  $k$ , характеризующую скорость образования С=О связей в структуре лигнина под действием озона. Кинетическое уравнение рассматриваемого процесса может быть представлено в виде дифференциального уравнения первого порядка по отношению к количеству образующихся С=О связей и имеет вид:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{h=h_i} = k_{C=O} \cdot C_{O_3}(\tau)|_{h=h_i} \cdot N(\tau)|_{h=h_i}. \quad (2.3)$$

В рамках настоящего исследования было установлено, что после озонирования в течение 1800 секунд при концентрации озона  $1,2 \cdot 10^{-5}$  кг/м<sup>3</sup> относительная доля образовавшихся С=О связей составляет 313,8 %, то есть  $\frac{N(\tau)}{N_0} = 1 + 3,138 = 4,138$ . Подстановка этого значения в интегральную форму кинетического уравнения дает:

$$\ln(4,138) = k_{C=O} \cdot C_{O_3}(\tau) \cdot 1800, \quad (2.4)$$

откуда следует, что эффективная константа скорости реакции:

$$k_{C=O} = \frac{\ln(4,138)}{1800 \cdot C_{O_3}(\tau)} = \frac{\ln(4,138)}{1800 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}} \approx 65,7 \frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}}. \quad (2.5)$$

**Определение взаимосвязи между дозой озонирования, скоростью химической реакции и кинетикой изменения краевого угла смачивания.** Для практического использования результатов расчета кинетики химической реакции определим взаимосвязь образования С=О групп и изменения краевого угла смачивания с дозой озонирования. Принято решение ограничиться временного интервала от 0 до 30 мин, при измерении краевого угла смачивания в момент времени через 3 с после нанесения капли воды. Такой выбор обусловлен тем, что начальный этап реакции характеризуется максимальной скоростью химических превращений и практически прямолинейным характером изменения краевого угла смачивания.

На основании полученных экспериментальных данных построен график изменения краевого угла смачивания  $\alpha$  и количества образовавшихся

C=O групп  $N$  от дозы озонирования  $D$  (рисунок 2.10), определяемой как произведение концентрации озона в газовой фазе ко времени обработки материала в реакционной среде.

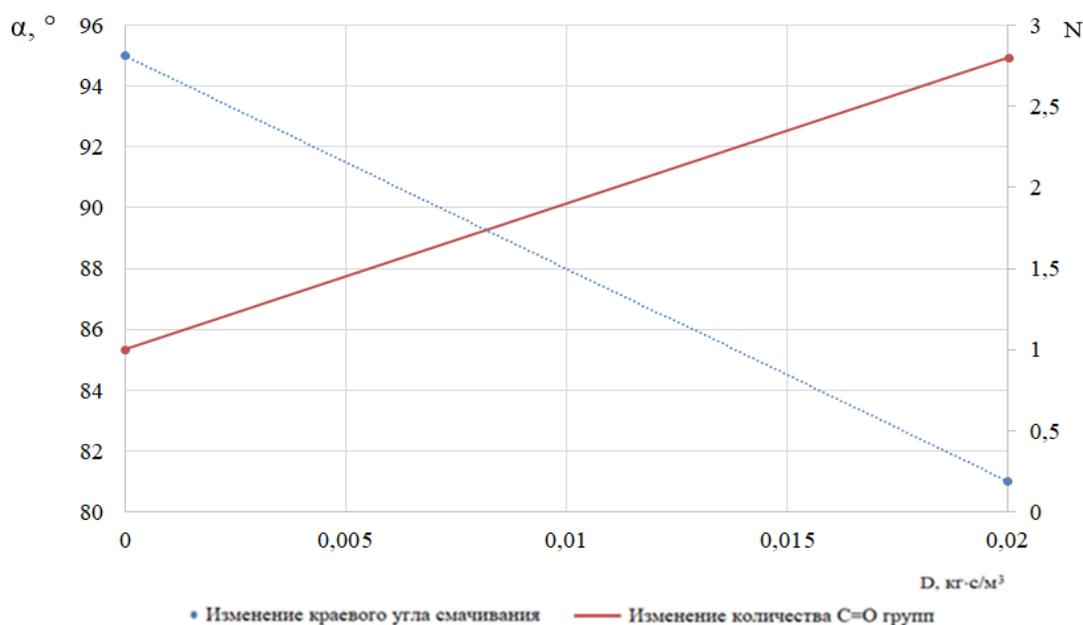


Рисунок 2.10 – Изменение краевого угла смачивания и количества образовавшихся C=O групп в зависимости дозы озонирования

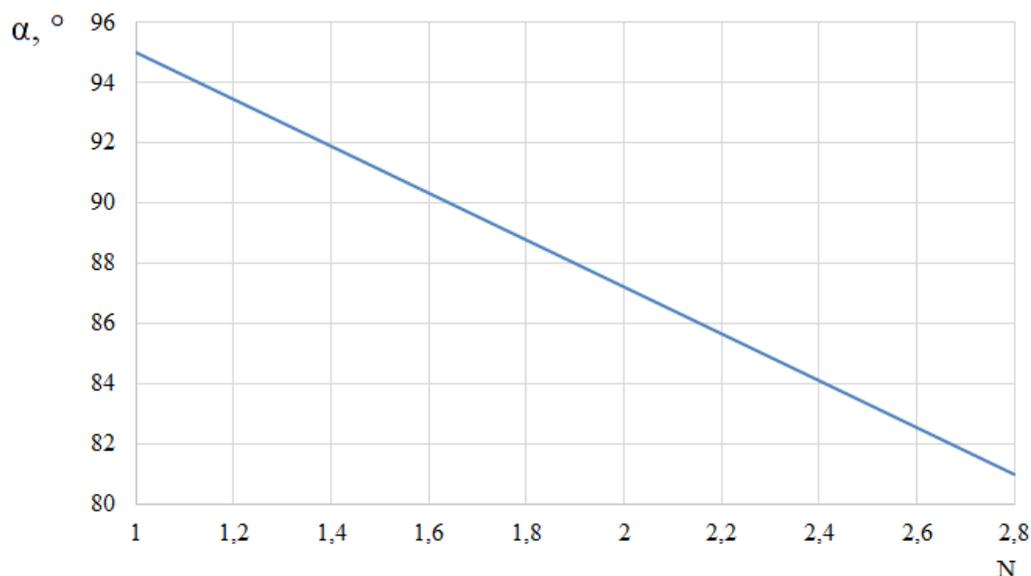
Эмпирически установлена зависимость краевого угла смачивания  $\alpha$  от дозы озонирования  $D$ :

$$\alpha = -700D + 95 \quad (2.6)$$

Далее была определена прямая количественная взаимосвязь между кинетикой образования C=O групп в ходе озонирования древесного сырья и динамикой изменения краевого угла смачивания (рисунок 2.11).

Представленная зависимость позволяет установить прямую корреляцию между глубиной химической модификации поверхности и ее гидрофильными свойствами: увеличение концентрации C=O групп в структуре поверхностного слоя древесины сопровождается снижением краевого угла смачивания, что подтверждает определяющую роль окислительных процессов в формировании смачиваемости материала:

$$\alpha = -7,778N + 102,78 \quad (2.7)$$



*Рисунок 2.11 – Изменение краевого угла смачивания в зависимости от количества образовавшихся C=O групп*

Таким образом, впервые была экспериментально подтверждена и количественно описана прямая функциональная зависимость между молекулярной кинетикой окисления, изменением поверхностной энергии и дозой озонирования.

Установленные закономерности изменения поверхностных свойств и кинетических характеристик озонированной древесины создают необходимую экспериментальную базу для перехода от эмпирического описания отдельных аспектов процесса к его комплексному математическому моделированию и позволяют оценить изменение поверхностных свойств измельченной древесины в технологических процессах озонирования.

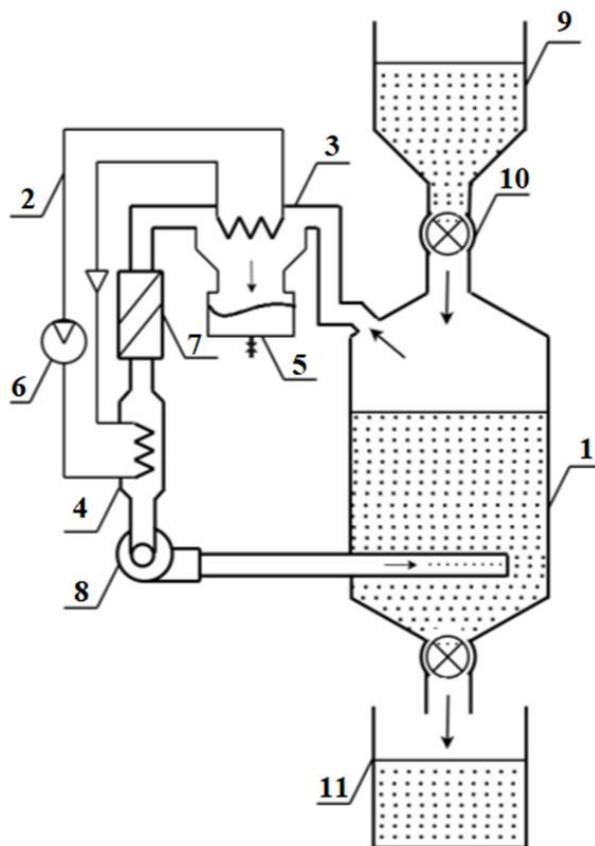
## ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

### 3.1 Физическая картина процесса

Процесс озонирования измельченного древесного сырья в псевдооживленном слое представляет собой физико-химическую систему, в которой совмещаются гидродинамические, массообменные и реакционные явления. На макроуровне анализируется гидродинамика в аппарате: распределение скоростей газового потока, структура фазового контакта, режимы течения и характер перемешивания, которые напрямую влияют на эффективность обработки озоном. На молекулярном уровне изучается взаимодействие озонородной смеси с отдельной древесной частицей: адсорбция озона на пористой поверхности, диффузия активных окислителей вглубь структуры, химические превращения функциональных групп лигнина и целлюлозы, а также образование промежуточных и конечных продуктов окисления.

Принципиальная схема установки для озонирования и сушки древесного сырья представлена на рисунке 3.1. Процесс реализуется в камере сушки и озонирования 1, функционирующей в режиме псевдооживленного слоя, где гидродинамическая структура газовой фазы определяет эффективность всего процесса. Газовый поток, состоящий из озонородной смеси, формируется в замкнутом контуре теплового насоса 2, обеспечивающем контроль термодинамических параметров рабочей среды: после генерации озона в генераторе 7 газ поступает в охлаждающую зону 3, где отводится избыточное тепло, а температура снижается ниже точки росы, что приводит к конденсации водяных паров и их отделению в сборнике конденсата 5. Затем осушенный газ направляется в нагревательную зону 4, где подогревается до заданной температуры 40 °С, после чего под давлением, создаваемым вентилятором 8, подается через перфорированную распределительную трубу в нижнюю часть

камеры 1. Распределительная труба играет ключевую роль в формировании равномерного поля скоростей газа по поперечному сечению аппарата, предотвращая локальные зоны повышенной или пониженной скорости и обеспечивая однородное псевдооживление без образования каналов или застойных зон.



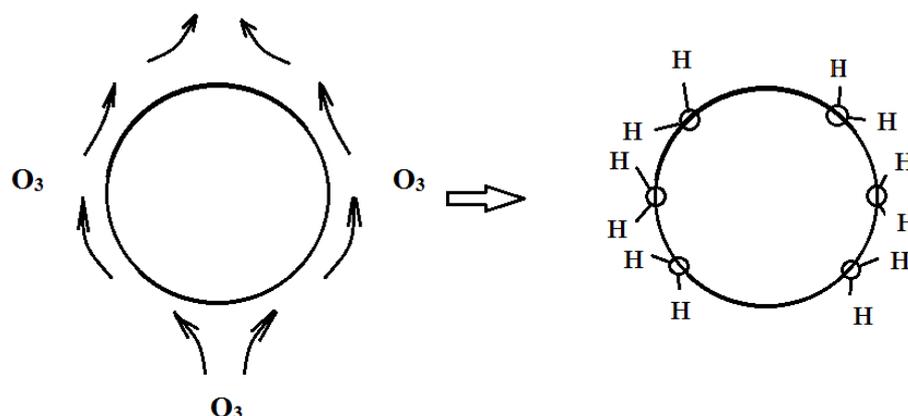
*Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки для озонирования и сушки измельченного древесного сырья: 1 – камера сушки и озонирования материала; 2 – контур теплового насоса; 3 – охлаждающая зона теплового насоса; 4 – нагревательная зона теплового насоса; 5 – сборник конденсата; 6 – компрессор; 7 – генератор озона; 8 – вентилятор; 9 – бункер; 10 – питатель; 11 – сборник модифицированного материала*

Древесное сырье загружается из бункера 9 через дозирующий питатель 10 в верхнюю часть камеры и движется вниз под действием силы тяжести, образуя противоточную схему взаимодействия фаз: твердая фаза перемещается сверху вниз, газовая – снизу вверх, что обеспечивает максимальное время контакта и

стабильный градиент концентрации озона вдоль высоты слоя. Высота слоя поддерживается постоянной за счет регулирования подачи сырья и выгрузки модифицированного материала в сборник 11, что позволяет поддерживать стационарный гидродинамический режим.

В конце цикла скорость вентилятора резко увеличивается, переводя систему из режима псевдооживления в режим пневмотранспорта для безударной выгрузки частиц. Компрессор 6 обеспечивает циркуляцию хладагента в контуре теплового насоса, а дроссельная заслонка регулирует перепад давления между охлаждающей и нагревательной зонами, тем самым стабилизируя температурный профиль газового потока.

На молекулярном уровне процесс озонирования древесины представляет собой сложную совокупность окислительных реакций, согласно представленной схеме (рисунок 3.2). Воздействие озона на частицы измельченной древесины начинается с адсорбции и диффузии озоновых молекул к поверхности полимерных цепей, где происходит их химическое присоединение к ненасыщенным связям и активным атомам водорода.



*Рисунок 3.2 – Воздействие молекул озона на частицы измельченной древесины*

На первой стадии озон атакует электрообогащенные участки макромолекул: двойные связи в боковых цепях лигнина или остатках углеводов, метильные группы и атомы водорода в  $\alpha$ -положении к функциональным группам. В результате образуются нестабильные озониды и

пероксидные интермедиаты, распадающиеся с формированием карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп, происходит разрыв С-С и С-Н связей с повышением полярности поверхности.

На второй стадии вновь образованные полярные группы (-ОН и -СООН) служат центрами для водородных связей с молекулами воды или других полярных сред. Это ведет к росту гидрофильности древесины, снижению краевого угла смачивания и улучшению адгезионных свойств, а также способности к модификации и связыванию с полимерными матрицами.

Таким образом, физическая картина озонирования древесины включает в себя два взаимосвязанных уровня: макроскопический – равномерное распределение озона в объеме сырья и молекулярный – химическое превращение функциональных групп с образованием новых полярных центров, определяющих дальнейшее поведение материала в контактных средах. Данный механизм лежит в основе наблюдаемых экспериментально зависимостей краевого угла смачивания от времени обработки и служит теоретической основой для построения кинетических моделей процесса.

### 3.2 Формализация процесса

Ранее приведенное описание физических явлений, протекающих при озонировании измельченного древесного сырья, имеет достаточно сложную картину. В этой связи с целью получения корректного математического описания протекающих процессов, необходимо ввести дополнительные допущения, имеющие обоснованное объяснение и обеспечивающие удовлетворительную степень адекватности при максимальном удобстве использования.

*1. Геометрическая идеализация частиц древесного сырья.* Древесная мука рассматривается как совокупность монодисперсных сферических частиц эквивалентного диаметра  $d = 1,5$  мм. Данное допущение оправдано тем, что при фракционировании до размера 1 – 2 мм форма частиц становится

достаточно близкой к изометричной, а использование сферы как геометрического прототипа позволяет применять классические решения теории диффузии и теплообмена. Эквивалентный диаметр может использоваться при расчете удельной поверхности, входящей в уравнения источников массы и энергии.

2. *Однородность распределения сырья и равномерность условий обработки.* Предполагается, что в рабочей зоне реактора древесина образует псевдооживленный слой, что исключает наличие застойных зон и обеспечивает одинаковые термодинамические и концентрационные условия для всех частиц.

3. *Постоянство начальной влажности материала.* Все частицы древесной муки до начала обработки обладают одинаковой влажностью.

4. *Начальная термовлажностная однородность системы.* В начальный момент времени предполагается, что температурное поле в объеме реакционной камеры и внутри каждой частицы древесного наполнителя является пространственно-однородным и равным  $T_0 = 20$  °С. Аналогично, влажность как газовой фазы, так и твердой фазы принимается постоянной по всему объему установки.

5. *Локализация химических реакций в поверхностном слое.* Реакции процесса озонирования предполагаются протекающими преимущественно в приповерхностной области частиц (глубина проникновения не превышает 10 – 20 мкм). Это обусловлено высокой реакционной способностью озона и его быстрым расходом при контакте с органическими функциональными группами. Следовательно, внутренняя структура целлюлозы остается практически неизменной, а модификация ограничивается формированием полярных групп на поверхности, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и измерениями краевого угла смачивания.

6. *Кинетика реакции окисления – первого порядка по концентрации озона.* Скорость потребления озона описывается линейной зависимостью от его концентрации в газовой фазе. Такая модель подтверждается экспериментальными данными: наблюдаемая экспоненциальная динамика

изменения краевого угла смачивания и интенсивности ИК-пиков указывает на доминирование элементарного акта взаимодействия озона с наиболее реакционноспособными центрами.

7. *Отсутствие вторичных химических взаимодействий.* Продукты озонирования (низкомолекулярные карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны) считаются инертными в условиях процесса и не участвуют в последующих реакциях.

8. *Замкнутость газовой фазы с постоянной производительностью генерации озона.* Газовую фазу рассматриваем замкнутой с фиксированным объемом, в который озон подается с постоянной скоростью, соответствующей производительности генератора. Утечки газа, диффузионные потери через стенки камеры и разложение озона на поверхностях оборудования считаются пренебрежимо малыми по сравнению с основным потоком реакции.

9. *Термодинамическое равновесие между паром и твердой фазой.* Парциальное давление водяного пара в газовой фазе считаем находящимся в равновесии с текущей влажностью поверхности частиц.

Совокупность перечисленных допущений формирует физико-математическую основу модели озонирования древесной муки в условиях псевдооживленного слоя, обеспечивая баланс между физической достоверностью и вычислительной реализуемостью модели.

### **3.3 Математическая модель озонирования измельченной древесины в условиях псевдооживленного слоя**

Анализ процессов, проходящих при озонировании древесины показал, что математическая модель должна учитывать совокупность физических явлений, протекающих как внутри материала, так и во внешней среде. В этой связи математическое описание целесообразно построить согласно блочному принципу, при котором решение внешней задачи исследует процессы насыщения воздуха в аппарате озоном, а также его движение и взаимодействие

с материалом. При этом для исследования совмещенной задачи озонирования с одновременной сушкой древесины необходимо рассмотрение процессов тепло- и влагопереноса в условиях внешней среды. Решение внутренней задачи направлено на анализ внутреннего тепломассопереноса и расчет химических превращений, происходящих в поверхностном слое материала вследствие воздействия озона.

Изменение концентрации озона, парциального давления водяного пара, а также изменение температуры в различных точках системы определяются дифференциальными уравнениями переноса массы и энергии с внутренними источниками (стоками) массы и тепла:

$$\frac{\partial \rho_{\Gamma(\Pi)}}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\rho_{\Gamma(\Pi)} w) = \operatorname{div}(D_{\Gamma(\Pi)} \nabla \rho_{\Gamma(\Pi)}) + \gamma_{\Gamma(\Pi)}, \quad (3.1)$$

$$c_{\mu, \text{см}} \rho_{\text{см}} \frac{\partial T}{\partial \tau} + c_{\mu, \text{см}} \rho_{\text{см}} \operatorname{div}(T w) = \operatorname{div}(\lambda_{\text{см}} \nabla T) + \gamma_T. \quad (3.2)$$

Отсюда, рассматривая одномерную картину и пренебрегая диффузионным и теплопроводным переносом массы и тепла, соответственно, можно представить дифференциальные уравнения в виде:

$$\frac{\partial c_{\text{оз}}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial c_{\text{оз}}}{\partial h} = \gamma_{\Gamma(\Pi)}, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \rho_{\Pi}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial \rho_{\Pi}}{\partial h} = \gamma_{\Pi}, \quad (3.4)$$

$$c_{\mu, \text{см}} \rho_{\text{см}} \frac{\partial T_{\text{ср}}}{\partial \tau} + c_{\mu, \text{см}} \rho_{\text{см}} w_h \frac{\partial T_{\text{ср}}}{\partial h} = \gamma_T. \quad (3.5)$$

Внутренние источники и стоки массы и тепла, возникающие вследствие протекания химической реакции окисления, испарения влаги из материала и теплообмена газообразного теплоносителя с поверхностью материала, соответственно, представлены уравнениями:

$$\gamma_{\text{оз}} = -k_{\text{оз}} C_{\text{оз}}, \quad (3.6)$$

$$\gamma_{\Pi} = j_{\text{пов.м}} \cdot F_{\text{м}}^*, \quad (3.7)$$

$$\gamma_T = -[\alpha \cdot (T_{\text{ср}} - T_{\text{м.пов}}) - r \cdot j_{\text{пов.м}}] \cdot F_{\text{м}}^*. \quad (3.8)$$

где  $F_{\text{м}}^*$  – удельная поверхность материала,  $\text{м}^2$ , характеризующаяся отношением суммы всех поверхностей материала, находящегося в камере, к объему агента

обработки.

Следовательно, уравнения (3.3) – (3.5) после подстановки выражений (3.6) – (3.8) могут быть записаны в следующем виде:

$$\frac{\partial C_{\text{оз}}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial C_{\text{оз}}}{\partial h} = k_{\text{оз}} C_{\text{оз}} \cdot F_{\text{М}}^*, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{п}}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial \rho_{\text{п}}}{\partial h} = j_{\text{пов.м}} \cdot F_{\text{М}}^*, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial T_{\text{ср}}}{\partial \tau} + w_h \frac{\partial T_{\text{ср}}}{\partial h} = \frac{[r \cdot j_{\text{пов.м}} - \alpha \cdot (T_{\text{ср}} - T_{\text{м.пов}})] \cdot F_{\text{М}}^*}{c_{\mu.\text{см}} \cdot \rho_{\text{см}}}. \quad (3.11)$$

Начальные условия для решения представленной системы уравнений запишем в виде:

$$C_{\text{оз}}(\tau = 0; h) = 0, \quad (3.12)$$

$$\rho_{\text{п}}(\tau = 0; h) = \text{const}, \quad (3.13)$$

$$T(\tau = 0; h) = \text{const}. \quad (3.14)$$

Граничные условия для решения дифференциальных уравнений (3.9) – (3.11) заданы в виде:

$$C_{\text{оз}}(\tau; h = 0) = C_{\text{оз}}(\tau - \partial \tau) + dC_{\text{оз}}(\partial \tau), \quad (3.15)$$

$$\rho_{\text{п}}(\tau; h = 0) = \phi_{\text{зад}} \cdot \rho_{\text{п.нас}}, \quad (3.16)$$

$$T_{\text{ср}}(\tau; h = 0) = T_{\text{ср}}(\tau - \partial \tau) + dT_{\text{ср}}(\partial \tau). \quad (3.17)$$

Изменения концентрации озона и температуры среды за бесконечно малый промежуток времени могут быть определены из материального и теплового балансов, в результате преобразования которых получаем выражения:

$$\partial C_{\text{оз}} \cdot \rho_{\text{оз}}(P_{\text{ср}}) \cdot V = \Pi_{\text{оз}} \cdot \partial \tau, \quad (3.18)$$

$$K \cdot \Delta t \cdot F_{\text{кал}} \cdot \partial \tau = \frac{c_{\mu.\text{см}}}{\mu_{\text{см}}} \cdot \rho_{\text{см}} \cdot V \cdot \partial T_{\text{ср}}. \quad (3.19)$$

Левая часть уравнения (3.19) характеризует приток тепла от калорифера, правая часть – изменение внутренней энергии выделенного объема теплоносителя. Отсюда, из уравнений (3.18) и (3.19) после преобразований, соответственно, получаем:

$$\left. \frac{\partial C_{O_3}}{\partial \tau} \right|_{h=0} = \frac{P_{O_3}}{C_{O_3}(P_{cp}) \cdot V}, \quad (3.20)$$

$$\left. \frac{\partial T_{cp}}{\partial \tau} \right|_{h=0} = \frac{K \cdot \Delta t \cdot F_{кал} \cdot \mu_{см}}{\rho_{см} \cdot V \cdot c_{\mu.см}}. \quad (3.21)$$

Доза озонирования определяется уравнением:

$$D = \Sigma(D_{iO_3} \cdot \tau_i). \quad (3.22)$$

Для описания химической реакции окисления С=О связей в растительном сырье используется модель первого порядка:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{h=h_i} = k_{C=O} \cdot C_{O_3}(t)|_{h=h_i} \cdot N(t)|_{h=h_i}. \quad (3.23)$$

Поскольку при озонировании с одновременной сушкой материала осушение агента обработки путем разбавления свежим воздухом экономически не оправдано ввиду одновременного выброса в окружающую среду с парами влаги образовавшегося озона, то для поддержания в камере заданной относительной влажности целесообразно использование теплового насоса. Тогда необходимая для этого мощность теплового насоса будет определяться выражением:

$$W_{Т.Н} = j_{пов.м} \cdot F_M^* \cdot r_{п}, \quad (3.24)$$

где  $j_{пов.м}$  – плотность потока испаряющейся из материала влаги, кг/(м<sup>2</sup>·с), находится из решения внутренней задачи сушки, поскольку данный процесс лимитируется внутренним влагопереносом.

Систему дифференциальных уравнений для решения внутренней задачи тепломассопереноса представим в виде:

$$\left. \frac{\partial U_M}{\partial \tau} \right|_{h=h_i} = a_m \left( \frac{\partial^2 U_M}{\partial x^2} \right) \Big|_{h=h_i} + a_m \delta \left( \frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} \right) \Big|_{h=h_i}, \quad (3.25)$$

$$\left. \frac{\partial T_M}{\partial \tau} \right|_{h=h_i} = a_T \left( \frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} \right) \Big|_{h=h_i} + \frac{r_{п\varepsilon}}{c_m} \left( \frac{\partial U}{\partial \tau} \right) \Big|_{h=h_i}. \quad (3.26)$$

Для решения уравнений (3.7), (3.8) и (3.20) зададим краевые условия, схематичное представление которых изображено на рисунке 3.3:

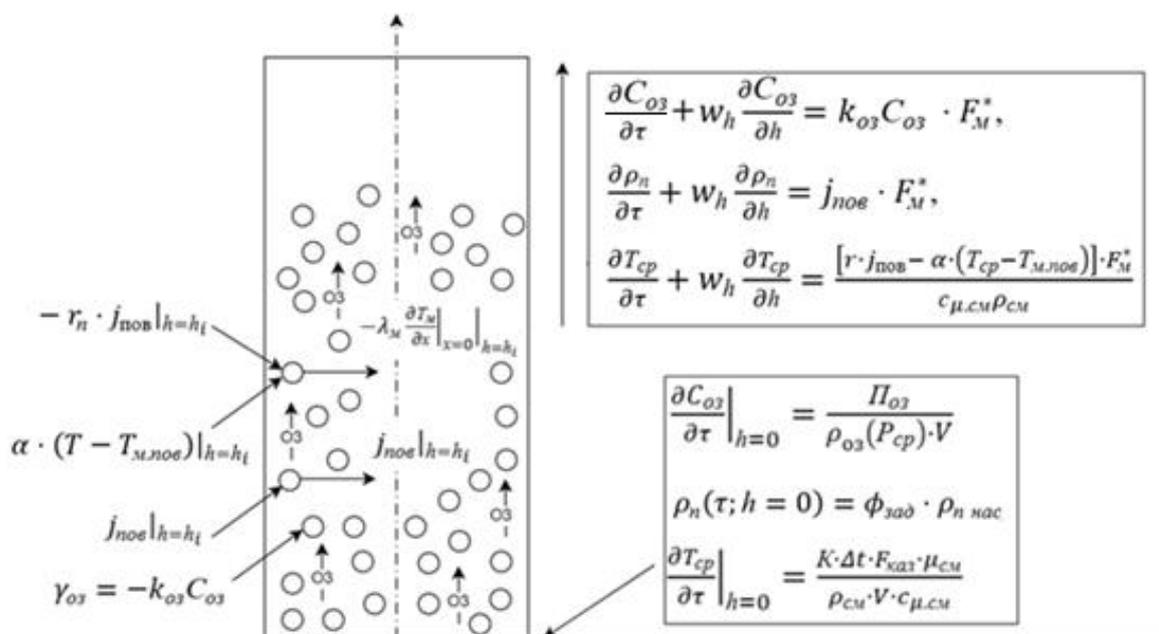


Рисунок 3.3 – Схема граничных условий процесса

Начальные условия процесса имеют вид:

$$U_M(\tau = 0; x)|_{h=h_i} = U_{M,нач}, \quad (3.27)$$

$$T_M(\tau = 0; x)|_{h=h_i} = T_{M,нач}. \quad (3.28)$$

Граничные условия представлены системой уравнений:

$$\alpha \cdot (T - T_{M,пов})|_{h=h_i} - r_{II} \cdot j_{пов}|_{h=h_i} = -\lambda_M \left. \frac{\partial T_M}{\partial x} \right|_{x=0} \Big|_{h=h_i}, \quad (3.29)$$

$$j_{пов,м}|_{h=h_i} - \beta \cdot (\rho_{рав} - \rho_{II})|_{h=h_i} = 0, \quad (3.30)$$

$$\text{где: } j_{пов,м}|_{h=h_i} = a_T \frac{\partial U_M}{\partial x} + a_m \delta \frac{\partial T_M}{\partial x}. \quad (3.31)$$

Таким образом, разработанная математическая модель процесса совмещенного озонирования и сушки древесного наполнителя представляет собой замкнутую систему дифференциальных уравнений, описывающих как внешние (газофазные), так и внутренние (в материале) процессы тепломассопереноса с учетом химической реакции окисления. Все уравнения дополнены физически обоснованными начальными и граничными условиями. Для практического использования модели и получения количественных результатов необходимо выполнить ее численное решение.

### 3.4 Алгоритм решения математической модели

Для численного решения поставленной задачи совмещенного озонирования и сушки древесного сырья был реализован последовательный алгоритм, основанный на методе конечных разностей, включающий решение внешней и внутренней подзадач с согласованием граничных условий на поверхности материала. Блок-схема представлена на рисунке 3.4.

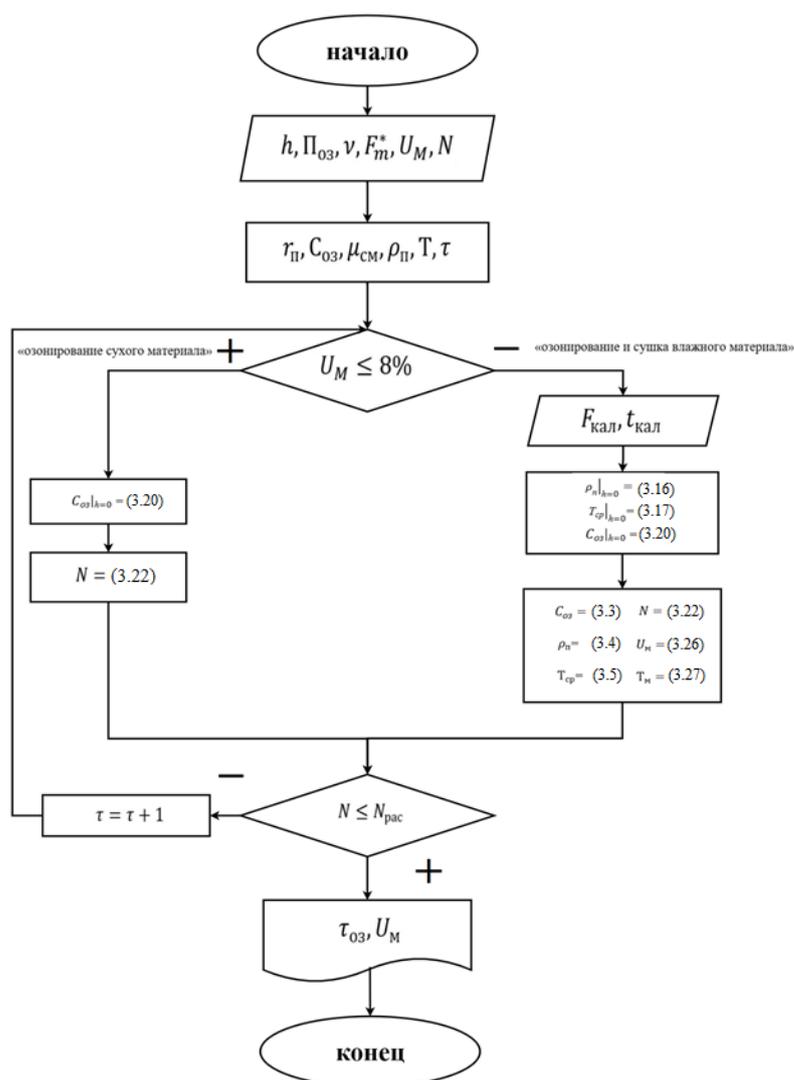


Рисунок 3.4 – Алгоритм решения математической модели

Алгоритм расчета начинается с ввода исходных данных, включающих геометрические параметры реакционной зоны, характеристики подачи озоноздушной смеси, а также начальные термодинамические и химические

состояния как обрабатываемого материала, так и окружающей газовой среды.

Далее система переходит в основной цикл расчета, который выполняется последовательно по временным шагам при условии: когда влажность материала составляет больше 8 % система переходит в расчет режима озонирования, совмещенного с процессом сушки «озонирование + сушка». В данном режиме используется тепловой насос и решаются уравнения переноса массы и энергии в газовой фазе с учетом источников и стоков, вызванных химической реакцией и испарением влаги. Одновременно рассчитываются распределение температуры и влажности внутри материала, а также кинетика химического превращения. Расчеты продолжаются до достижения условия  $N \leq N_{\text{рас}}$ .

При использовании сухого материала ( $U \leq 8 \%$ ) система проводит расчеты концентрации озона у поверхности материала и кинетики химической реакции окисления для режима «озонирование». Расчеты тепломассопереноса внутри материала в этом режиме не проводятся, что соответствует ситуации, когда влага не ограничивает скорость процесса, а основное внимание сосредоточено на химическом воздействии озона.

По завершении каждого временного шага значение времени  $t$  увеличивается, и алгоритм возвращается к началу цикла для следующей итерации. Цикл продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто заданное количество итераций или не выполнится условие  $N \leq N_{\text{зад}}$ . По завершении всех итераций производится вывод основных результатов расчета на печать. Реализация алгоритма осуществляется программой, разработанной для среды Visual Basic for Application.

### **3.5 Результаты математического и физического моделирования**

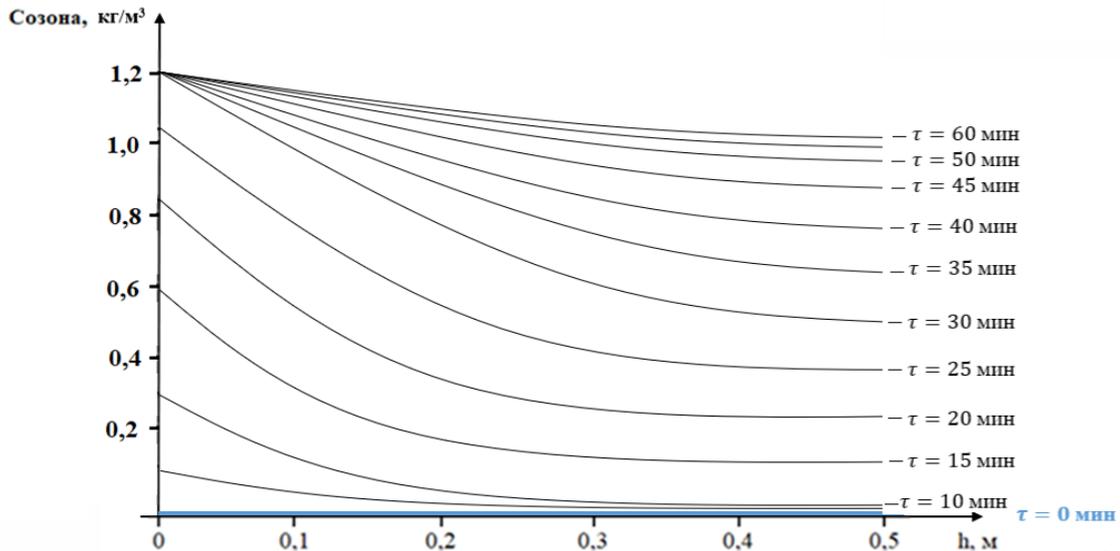
В данном разделе представлены результаты математического и физического моделирования процесса озонирования измельченного древесного сырья, позволяющие определить рациональные режимные параметры процесса. Физическое моделирование осуществлялось с использованием установки для

озонирования древесного сырья, описанной в п. 2.2. Компьютерное программирование моделирования процесса озонирования измельченного древесного сырья осуществлено в среде Visual Basic for Application.

Процесс озонирования проводился при следующих параметрах: температура процесса  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; концентрация озона  $C_{\text{O}_3} = 1,2 \cdot 10^{-5}\text{ кг/м}^3$ ; продолжительность обработки  $\tau = 60$  минут; при моделировании обработки по сухому материалу – начальная влажность  $U \leq 8\%$ ; при моделировании обработки по влажному материалу –  $U_{\text{м}} = 60\%$ .

***Моделирование процесса озонирования сухого измельченного сырья.***

Результаты математического моделирования, характеризующие изменение во времени концентрации озона по высоте реактора, представлены на рисунке 3.5.



*Рисунок 3.5 – Динамика распределения концентрации озона в сухом материале по высоте реактора в зависимости от времени обработки*

График наглядно демонстрирует переход от резко выраженного градиента концентрации к более равномерному распределению по объему, что свидетельствует о постепенном выравнивании условий обработки в ходе эксперимента и достижении постоянной концентрации озона в течение 60 минут.

Усредненная по всей высоте реактора, на входе и выходе из него концентрация озона представлена на рисунке 3.6.

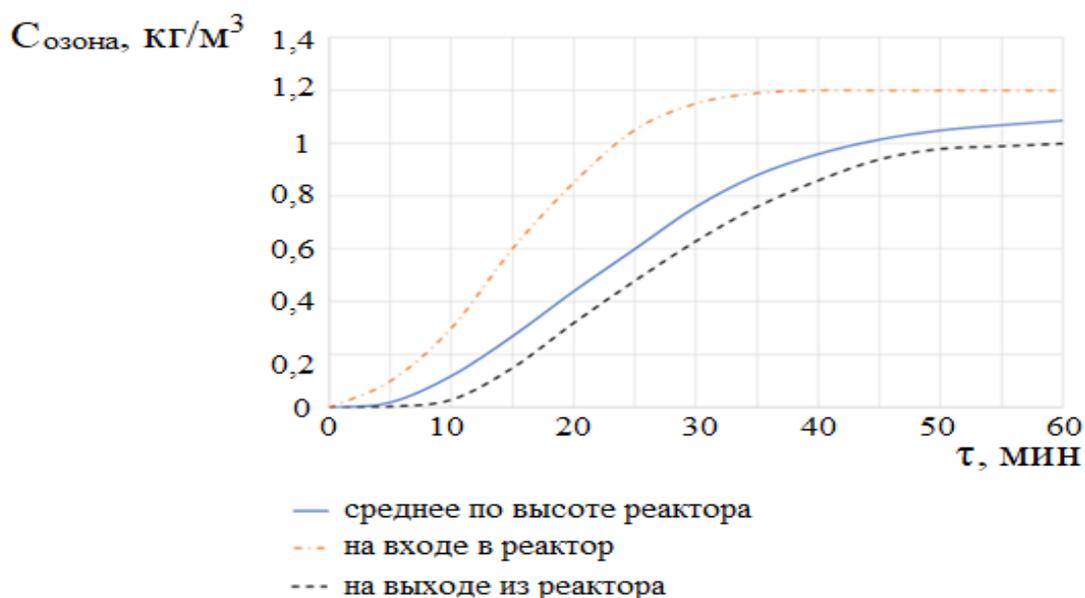
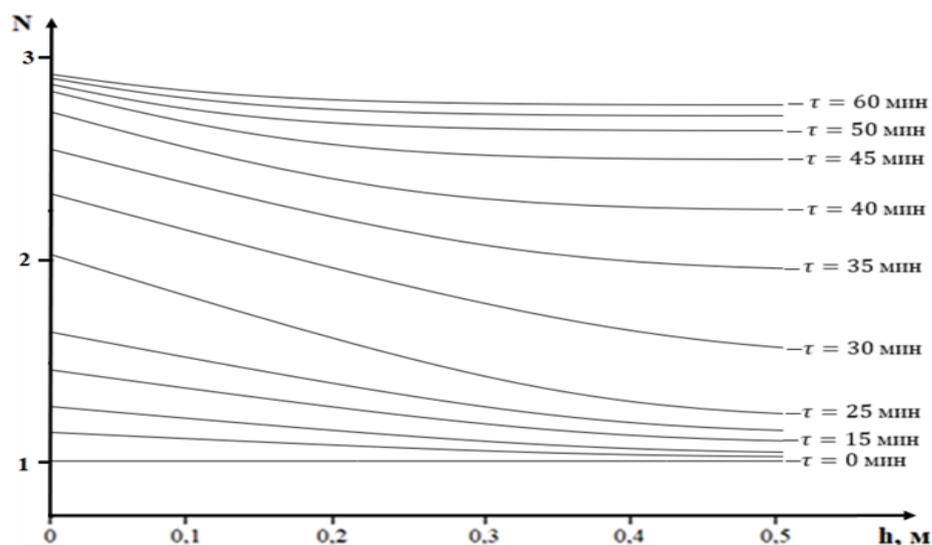


Рисунок 3.6 – Средние значения концентрации озона в сухом материале в зависимости от продолжительности обработки

В ходе анализа графика, представленного на рисунке 3.6 установлено, что на участке 0 – 15 мин наблюдается линейный рост концентрации озона со скоростью  $0,078 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{мин})$ , что соответствует режиму диффузионного переноса озона к поверхности частиц при низкой степени покрытия активными центрами. В интервале 15 – 30 мин скорость снижается до  $0,025 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{мин})$ , что свидетельствует о переходе к кинетически контролируемому этапу, когда скорость реакции ограничена химическим взаимодействием озона с лигнином и внутренней диффузией в порах древесины. После 30 мин кривая выходит на плато – достигается динамическое равновесие между подачей озона, его химическим потреблением и термической деструкцией в газовой фазе. Стабилизация концентрации к 45 мин подтверждает достаточность 30-минутной обработки для формирования максимального количества функциональных групп на поверхности наполнителя.

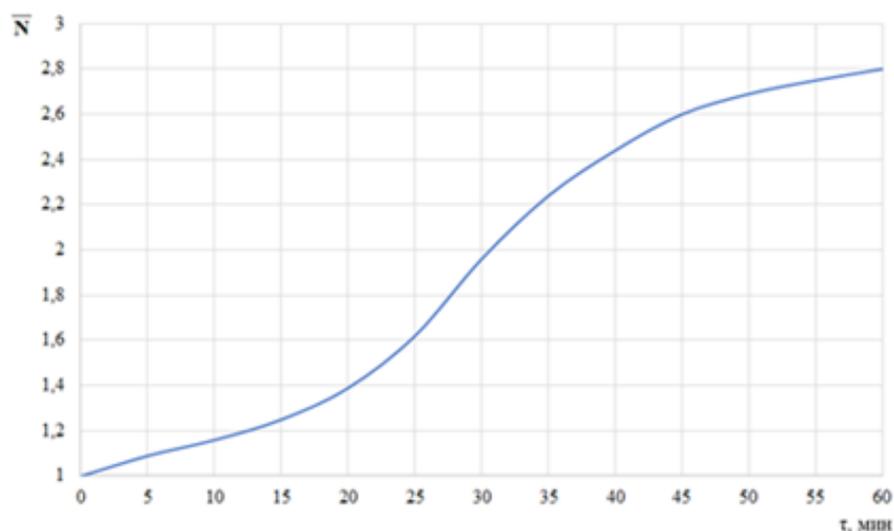
График, приведенный на рисунке 3.7, представляет данные о кинетике образования  $\text{C}=\text{O}$  связей в структуре древесины в процессе озонирования. Анализ показал, что количество образующихся  $\text{C}=\text{O}$  связей в сухом материале интенсивно увеличивается; скорость образования  $\text{N}$  замедляется по высоте

реактора, что коррелирует с уменьшением концентрации озона в верхних слоях, как это было установлено ранее при моделировании распределения концентрации (рисунок 3.5).



*Рисунок 3.7 – Динамика изменения количества C=O связей в сухом материале по высоте реактора в зависимости от продолжительности обработки озном*

Усредненное по высоте реактора количество образовавшихся карбонильных (C=O) групп представлено на рисунке 3.8.



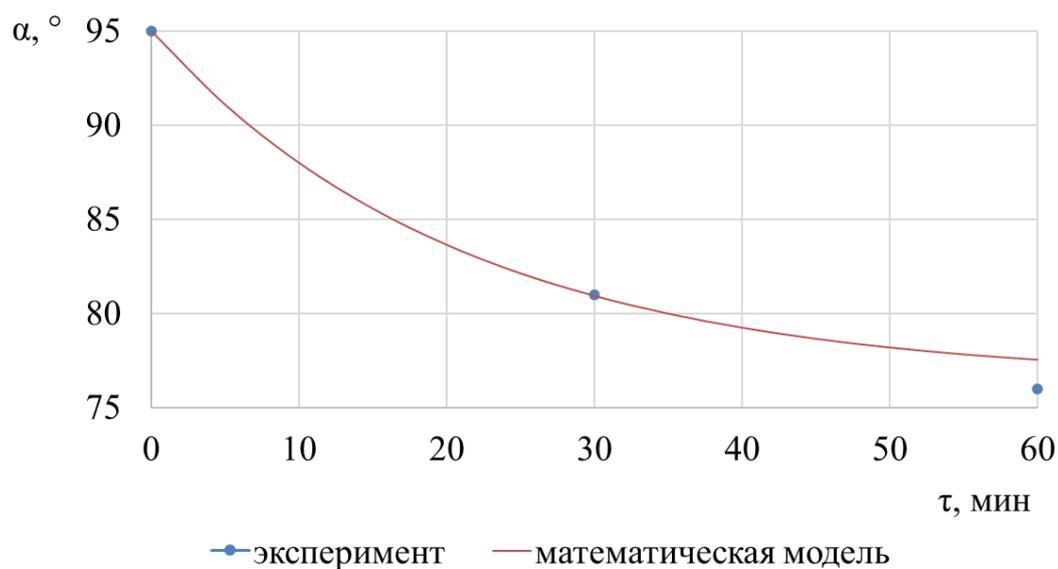
*Рисунок 3.8 – Изменение количества C=O связей в сухом материале в зависимости от продолжительности обработки*

Количество образовавшихся карбонильных групп возрастает от 1,0 до 2,85 усл. ед. в течение 60 мин обработки. Начальная стадия процесса

характеризуется линейным приростом концентрации С=О групп со скоростью 0,12 усл. ед./мин. Данный этап соответствует интенсивной адсорбции озона и окислению наиболее реакционноспособных фенольных и метоксильных групп лигнина на поверхности частиц. В интервале обработки от 15 до 30 мин скорость снижается до 0,07 усл. ед./мин. Это связано с диффузией озона вглубь пористой структуры материала и блокировкой доступных активных центров образующимися оксидными соединениями.

После 30 мин прирост замедляется до 0,02 усл. ед./мин, и к 45 мин происходит насыщение поверхности функциональными группами и ограничение дальнейшего окисления из-за истощения легкоокисляемых фрагментов лигнина. Сопоставление с кинетическими кривыми концентрации озона (рисунок 3.5) показывает, что максимум образования С=О групп достигается при 90 % от предельной концентрации озона в объеме материала. Это подтверждает наличие корреляции между дозой озона и степенью химической модификации поверхности.

Проверка модели на адекватность выполнена путем сопоставления расчетных и экспериментальных значений краевого угла смачивания как показателя изменения поверхностной энергии древесного наполнителя и показана на рисунке 3.9.



*Рисунок 3.9 – Изменение краевого угла смачивания в зависимости от продолжительности озонирования*

Наблюдаемое точное совпадение расчетной и экспериментальной точек при 0 и 30 мин, а также незначительное отклонение менее  $1^\circ$  при экстраполяции до 60 мин свидетельствуют о высокой адекватности модели и ее способности корректно описывать динамику изменения поверхностных свойств в условиях заданного режима озонирования.

**Моделирование процессов сушки и озонирования влажного измельченного сырья.** На рисунке 3.10 представлены результаты математического моделирования процесса озонирования влажного древесного сырья, характеризующие изменение концентрации озона во времени по высоте реактора.

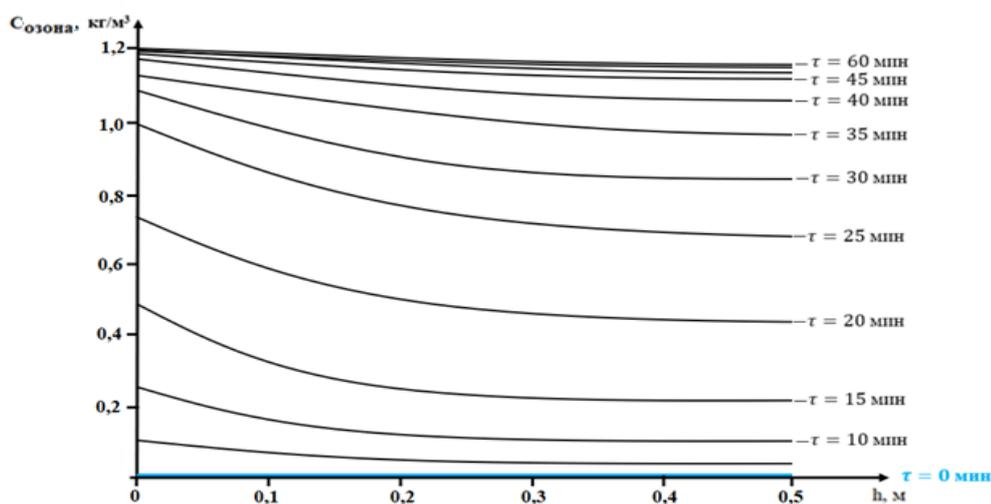


Рисунок 3.10 – Динамика распределения концентрации озона во влажном материале ( $U > 8\%$ ) по высоте реактора

Анализ графика показал, что в случае озонирования влажной древесины, достижение стационарного состояния системы, при котором концентрация озона по всему объёму реактора стабилизируется на уровне 1,2 кг/м<sup>3</sup>, происходит быстрее, так как снижается скорость расхода озона в реакциях с органическими компонентами древесины, что обусловлено физической блокировкой активных центров адсорбированной водой.

Усредненные значения изменения концентрации озона во влажном материале в зависимости от продолжительности обработки показаны на рисунке 3.11.

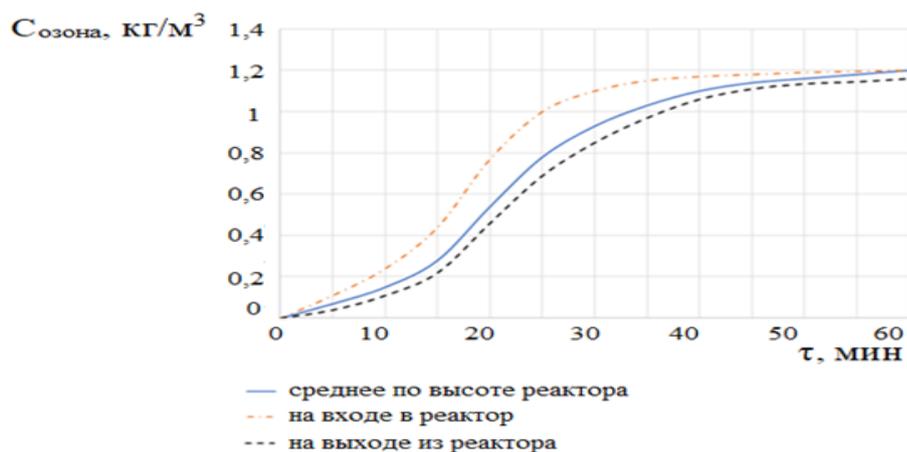


Рисунок 3.11 – Изменение концентрации озона во влажном материале в зависимости от продолжительности обработки

Во влажном материале концентрация озона достигает стационарного уровня уже к 40 мин, снижение скорости химического потребления озона приводит к накоплению его в газовой фазе и более быстрому установлению равновесия, но не к повышению эффективности модификации – напротив, интегральная доза, доступная для реакции, уменьшается. Данный эффект подтверждает, что влажность более 8 % является критическим фактором, ограничивающим глубину химического взаимодействия, даже при сохранении высокой объемной концентрации озона.

На рисунке 3.12 представлена зависимость количества  $\text{C}=\text{O}$  связей во влажном материале по высоте реактора от времени обработки озонном.

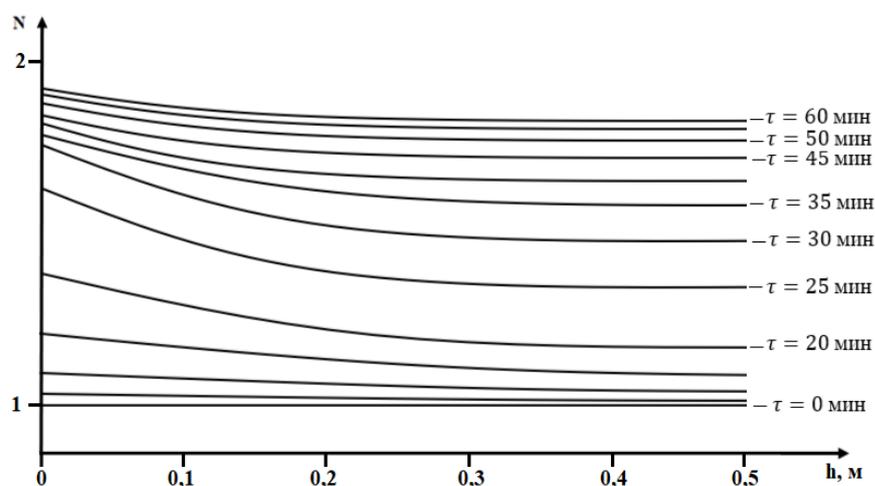
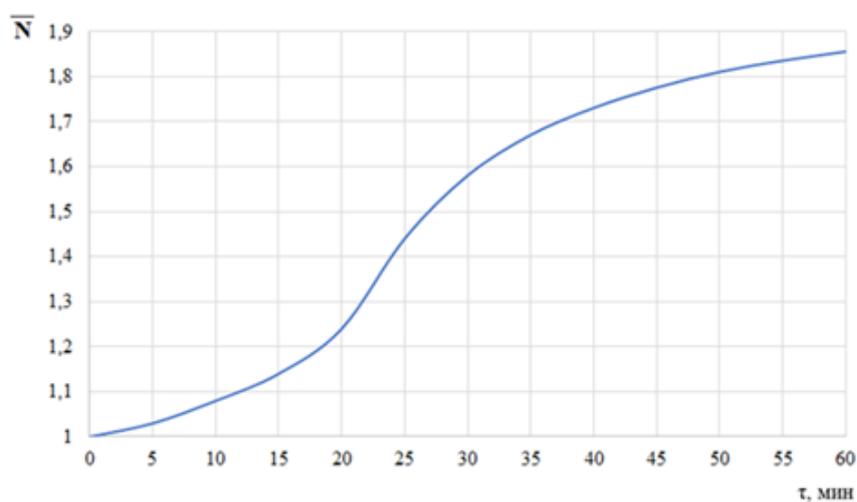


Рисунок 3.12 – Динамика изменения количества  $\text{C}=\text{O}$  связей во влажном материале по высоте реактора

Результаты математического моделирования показали, что наличие влаги в структуре материала приводит к адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности и в порах древесины, что создает барьер для диффузии озона к активным центрам. Наблюдаемое уменьшение образования  $\text{C}=\text{O}$  связей во влажном материале отражает снижение эффективности химического взаимодействия озона, что указывает на необходимость предварительной сушки древесного наполнителя до уровня влажности  $U \leq 8\%$  для достижения глубокой модификации его химической структуры.

Изменение количества  $\text{C}=\text{O}$  связей во влажном материале в зависимости от продолжительности обработки представлено на рисунке 3.13.



*Рисунок 3.13 – Изменение количества  $\text{C}=\text{O}$  связей во влажном материале в зависимости от продолжительности обработки*

Количество  $\text{C}=\text{O}$  групп возрастает от 1,0 до 1,85 усл. ед. за 60 мин, что на 35 % меньше, чем в сухом материале. Снижение скорости образования карбонильных групп в начальной стадии указывает на подавление адсорбции озона из-за блокировки гидроксильных групп водой. Отсутствие выраженного плато к 60 мин свидетельствует о неполном использовании потенциала модификации даже при длительной обработке.

Установлено, что влажность более 8 % не только снижает конечную степень окисления, но и изменяет кинетический механизм процесса – от химически контролируемого к диффузионно-ограниченному.

На рисунке 3.14 представлен график динамики изменения влажности материала по высоте реактора.

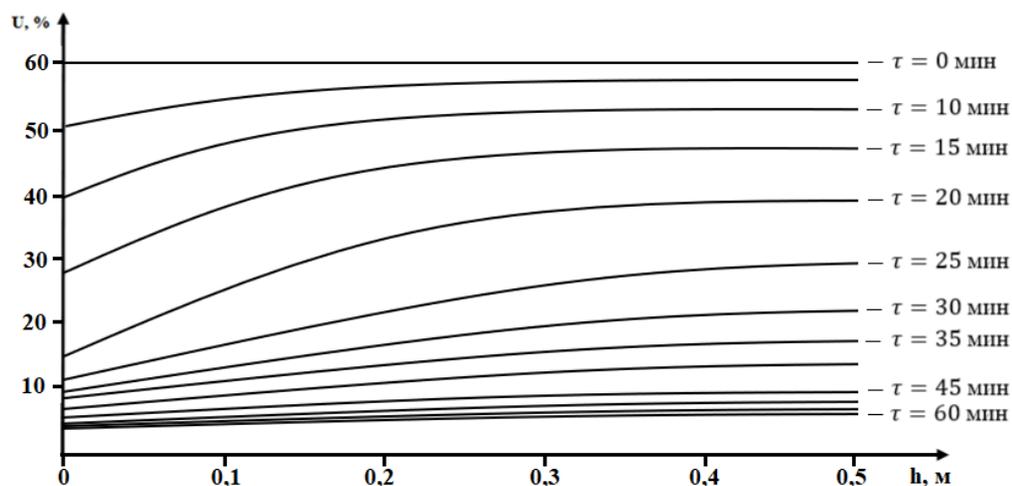


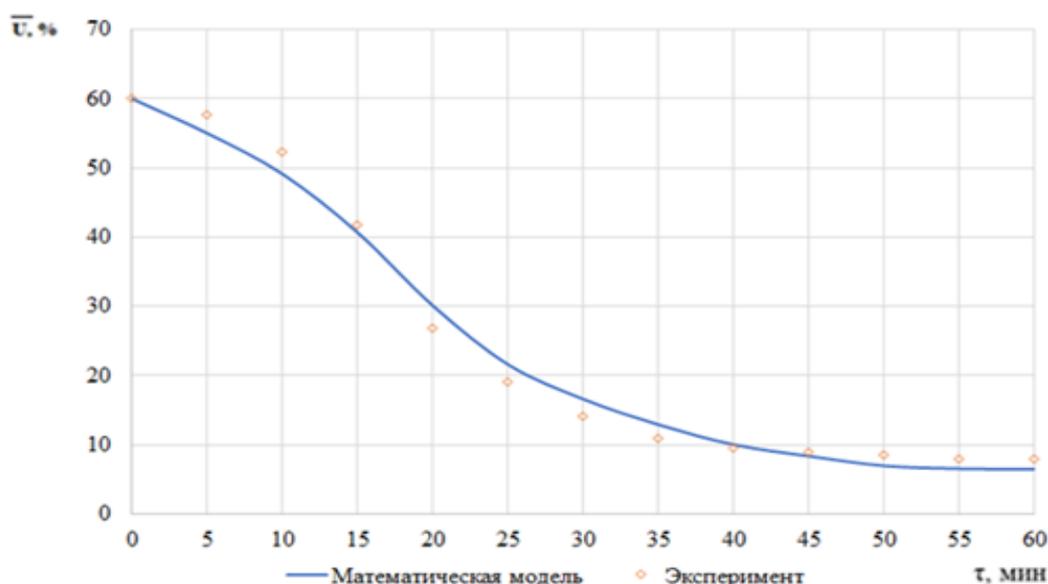
Рисунок 3.14 – Динамика изменения влажности материала по высоте реактора

В начальный момент времени влажность равномерна по всему объему загрузки, с началом обработки в нижней зоне реактора, где локализован основной тепловой поток и интенсивность газообмена, происходит наиболее интенсивное испарение влаги, что обусловлено термическим воздействием и направленным переносом водяных паров вверх по потоку газа.

По мере увеличения времени обработки в верхних слоях, первоначально подверженных накоплению влаги за счет конденсации и адсорбции, начинается устойчивое снижение влажности, тогда как в нижних – темпы осушения замедляются по мере исчерпания свободной воды. К концу процесса влажность по всему объему материала становится практически однородной и достигает уровня, оптимального для начала химической модификации.

Теоретическое и экспериментальное изменение влажности сырья в зависимости от продолжительности обработки показано на рисунке 3.15. Сравнительный анализ полученных данных демонстрирует высокую степень адекватности разработанной математической модели экспериментальным результатам. Кинетика изменения влажности древесной муки демонстрирует снижение среднего содержания влаги с 60 до 8,2 % за 60 минут обработки при температуре 40 °С и скорости газового потока, обеспечивающей

псевдооживление. Экспериментальные данные показали, что в начальный период наблюдается падение влажности, к 30 мин темп снижения замедляется и происходит переход к удалению связанной воды, удерживаемой за счет водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы и лигнина. К концу обработки 60 мин показатель влажности достигает значения 8,2 %, что соответствует равновесному состоянию системы при заданных условиях.



*Рисунок 3.15 – Изменение влажности сырья в зависимости от продолжительности обработки*

На рисунке 3.16 представлена динамика изменения температуры по высоте реактора в ходе совмещенного процесса озонирования и сушки влажного древесного материала при работе теплового насоса. С момента запуска теплового насоса в нижней зоне, где сосредоточен основной тепловой поток и интенсивность испарения, температура повышается, тогда как в верхней части, где происходит отвод влаги и ее конденсация в испарительной секции насоса, наблюдается локальное снижение температуры. По мере увеличения времени обработки нижняя зона, первоначально подверженная интенсивному нагреву, начинает остывать по мере снижения влажности материала и уменьшения скорости испарения, тогда как верхняя прогревается за счет циркуляции воздуха и перераспределения тепла. В этот период система

переходит из состояния динамического неравновесия в режим квазистационарного теплообмена, при котором температура в разных слоях стремится к выравниванию, хотя сохраняется небольшой градиент, обусловленный направленным массопереносом и работой теплообменника. К моменту  $\tau = 30$  мин система достигает полного стационарного режима.

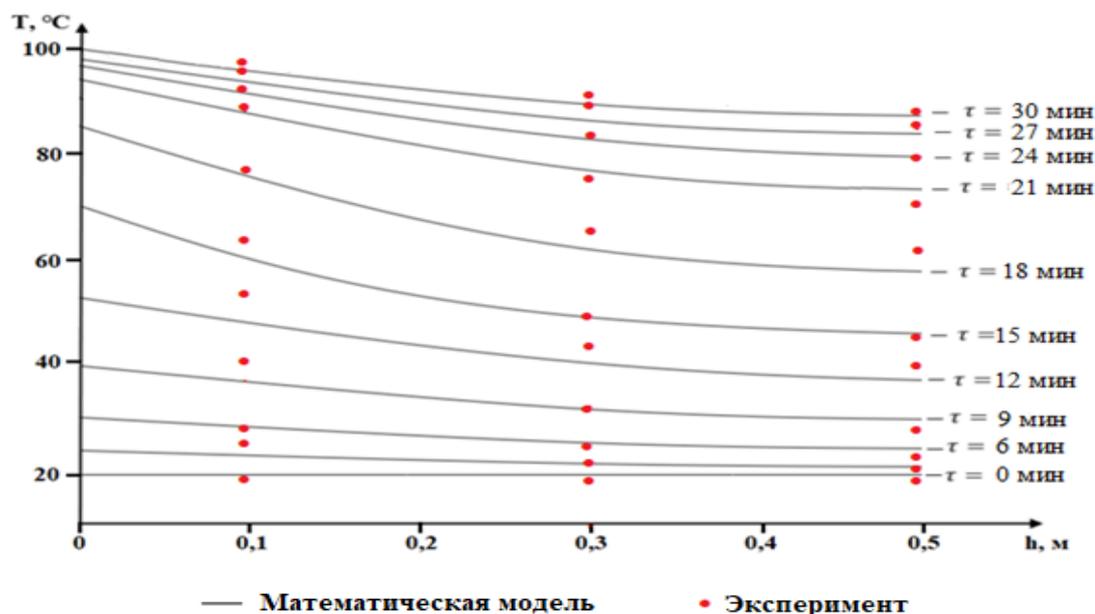


Рисунок 3.16 – Динамика изменения температуры по высоте реактора

Представленный на рисунке 3.17 график демонстрирует динамику распределения плотности водяного пара по высоте реактора.

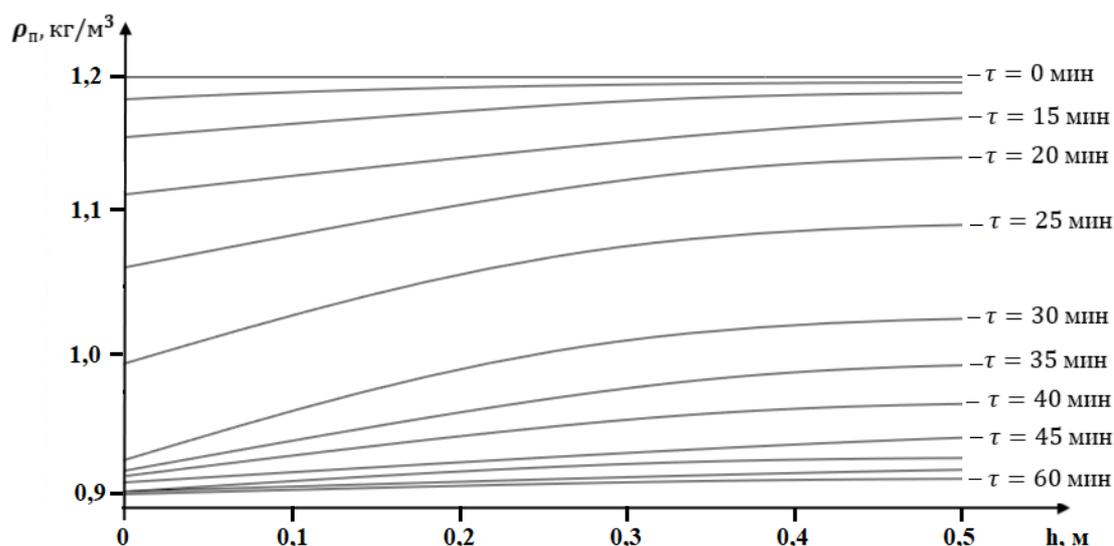


Рисунок 3.17 – Динамика изменения плотности пара по высоте реактора

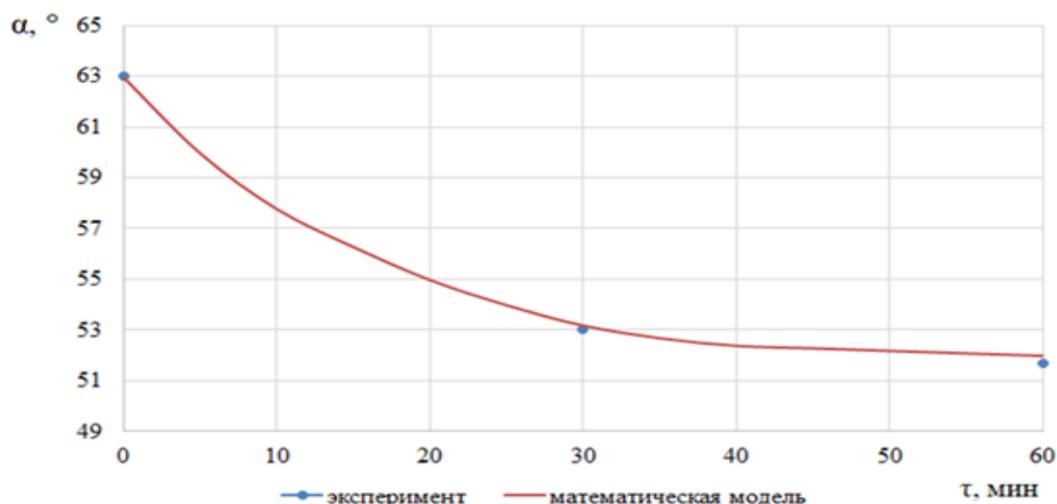
Плотность пара возрастает с увеличением высоты реактора, что свидетельствует о направленном переносе влаги из материала в газовую фазу и ее сосредоточении в верхних зонах реактора (процесс конвективной сушки). Наличие теплового насоса обеспечивает подвод теплоты, способствующий интенсификации испарения влаги из пористой структуры древесины, с ростом времени обработки происходит накопление водяного пара в объеме реактора вследствие продолжающегося испарения.

Проведенный комплексный анализ динамики распределения ключевых параметров концентрации озона, влажности материала, температуры, плотности водяного пара и степени образования C=O связей, в условиях совмещенного процесса сушки и озонирования влажного древесного сырья с использованием теплового насоса позволяет сделать вывод о нерациональности интегрированного режима.

Несмотря на то, что сушка протекает достаточно интенсивно и достигает равновесной влажности 6 – 8 % уже к 25 – 30 минутам обработки, химическая модификация материала завершается значительно позже, так как к 36 мин обработки количество образовавшихся C=O связей во влажном материале составляет всего 153,8 %. Это свидетельствует о том, что физический процесс удаления влаги опережает химическую реакцию окисления, и после достижения требуемой влажности материал продолжает подвергаться избыточному термическому воздействию без соответствующего роста эффективности озонирования. Более того, наличие влаги даже на начальных этапах обработки существенно замедляет кинетику реакции озонирования.

В этой связи рациональным технологическим решением является разделение процессов: предварительная сушка материала вне реактора озонирования с последующим проведением химической модификации в оптимальных условиях – при стабильной концентрации озона, контролируемой температуре и отсутствии влаги как ингибитора реакции.

Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений краевого угла смачивания для влажного древесного наполнителя (рисунок 3.18).



*Рисунок 3.18 – Изменение краевого угла смачивания в зависимости от продолжительности озонирования*

В ходе анализа графика на рисунке 3.18, установлено, что краевой угол смачивания после озонирования влажного сырья составляет  $51,8^\circ$ , тогда как после обработки сухого –  $76^\circ$ . При озонировании влажного материала происходит не только окисление лигнина, но и частичное гидролитическое расщепление гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, приводящее к обнажению более гидрофильных фрагментов целлюлозы и образованию новых гидроксильных групп, не фиксируемых в ИК-спектре как  $C=O$ , но влияющих на смачиваемость. Более низкий угол у влажного образца обусловлен меньшим количеством карбонильных групп при большей плотности гидроксильных и ионогенных групп на поверхности вследствие гидролиза. Наблюдаемое совпадение расчетных и экспериментальных значений свидетельствуют о высокой адекватности модели.

Проведенное математическое моделирование процессов озонирования измельченной древесины позволило установить оптимальные параметры обработки, обеспечивающие эффективную модификацию поверхностных свойств древесного наполнителя. Расчетные данные, подтвержденные экспериментальной верификацией, демонстрируют возможность целенаправленного управления степенью окисления поверхности и

гидрофильными характеристиками материала за счет варьирования продолжительности обработки, концентрации озона и температурно-влажностного режима. Однако теоретические закономерности, описывающие кинетику химических превращений и массообменные процессы в отдельном древесном материале, требуют экспериментального подтверждения их практической значимости при использовании модифицированного наполнителя в составе композиционных материалов. Поскольку конечной целью проводимых исследований является разработка технологии получения композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, закономерным представляется переход от изучения процессов модификации отдельных компонентов к исследованию свойств готовых композитов на основе древесины.

## ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Современная промышленность все острее сталкивается с необходимостью перехода на устойчивые и экологически безопасные материалы. В условиях высокого уровня загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами, которые разлагаются в природе на протяжении сотен лет, возрастает научный и практический интерес к разработке композитов, сочетающих высокие эксплуатационные характеристики с биологической разлагаемостью. Перспективными являются древесно-полимерные композиты, которые сочетают в себе преимущества древесины как природного возобновляемого компонента и полимеров, обеспечивающих необходимые эксплуатационные характеристики [44]. Однако ключевой проблемой при создании таких композитов остается низкая адгезионная совместимость древесины с полимерными матрицами, что приводит к формированию дефектов на границе раздела фаз и снижению механических свойств материала. Решением данной проблемы является модификация поверхности древесного наполнителя, направленная на улучшение его совместимости с полимерной матрицей.

В рамках данной главы представлены результаты экспериментальных исследований композиционных материалов на основе модифицированного древесного наполнителя. Так как свойства ДПК определяются не только видом обработки древесины, но и природой полимерной матрицы, особую актуальность также приобретает сравнительное исследование композитов с различными типами связующего вещества. В работе исследуются три вида полимерных матриц: полиэтилен высокого давления – традиционный полиолефин с высокими механическими и технологическими характеристиками, рассматривается в исследовании как базовый агент сравнения, устойчивый к биоразложению; полигидроксibuтират –

микробиологически синтезируемый биоразлагаемый полиэфир, применение которого ограничено высокой стоимостью и зависимостью от импорта; термопластичный крахмал – полностью биоразлагаемый, возобновляемый полимер на основе доступного растительного сырья. Сравнение физико-механических и прочностных характеристик композитов на основе полимерных матриц различного происхождения позволяет выявить ключевые ограничения и возможности их практического применения, а также степень их адгезионного взаимодействия с древесными наполнителями, модифицированными различными методами.

#### 4.1 Объекты исследования

Древесно-полимерные композиционные материалы представляют собой многокомпонентную систему, сформированную на основе связующего вещества (матрицы) и древесного наполнителя, который выполняет функцию армирующего и структурообразующего элемента. В качестве древесного наполнителя выступают различные формы переработанной древесины – древесная мука, волокна, стружка или шпон, которые могут быть получены как из свежей древесины, так и из отходов деревообрабатывающих производств.

Матрица является дисперсионной средой, в которой равномерно распределен наполнитель. Она обеспечивает целостность материала, формирование межфазной зоны и, как следствие, определяет совместное взаимодействие всех компонентов в системе. Выбор связующего играет ключевую роль в процессе изготовления композиционного материала и зависит от предъявляемых к нему технических требований: механической прочности, влагостойкости, термостойкости, устойчивости к биологическому разрушению и других важных эксплуатационных характеристик.

**Полимерные матрицы.** Для проведения экспериментальных исследований и сравнения физико-химических свойств были использованы три вида матриц для изготовления древесно-полимерных композиционных

материалов: полиэтилен высокого давления, полигидроксibuтират и термопластичный крахмал.

*Полиэтилен высокого давления* относится к числу наиболее распространенных термопластичных полимеров, применяемых в качестве связующего вещества при производстве ДПК. В рамках настоящего исследования был использован полиэтилен высокого давления марки 15803-020, основные характеристики которого представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные характеристики полиэтилена марки 15803-020

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,919
2	Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,0
3	Прочность при растяжении, МПа	11,3
4	Массовая доля экстрагируемых веществ, %	не более 0,4
5	Количество включений, шт	не более 2

*Полигидроксibuтират* относится к классу природных полиэфиров, производимых микроорганизмами из возобновляемого сырья. Для изготовления древесно-полимерных композитов был применен полигидроксibuтират с CAS-номером 26744-04-7, основные характеристики материала представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Основные характеристики полигидроксibuтирата

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,25
2	Показатель текучести расплава, г/10 мин	1,9
3	Температура плавления, °С	175
4	Прочность при растяжении, МПа	30
5	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	1,3

*Получение термопластичного крахмала.* Термопластичный крахмал представляет собой модифицированную форму природного крахмала, получаемую путем термомеханической пластификации в присутствии

глицерина. В результате обработки разрушается кристаллическая структура гранул крахмала, что обеспечивает его термопластичность и возможность переработки стандартными методами. ТПК является полностью биоразлагаемым, возобновляемым и биосовместимым материалом, что делает его привлекательной альтернативой традиционным синтетическим полимерам. В отличие от полиэтилена и полигидроксибутирата, термопластичный крахмал не является коммерчески доступным сырьем, в этой связи было принято решение о его синтезе в рамках настоящего исследования.

Синтез был осуществлен методом термомеханической пластификации кукурузного крахмала (CAS-номер: 9005-25-8, ГОСТ 32159-2013 [17]) в присутствии глицерина (марка ПК-94, ГОСТ 6824-96 [18]), применяемого в качестве пластификатора. Для возможности дальнейшего применения термопластичного крахмала в качестве полимерной матрицы древесно-полимерных композитов был поставлен ряд задач, которые сопровождали процесс синтеза:

1. Определить диапазон оптимальных соотношений компонентов смеси на основании данных по объемной усадке материала.
2. Подготовить экспериментальные образцы с оптимальным соотношением компонентов и различной температурой пластификации.
3. Определить механические и реологические характеристики полученного сырья.
4. На основании полученных экспериментальных данных установить оптимальную температуру пластификации кукурузного крахмала в присутствии глицерина.

В смесительной камере «Measuring Mixer 350E» смесительного оборудования Brabender «Plasti-Corder Lab-Station» были подготовлены экспериментальные образцы термопластичного крахмала с содержанием глицерина 20 – 60 мас. % (таблица 4.3). Смешение проводили в течении 10 мин при температуре 130 °С со скоростью вращения роторов 60 об/мин.

Таблица 4.3 – Состав термопластичного крахмала

№	Наименование образца	Содержание крахмала, мас. %	Содержание глицерина, мас. %
1	80К/20Г	80	20
2	70К/30Г	70	30
3	60К/40Г	60	40
4	50К/50Г	50	50
5	40К/60Г	40	60

Для определения оптимального диапазона составов с целью проведения дальнейших экспериментальных исследований была вычислена величина объемной усадки материала. Образцы взвешивали до и после сушки в течении 75 ч при 100 °С. Величина объемной усадки вычислялась по формуле:

$$Y = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100, \quad (4.1)$$

где  $V_0$  – объем образца до сушки,  $m^3$ ,  $V_1$  – объем образца после сушки,  $m^3$ .

Для каждого из образцов вычислен объем до сушки и после сушки, из полученных данных определена величина объемной усадки материала (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Объемная усадка образцов термопластичного крахмала

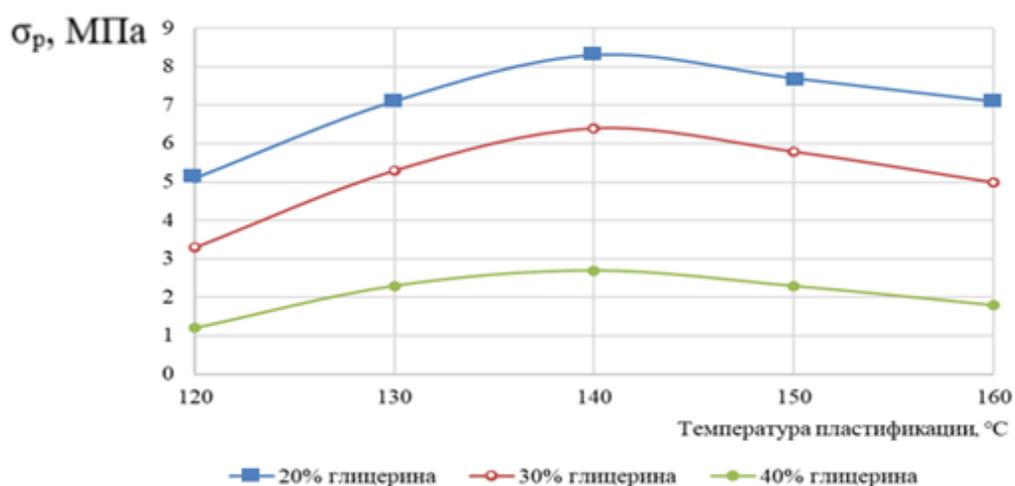
Наименование образца	Объем материала до сушки, $cm^3$	Объем материала после сушки, $cm^3$	Объемная усадка материала, %
80К/20Г	1652,4	1368	17,2
70К/30Г	1702,8	1394	18,1
60К/40Г	1598	1196,58	25,1
50К/50Г	1692	1122	33,6
40К/60Г	816	512,05	37,2

Анализ объемной усадки термопластичного крахмала показал, что при содержании глицерина более 40 мас. % происходит значительное увеличение усадки материала, значения 33,6 и 37,2 % выходят за пределы допустимых значений, следовательно, для дальнейших исследований рационально использовать составы с содержанием пластификатора 20 – 40 мас. %.

Для определения оптимальной температуры пластификации составов и их

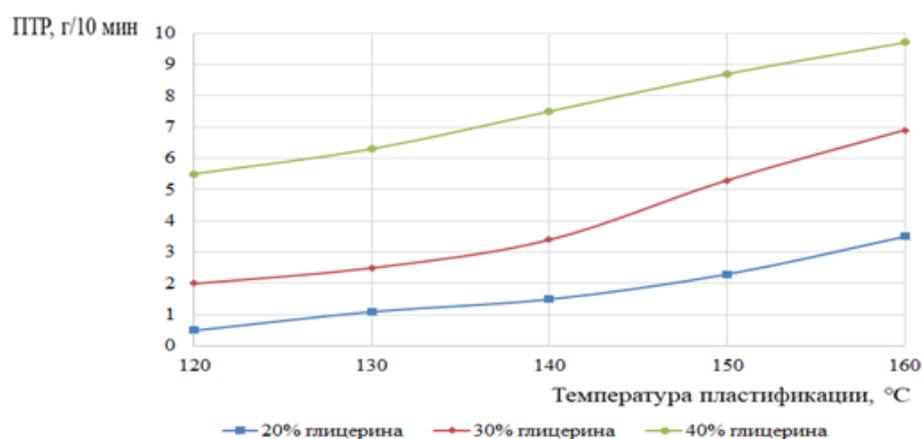
характеристик были получены образцы с 20 – 40 мас. % глицерина при режимных параметрах 120 – 160 °С с шагом 10 °С. Диапазон температур пластификации был выбран в ходе литературного анализа, где установлено, что процесс проводят при температурах от 120 до 160 °С. [109]. Подготовленные смеси формовали в виде пластин на гидравлическом прессе при 100 °С в течении 5 минут, образцы для испытаний вырезали на лазерной установке.

В целях объективной оценки влияния температурного режима на качество получаемого материала было проведено испытание по определению предела прочности при растяжении. Испытания проводились согласно требованиям ГОСТ Р 11262-2017 [12] на двухколонной универсальной испытательной машине серии GOTESHA1-7000M с датчиком 5 кН, расстоянием между зажимами 60 мм, образцы растягивались с постоянной скоростью растяжения 50 мм/мин до момента разрыва, результаты эксперимента показаны на рисунке 4.1. В ходе анализа данных графика установлено, что предел прочности при растяжении снижается с увеличением содержания глицерина, что обусловлено ослаблением межмолекулярных связей в полимерной матрице под действием пластификатора. Наиболее однородная и механически прочная структура термопластичного крахмала достигается при температуре пластификации 140 °С для всех составов.



*Рисунок 4.1 – Зависимость предела прочности при растяжении термопластичного крахмала от температуры пластификации и содержания пластификатора*

Был определен показатель текучести расплава термопластичного крахмала на экструзионном пластометре Gotech GT-7100-MIB в соответствии с ГОСТ 11645-2021 (метод А) [14]. Пробу загружали в нагретый до 160 °С цилиндр, выдерживали 6 мин, затем под нагрузкой 2,16 кг экструдировали через сопло, затем отсекали 5 экструдатов через каждые 30 секунд с последующим взвешиванием и определением массы отрезка как среднего арифметического значения. Результаты эксперимента приведены на рисунке 4.2.



*Рисунок 4.2 – Зависимость показателя текучести расплава термопластичного крахмала от температуры пластификации и содержания пластификатора*

Анализ зависимости показателя текучести расплава от температуры пластификации и содержания глицерина демонстрирует рост ПТР с повышением температуры, а увеличение содержания глицерина с 20 до 40 мас. % приводит к увеличению ПТР более чем в 2 раза. Для последующего формирования древесно-полимерных композитов критически важна оптимальная вязкость расплава, значение которой для биополимерных матриц с содержанием природного наполнителя  $\geq 40$  мас. % лежит в пределах 2,0 – 3,0 г/10 мин. Согласно полученным экспериментальным данным, оптимальным является состав с 30 мас. % глицерина при температуре пластификации 140 °С.

После установления оптимальной температуры пластификации, обеспечивающей наилучшие реологические и структурные характеристики термопластичного крахмала, был проведен следующий этап

экспериментальных исследований – оценка физических свойств полученных композиций. В частности, при температуре 140 °С были определены плотность и ударная вязкость всех сформированных составов (рисунок 4.3, 4.4).

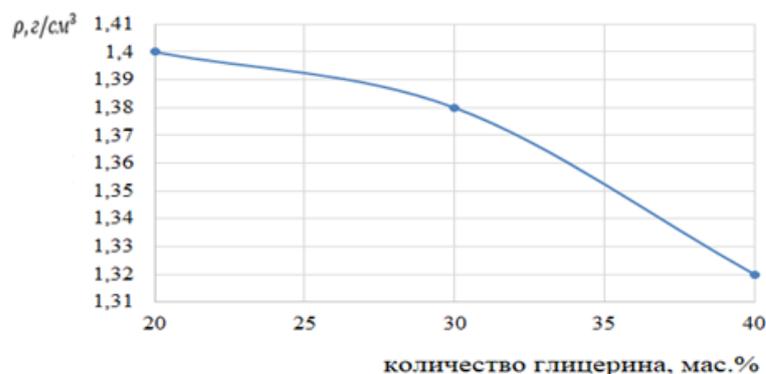


Рисунок 4.3 – Зависимость плотности образцов от количества пластификатора

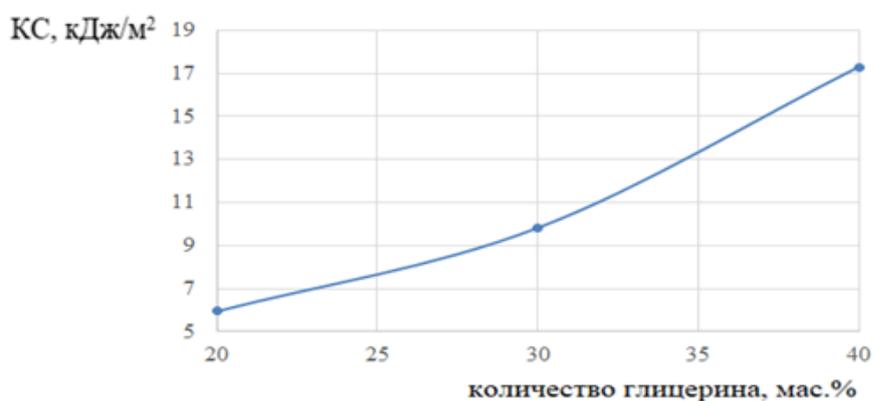


Рисунок 4.4 – Зависимость ударной вязкости образцов ТПК от количества пластификатора

Ключевые характеристики синтезированного термопластичного крахмала представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Основные характеристики термопластичного крахмала

№ п/п	Наименование показателей	Значение
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
1	Температура плавления, °С	140
2	Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,5
3	Прочность при растяжении, МПа	5,3

Продолжение таблицы 4.5.

1	2	3
4	Объемная усадка, %	18,1
5	Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,38
6	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	9,83

**Древесное сырье.** В рамках настоящего исследования были использованы лесопильные вторичные ресурсы лиственных пород (береза) размером фракций 0,1 – 0,25 мм четырех видов: необработанные, термически модифицированные, озонированные и прошедшие двухступенчатую обработку – термическую модификацию с последующим озонированием. Озонирование и термическая модификация древесного сырья проводилась на экспериментальной установке, разработанной и описанной в п. 2.2 настоящей работы. Для реализации термического воздействия установка была адаптирована согласно концепции, описанной в работе Саеровой К.В. [46]: был подключен газовый баллон с азотом, что позволило обеспечить инертную среду и исключить окислительные процессы в ходе нагрева, термомодификация древесины производилась методом конвективного продувания через слой материала в атмосфере азота. Двухступенчатая обработка была реализована следующим образом: образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при температуре 210 °С в течение 3 ч, были подвергнуты обработке озоном в течение 120 мин. Образцы материала показаны на рисунке 4.5.



а)

б)

в)

г)

*Рисунок 4.5 – Образцы древесных наполнителей для изготовления ДПК:*

*а) необработанный; б) озонированный; в) термически модифицированный; г) прошедший двухступенчатую обработку – термическую модификацию с последующим озонированием*

## 4.2 Подготовка образцов древесно-полимерных композитов

Смешение компонентов древесно-полимерного композиционного материала проходило в камере «MeasuringMixer 350E» смесительного оборудования Brabender «PLAsti-Corder» Lab-Station» (рис. 4.6, а) в течение 10 мин при температуре 130 – 140 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин для ДПК с полиэтиленом; в течение 10 мин при температуре 150 °С и скорости вращения роторов 40 об/мин для ДПК на основе полигидроксibuтирата; в течение 10 мин при температуре 130 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин для термопластичного крахмала. Полученная смесь подвергалась вальцеванию через лабораторные вальцы UBL-6175 А с зазором 4 мм, получаемые образцы представлены на рисунке 4.6, б.



а)



б)

Рисунок 4.6 – Смесительное оборудование Brabender «PLAsti-Corder» Lab-Station» (а); получаемый образец композиционного материала (б)

Физико-механические свойства ДПК были исследованы на образцах, полученных методом литья под давлением. Для получения экспериментальных образцов предварительно измельченный материал загружался в литьевую машину (рис. 4.7, а). Литье происходило при температуре 160 °С и давлении впрыска 8 бар, далее отбирались образцы без дефектов (рис. 4.7, б).



а)



б)

*Рисунок 4.7 – Инжекционно-литьевая машина для подготовки экспериментальных образцов (а); получаемые образцы (б)*

Для определения эксплуатационных свойств композиционного материала методом гидравлического прессования в гидравлическом формовочном прессе Gotech GT-7014-Н (рис. 4.8, а) были подготовлены экспериментальные образцы в виде пластин прямоугольного сечения (рис. 4.8, б).



а)



б)

*Рисунок 4.8 – Гидравлический формовочный пресс Gotech GT-7014-Н (а); получаемые образцы композиционного материала (б)*

В таблице 4.6 представлены соотношения всех композиционных смесей, полученных для дальнейших исследований.

Таблица 4.6 – Состав полученных древесно-полимерных композитов

Серия	Способ обработки	Соотношение	
		ПЭВД	Древесная мука
1	2	3	4
1	Необработанные образцы древесной муки	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
2	Образцы древесной муки, термический модифицированной при 210 °С в течение 3 часов	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
3	Образцы древесной муки, прошедшей озонирование в течение 120 минут	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
4	Образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при 210 °С в течение 3 часов и последующую обработку озоном в течение 120 минут	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
Серия	Способ обработки	Соотношение	
		ТПК	Древесная мука
1	Необработанные образцы древесной муки	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
2	Образцы древесной муки, термический модифицированной при 210 °С в течение 3 часов	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
3	Образцы древесной муки, прошедшей озонирование в течение 120 минут	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30

Продолжение таблицы 4.6.

1	2	3	4
4	Образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при 210 °С в течение 3 часов и последующую обработку озоном в течение 120 минут	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
Серия	Способ обработки	Соотношение	
		ПГБ	Древесная мука
1	Необработанные образцы древесной муки	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
2	Образцы древесной муки, термический модифицированной при 210 °С в течение 3 часов	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
3	Образцы древесной муки, прошедшей озонирование в течение 120 минут	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
4	Образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при 210 °С в течение 3 часов и последующую обработку озоном в течение 120 минут	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30

### 4.3 Исследование свойств древесно-полимерных композиционных материалов

**Определение плотности.** Плотность является важной физико-механической характеристикой древесно-полимерных композитов, отражающей степень уплотнения материала, его однородность и содержание включений. В рамках настоящего исследования плотность образцов

определялась в соответствии с требованиями ГОСТ Р 57713-2017 «Пластмассы. Методы определения плотности» [20], который предусматривает использование метода гидростатического взвешивания. Для реализации этого метода применялся автоматический плотномер модели Н-200L (рис. 4.9).



Рисунок 4.9 – Автоматический плотномер Н-200L

Метод основан на законе Архимеда и заключается в сравнении массы образца на воздухе и при погружении в дистиллированную воду. На первом этапе образец помещался на чашу весов плотномера, после чего фиксировалась его масса в воздушной среде ( $m_a$ ). Затем образец перемещался на специальную подвесную систему устройства и полностью погружался в емкость с дистиллированной водой комнатной температуры.

После определения массы образца в воде ( $m_w$ ), плотность образца рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_w} \cdot \rho_{ж}, \quad (4.2)$$

где:  $\rho$  – плотность образца, г/см<sup>3</sup>;  $m_a$  – масса образца в воздухе, г;  $m_w$  – масса образца в воде, г;  $\rho_{ж}$  – плотность воды при температуре измерения, принимаемая 1 г/см<sup>3</sup> при 20 °С.

С каждым видом образцов проводилась серия из 5 экспериментов, полученные данные заносились в протокол, после чего рассчитывалось

среднеарифметическое значение плотности исследуемых материалов. На рисунках 4.10 – 4.12 представлена зависимость плотности древесно-полимерных композитов на основе трех видов полимерных матриц от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов.

Из графиков, представленных на рисунках 4.10 – 4.12, выявлено, что озонирование оказывает наиболее выраженный положительный эффект на уплотнение структуры композитов независимо от природы матрицы, а комбинированная обработка лишь незначительно дополняет этот эффект, подтверждая, что ключевым фактором является именно химическая модификация поверхности муки.

Термообработка приводит к снижению плотности, что указывает на формирование микропористости вследствие термической деструкции лигнина и летучих компонентов. Системы на основе ПГБ имеют значение плотности выше, чем у композиций на основе полиэтилена высокого давления, однако наибольшую плотность имеют ДПК на основе термопластичного крахмала, что сочетается с начальной плотностью всех полимеров: ПЭВД  $\rho = 0,919 \text{ г/см}^3$ , ПГБ  $\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$ , ТПК  $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ .

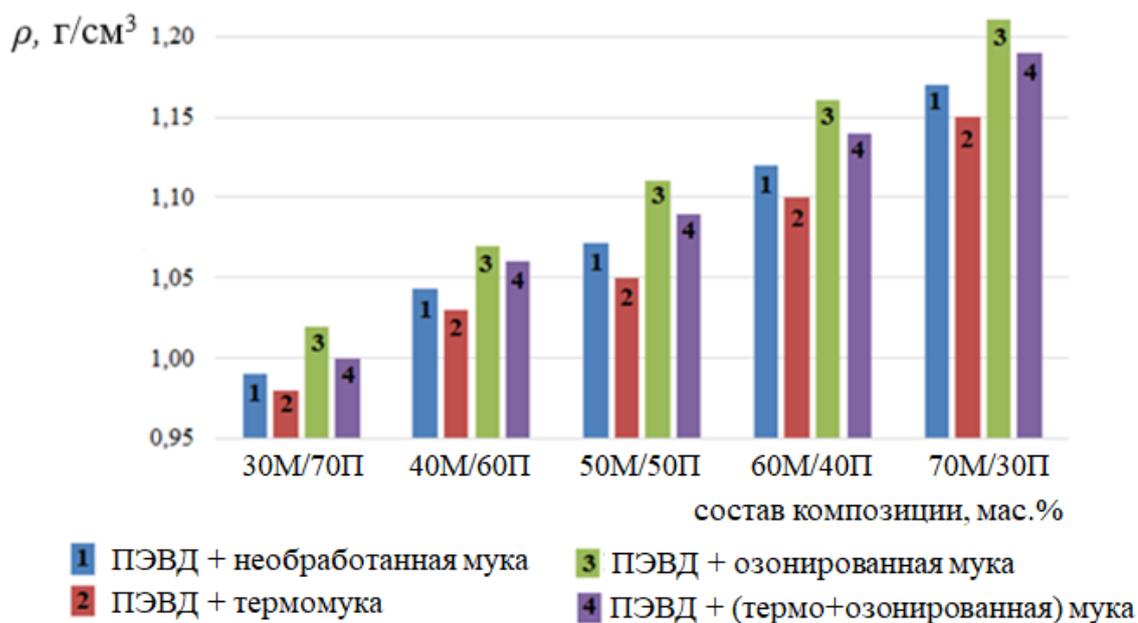


Рисунок 4.10 – Зависимость плотности ДПК на основе полиэтилена высокого давления от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

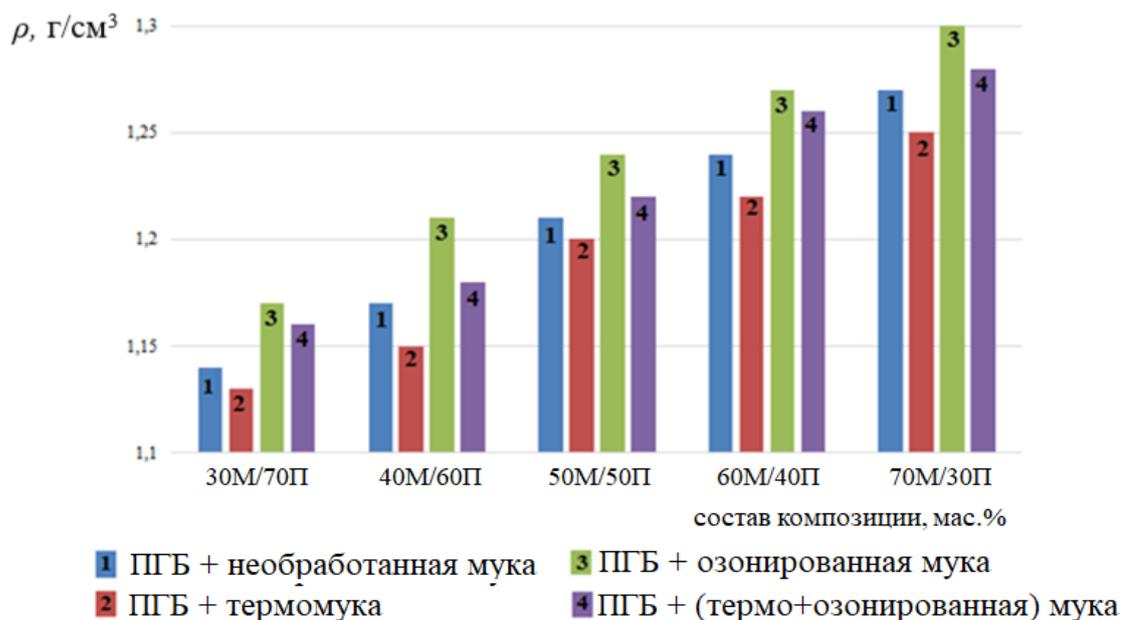


Рисунок 4.11 – Зависимость плотности ДПК на основе полигидроксibuтирата от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

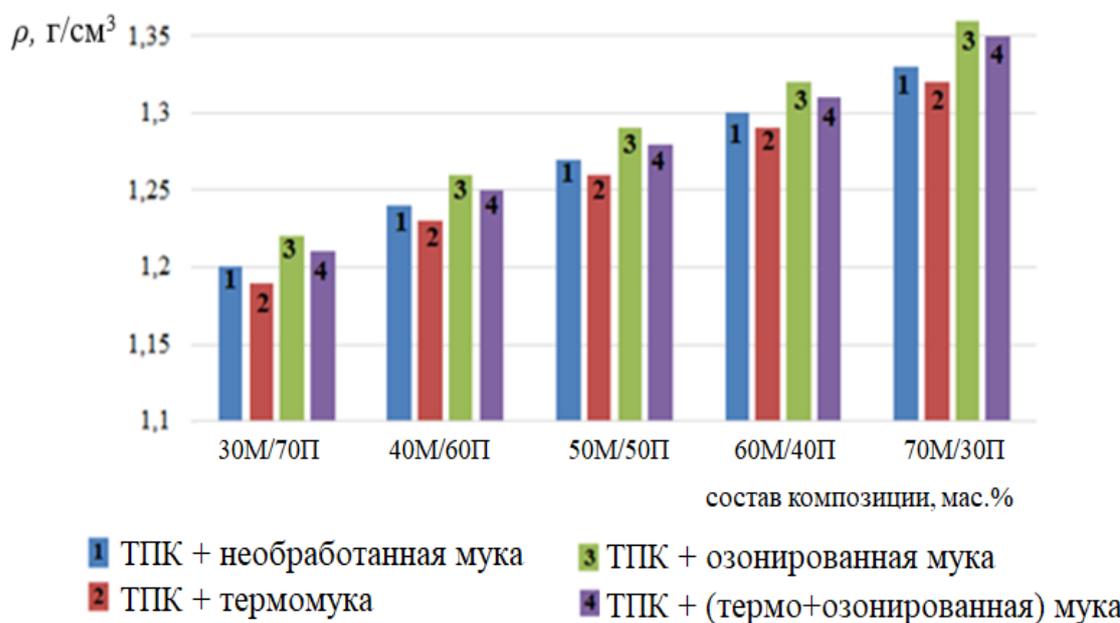


Рисунок 4.12 – Зависимость плотности ДПК на основе термопластичного крахмала от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

**Определение предела прочности при растяжении.** Предел прочности древесно-полимерных композитов при растяжении определялся согласно методике, установленной в ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания

на растяжение» [12] на двухколонной универсальной испытательной машине серии GOTECHAI-7000M (рис. 4.13) с датчиком 5 кН, расстоянием между зажимами 60 мм. Испытуемые образцы, предварительно подготовленные согласно требованиям ГОСТ, растягивались с постоянной скоростью растяжения 50 мм/мин до момента разрыва.

Влияние вида полимерной матрицы, метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов на предел прочности при растяжении показано на рисунках 4.14 – 4.16.



*Рисунок 4.13 – Двухколонная универсальная испытательная машина серии GOTECHAI-7000M*

Рассматривая зависимость предела прочности при растяжении от состава композита для системы на основе полиэтилена высокой плотности, наблюдается характерный для гидрофобных матриц профиль: максимальная прочность достигается при содержании древесной муки 30 – 40%, после чего начинается снижение, обусловленное деградацией структуры из-за недостаточной смачиваемости и агломерации частиц наполнителя, при этом наиболее выраженный эффект усиления прочности демонстрирует озонированная древесная мука. Комбинированная обработка, хотя и дает значительный прирост прочности по сравнению с исходным состоянием, не

превосходит озонирование, что указывает на возможную деструкцию поверхностных слоев древесины при термическом воздействии, снижающую эффективность последующего озонирования.

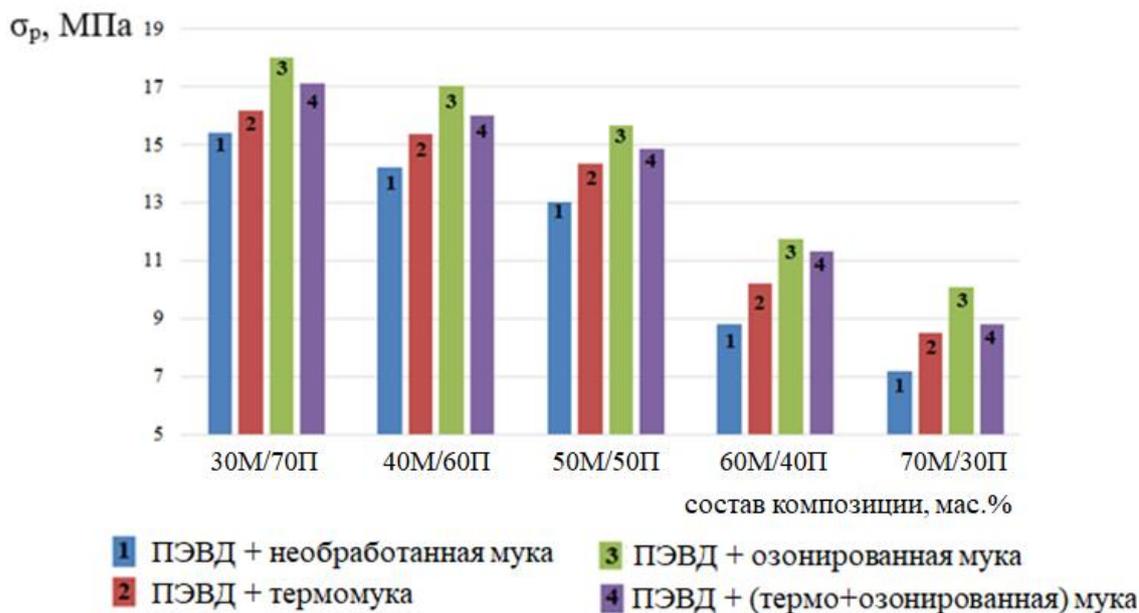


Рисунок 4.14 – Зависимость предела прочности при растяжении ДПК на основе полиэтилена высокого давления от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

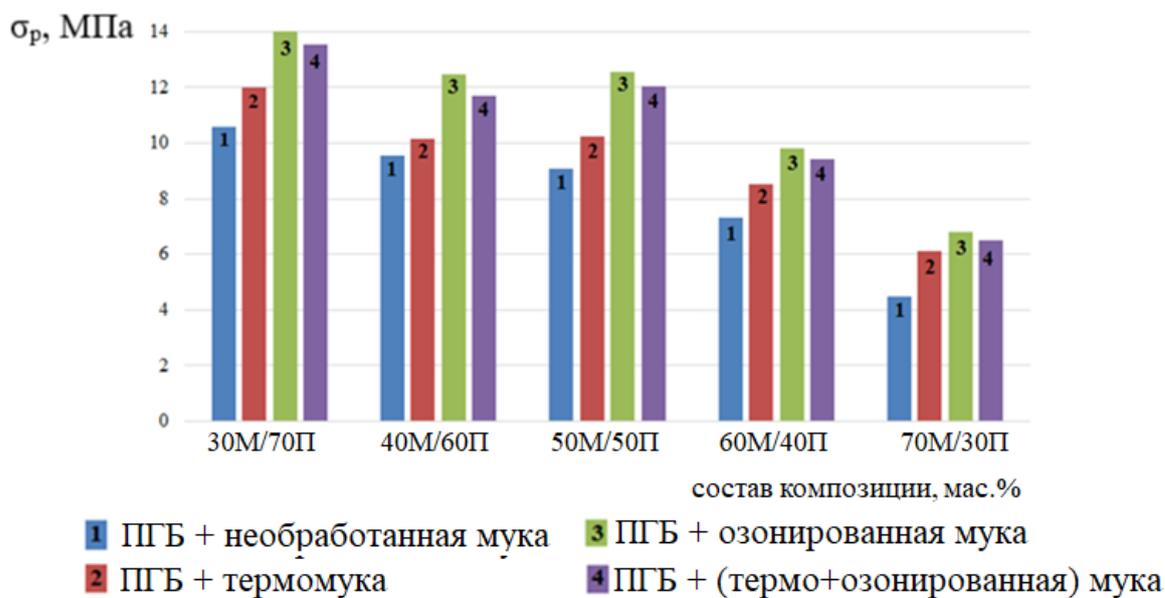
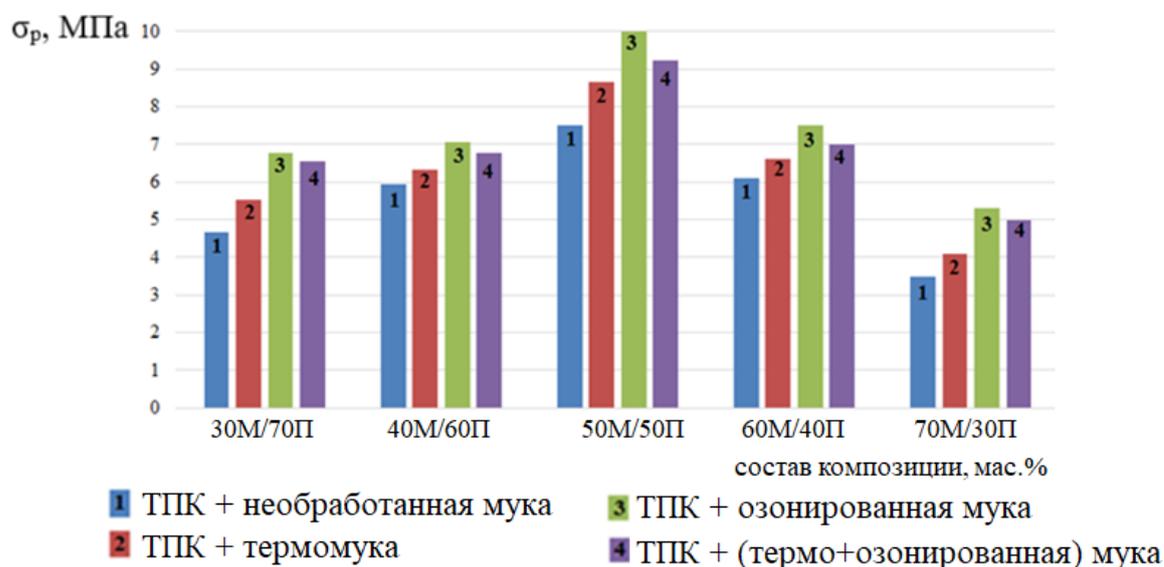


Рисунок 4.15 – Зависимость предела прочности ДПК на основе полигидроксибутирата от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

Предел прочности композитов на основе полигидроксibuтирата ниже, чем в случае использования полиэтилена, что объясняется хрупкостью самой матрицы и меньшей ее способностью к деформационному поглощению энергии.



*Рисунок 4.16 – Зависимость предела прочности при растяжении ДПК на основе термопластичного крахмала от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов*

Для композитов на основе термопластичного крахмала влияние количества древесной муки в составе носит нетипичный в сравнении с другими полимерными матрицами характер. Так, при содержании 50 мас. % наполнителя наблюдается максимум прочности. Термопластичный крахмал и древесная мука имеют сходную химическую природу, являясь полисахаридами, что обеспечивает высокую степень их физико-химической совместимости и интенсивное межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей между гидроксильными группами компонентов. При содержании наполнителя до 50 мас. % наблюдается эффект армирования, при котором частицы древесной муки, равномерно распределенные в крахмальной матрице, создают пространственную структуру, воспринимающую механические нагрузки, при этом сохраняется достаточное количество полимерной фазы для обеспечения монолитности материала и эффективной

передачи напряжений между частицами наполнителя. Превышение данного содержания приводит к нарушению сплошности полимерной матрицы, когда количество крахмала становится недостаточным для полного обволакивания частиц древесины и формирования непрерывной фазы, что вызывает образование дефектов структуры, агломерацию наполнителя и снижение прочности композита. Кроме того, при высоком содержании древесной муки возрастает вероятность формирования конгломератов частиц, которые становятся концентраторами напряжений и инициируют разрушение материала при меньших нагрузках.

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что предельная прочность при растяжении древесно-полимерных композитов определяется не только количественным содержанием наполнителя, но и качеством межфазного взаимодействия, которое в свою очередь зависит от химической природы полимерной матрицы и метода модификации древесного наполнителя.

**Определение предела прочности при изгибе.** Определение предела прочности при изгибе проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 11262-2017 [13]. Испытания проводились на двухколонной универсальной испытательной машине серии GOTECH AI-7000M, оснащенной датчиком нагрузки емкостью 5 кН и набором приспособлений для проведения испытаний на изгиб. Для каждого состава ДПК использовалось не менее пяти образцов, что обеспечило статистическую достоверность полученных результатов.

В ходе испытания образец устанавливался на две опорные призмы испытательной машины, расстояние между которыми составляло 60 мм. Нагрузка создавалась с помощью центрального пуансона, расположенного сверху, со скоростью перемещения траверсы 50 мм/мин. Таким образом реализовывалась классическая схема трехточечного изгиба, при которой максимальные нормальные напряжения возникают в зоне контакта пуансона с образцом, а разрушение происходит преимущественно за счет растяжения нижнего волокна образца.

Процесс нагружения продолжался до момента разрушения образца, при этом регистрировалось значение максимальной нагрузки, которую выдерживал образец перед разрушением. Результаты исследования представлены на рисунках 4.17 – 4.19.

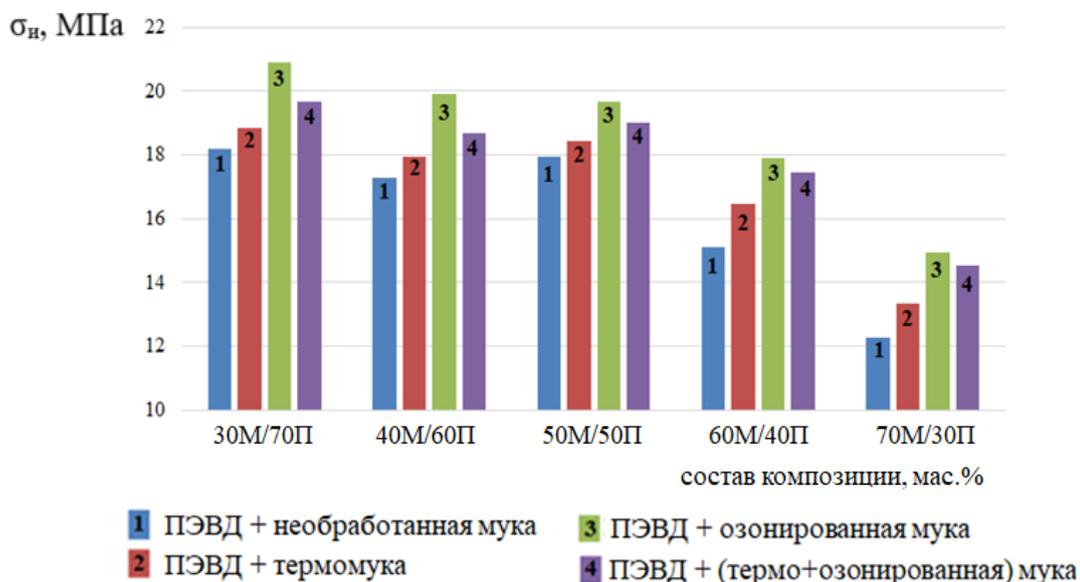


Рисунок 4.17 – Зависимость предела прочности при изгибе ДПК на основе полиэтилена высокого давления от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

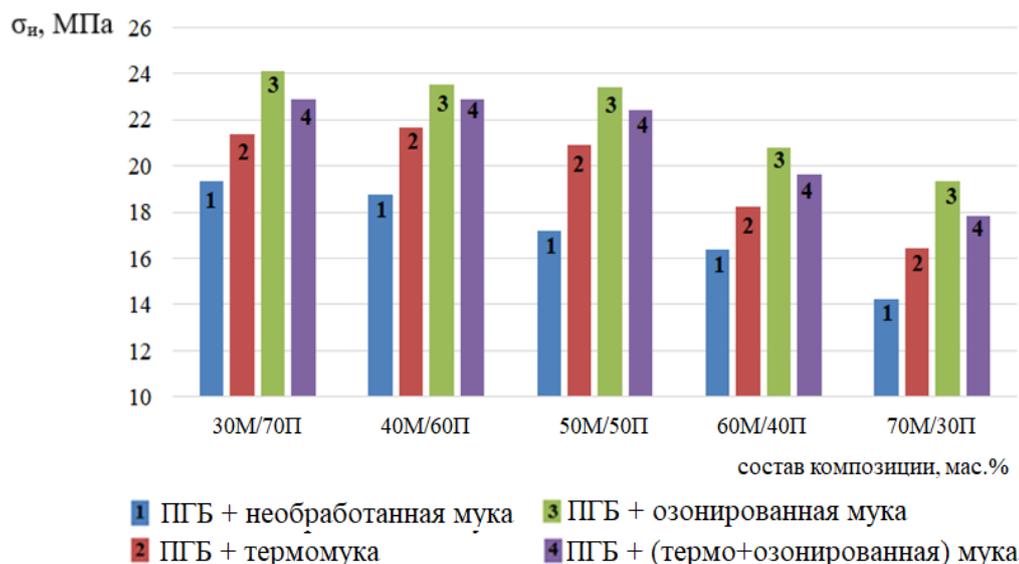
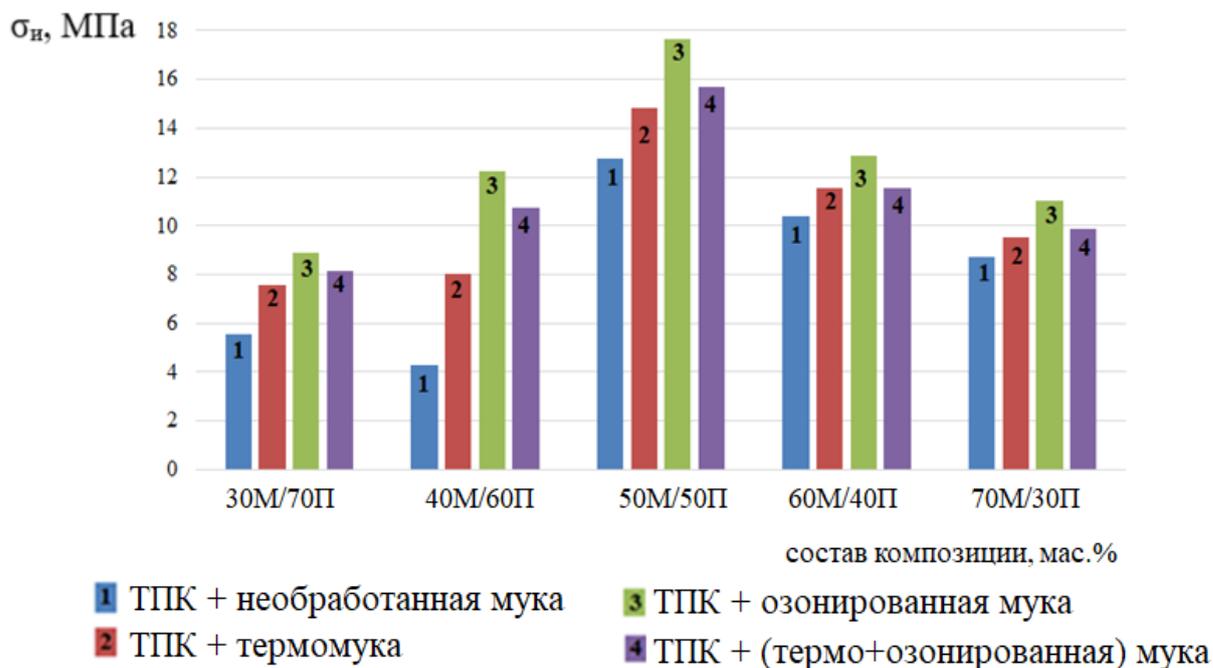


Рисунок 4.18 – Зависимость предела прочности при изгибе ДПК на основе полигидроксibuтирата от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов



*Рисунок 4.19 – Зависимость предела прочности при изгибе ДПК на основе термопластичного крахмала от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов*

Рассматривая композиты на основе полиэтилена и полигидроксibuтирата, следует отметить, что их прочность при изгибе превышает аналогичные показатели при растяжении, что типично для полимеров с высокой пластичностью и способностью к локализованному деформированию. Максимальная прочность достигается при 30 мас. % древесной муки, при этом наиболее выраженный эффект усиления наблюдается для обработки озоном, а с увеличением содержания древесной муки в составе характеристики снижаются.

В композитах на основе термопластичного крахмала при содержании 30 мас. % древесной муки прочность при изгибе низкая, затем при достижении 50 мас. % она возрастает, а при дальнейшем увеличении доли наполнителя снова снижается, но остается выше, чем при 30 – 40 мас. % муки. Это можно объяснить тем, что в случае применения термопластичного крахмала, при 50 мас. % древесной муки может формироваться структура, где наполнитель эффективно распределен, а крахмала достаточно для создания прочных адгезионных связей. При содержании муки выше 50 мас. % количество

полимера становится недостаточным для полноценного связывания частиц древесины, что приводит к увеличению пустот, снижению плотности композита и ослаблению структуры, аналогично случаю с полиэтиленом и ПГБ.

Обобщая результаты исследований прочности при изгибе композитов на основе различных полимерных матриц, можно констатировать, что характер зависимости механических характеристик от содержания древесного наполнителя принципиально различается в зависимости от природы полимерной матрицы. Во всех исследованных системах предварительная обработка древесной муки озоном обеспечивает наиболее выраженный эффект упрочнения, что подтверждает эффективность данного метода модификации для улучшения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

**Определение ударной вязкости по Изоду.** Определение величины ударной вязкости по Изоду проводилось согласно ГОСТ 19109-2017 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду» [15] на маятниковом копере GT-7045-MDL (рисунок 4.20) при температуре 22 °С. Образцы разрушались под действием маятника с энергией удара 5,5 Дж, скоростью движения 3,46 м/с и углом падения 150°. Результаты исследования представлены на рисунках 4.21 – 4.23.



Рисунок 4.20 – Маятниковый копер GT-7045-MDL

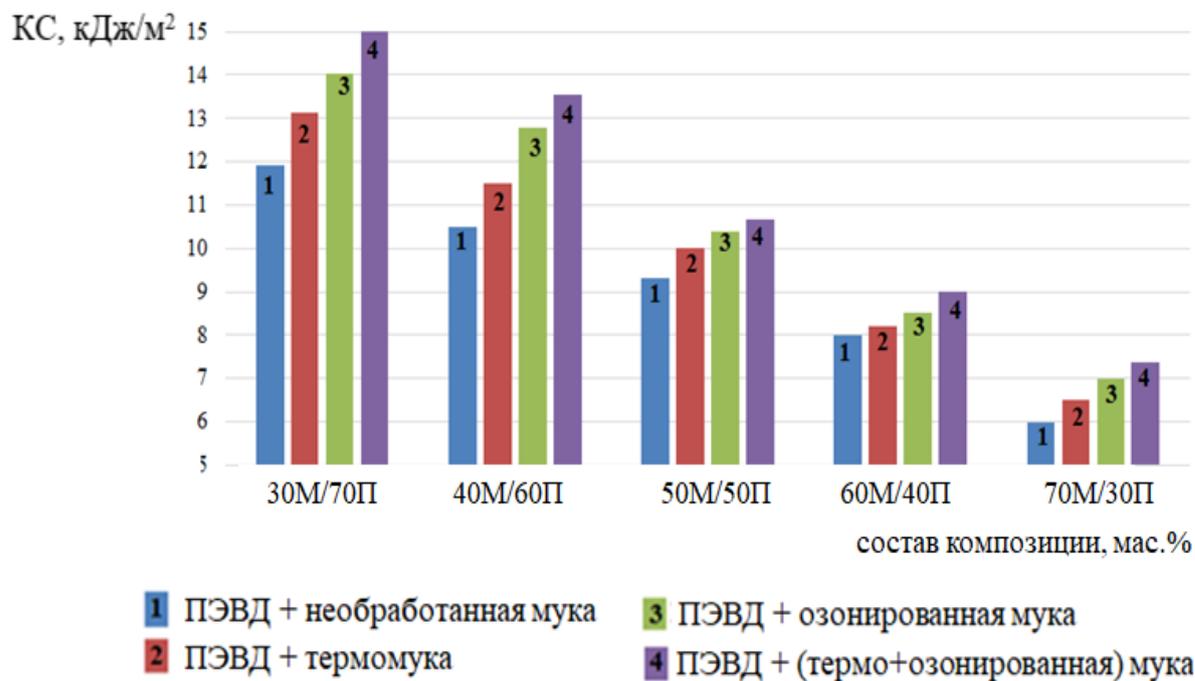


Рисунок 4.21 – Зависимость ударной вязкости по Изоду ДПК на основе полиэтилена высокого давления от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

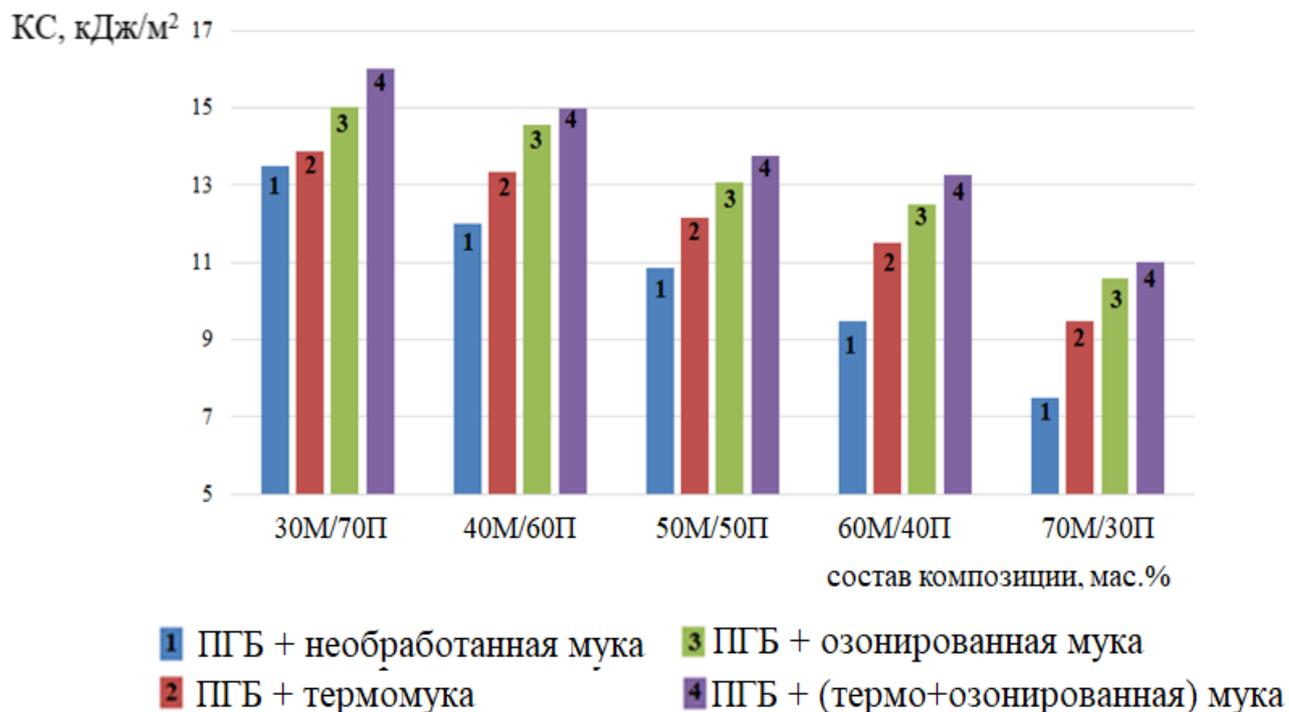
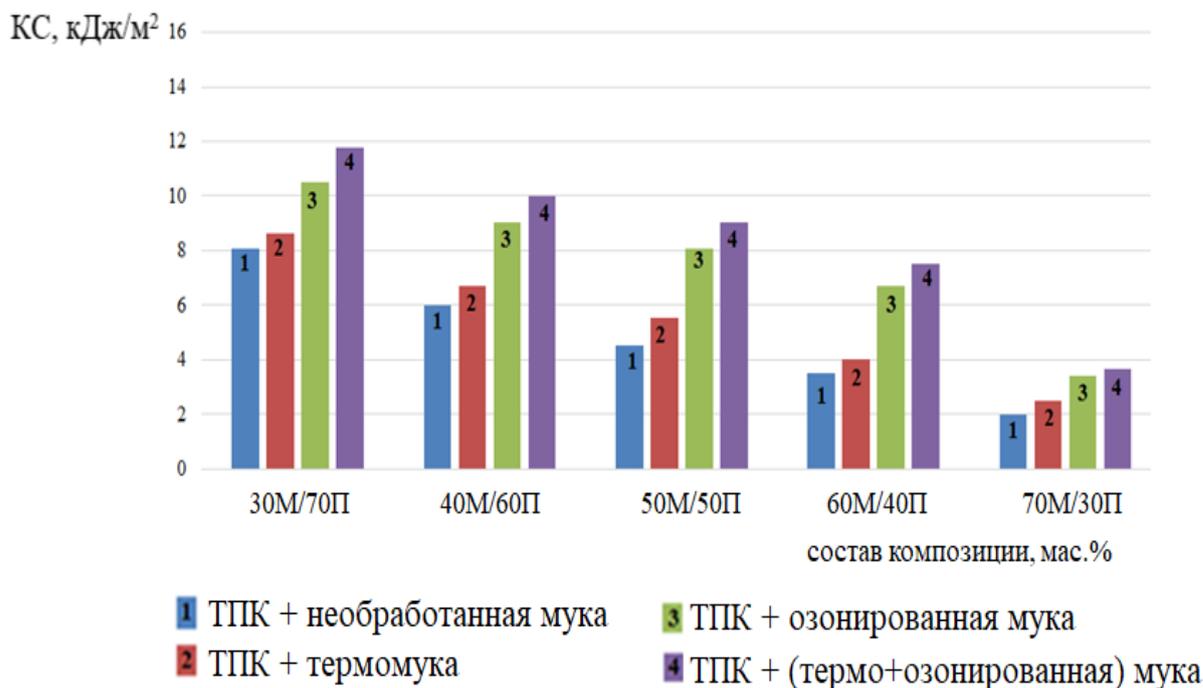


Рисунок 4.22 – Зависимость ударной вязкости по Изоду ДПК на основе полигидроксибутирата от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов



*Рисунок 4.23 – Зависимость ударной вязкости по Изоду ДПК на основе термопластичного крахмала от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов*

В ходе анализа графиков, представленных на рисунках 4.21 – 4.23, установлено, что увеличение массовой доли древесной муки в составе композита оказывает негативное влияние на ударную вязкость. Это обусловлено ростом концентрации дефектов, ухудшением смачиваемости, формированием зон концентрации напряжений и ограничением пластической деформации матрицы.

Системы на основе ПГБ продемонстрировали наивысшие показатели ударной вязкости среди всех исследованных композитов, что обусловлено высокой полярностью ПГБ и его способностью формировать прочные межфазные связи с модифицированной древесной мукой. Напротив, композиты на основе термопластичного крахмала показали наименьшие значения ударной вязкости, что указывает на доминирующую роль внутренней хрупкости самой крахмальной матрицы, которая ограничивает ее способность к поглощению энергии даже при хорошей адгезии к наполнителю. Наиболее значимое влияние на механические свойства оказала комплексная обработка древесного

наполнителя, которая привела к максимальному повышению ударной вязкости во всех полимерных системах.

**Определение твердости ДПК по Шору D.** Определение твердости древесно-полимерных композитов проводилось по методу Шора D, в соответствии с требованиями ГОСТ 24621-2015 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору)» [16]. На рисунке 4.24 представлен внешний вид установки для определения твердости по Шору D. Образцы помещались на горизонтальную ровную поверхность, а дюрометр устанавливался в вертикальном положении, кончик индикатора находился на расстоянии 10 мм от испытуемого образца. Производились замеры значений твердости в пяти различных точках, равномерно распределенных по поверхности, чтобы исключить локальные отклонения и обеспечить статистическую достоверность результатов. За окончательный результат принималось среднее арифметическое значение показаний по шкале прибора, округленное до целого числа.



*Рисунок 4.24 – Установка для определения твердости по Шору*

Результаты определения твердости по Шору D представлены на рисунках 4.25 – 4.30. В ходе анализа графиков, установлено, что с увеличением массовой доли муки увеличиваются показатели твердости по Шору. Наиболее

выраженный эффект достигается в системах на основе полигидроксibuтирата при 70 % наполнения древесным наполнителем. В то же время, термопластичный крахмал демонстрирует значительно более низкие значения, что объясняется его склонностью к деформационному размягчению даже при небольшом содержании наполнителя.

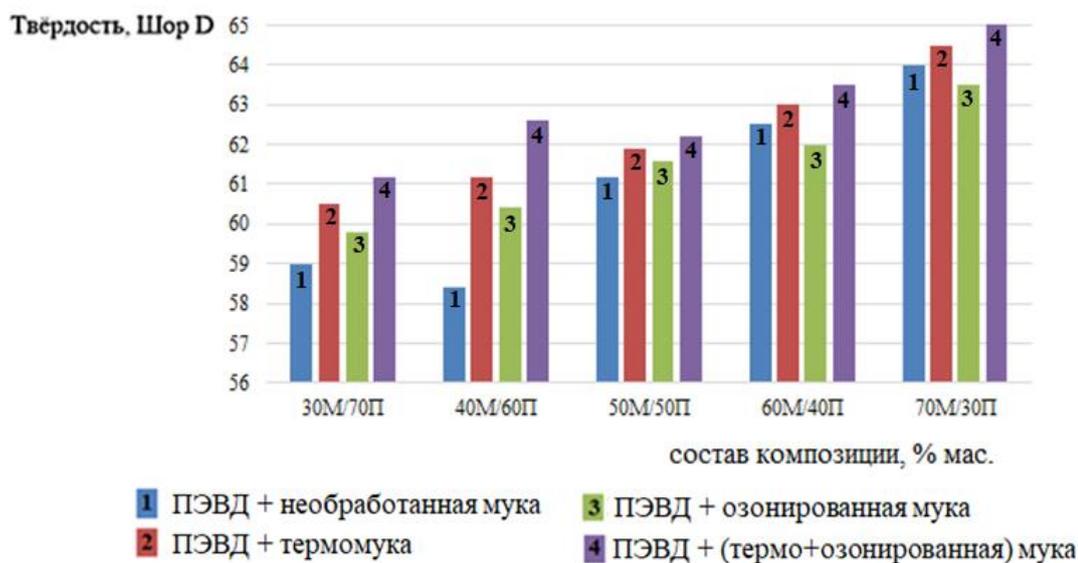


Рисунок 4.25 – Зависимость мгновенной твердости по Шору D ДПК на основе полиэтилена высокого давления от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

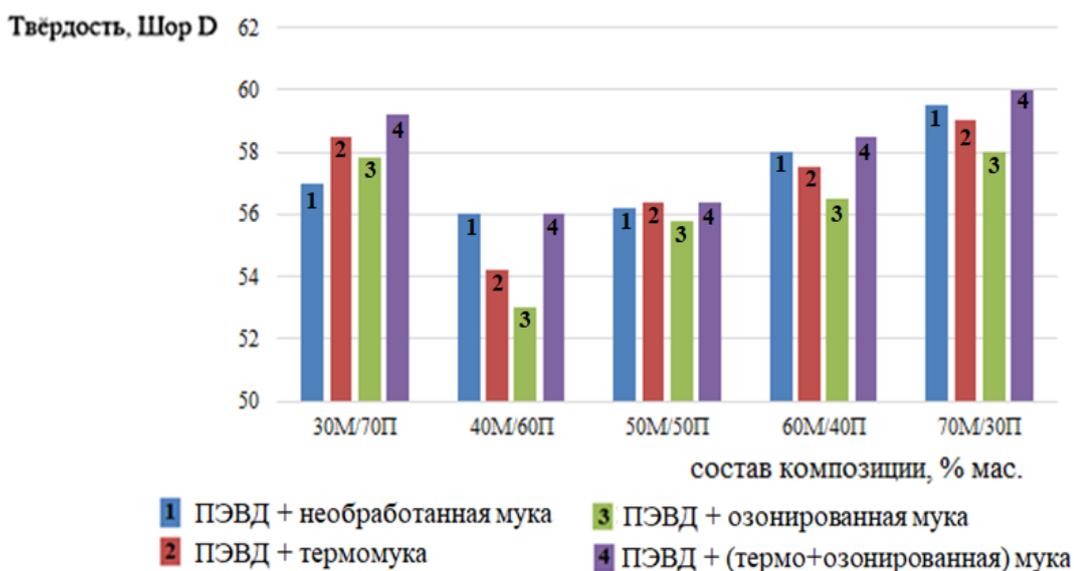


Рисунок 4.26 – Зависимость твердости по Шору D через 15 секунд ДПК на основе полиэтилена высокого давления от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

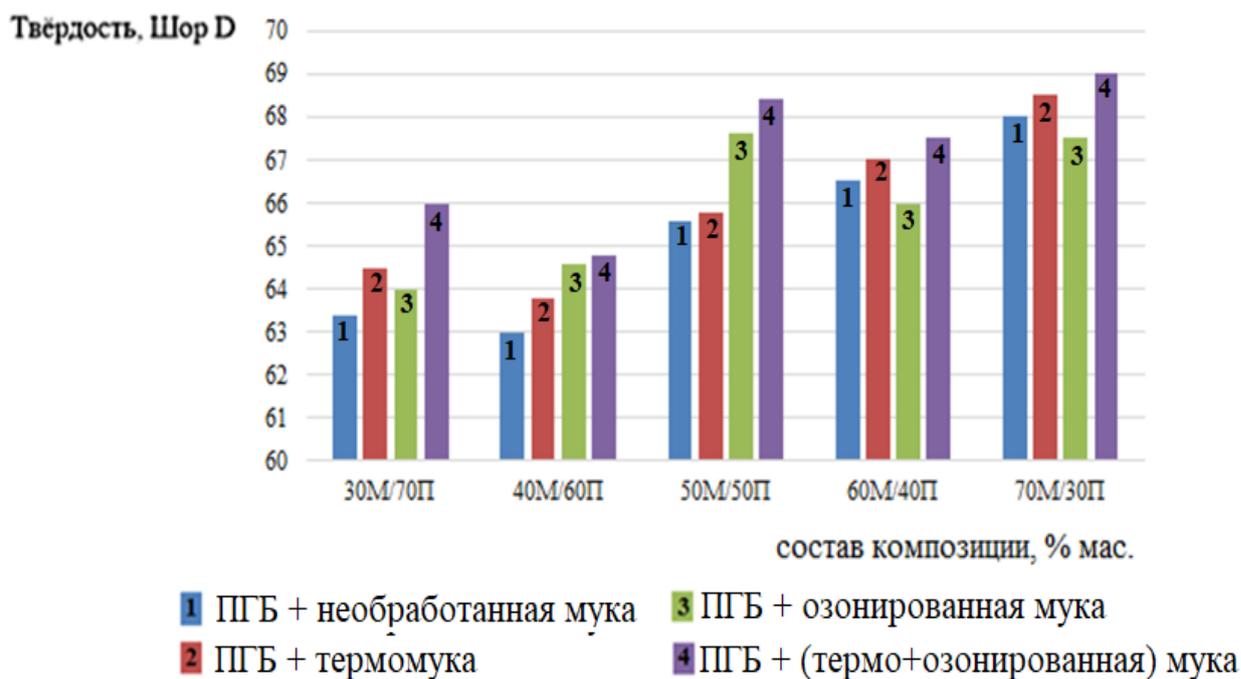


Рисунок 4.27 – Зависимость мгновенной твердости по Шору D ДПК на основе полигидроксibuтирата от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

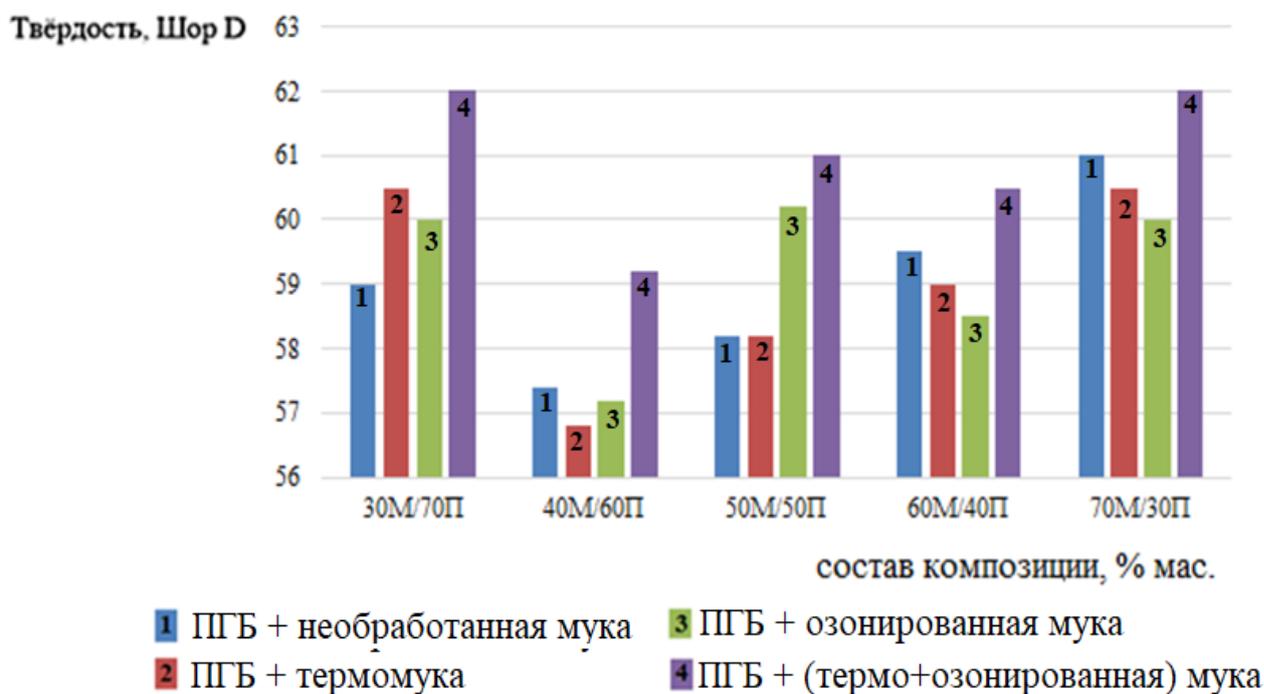


Рисунок 4.28 – Зависимость твердости по Шору D через 15 секунд ДПК на основе полигидроксibuтирата от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

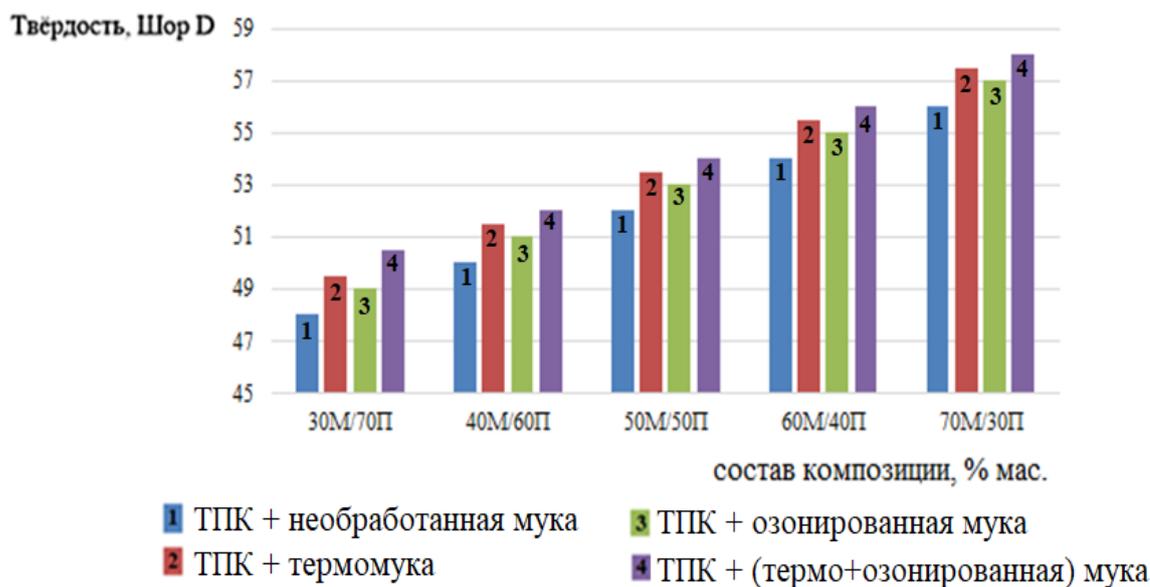


Рисунок 4.29 – Зависимость мгновенной твердости по Шору D ДПК на основе термопластичного крахмала от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

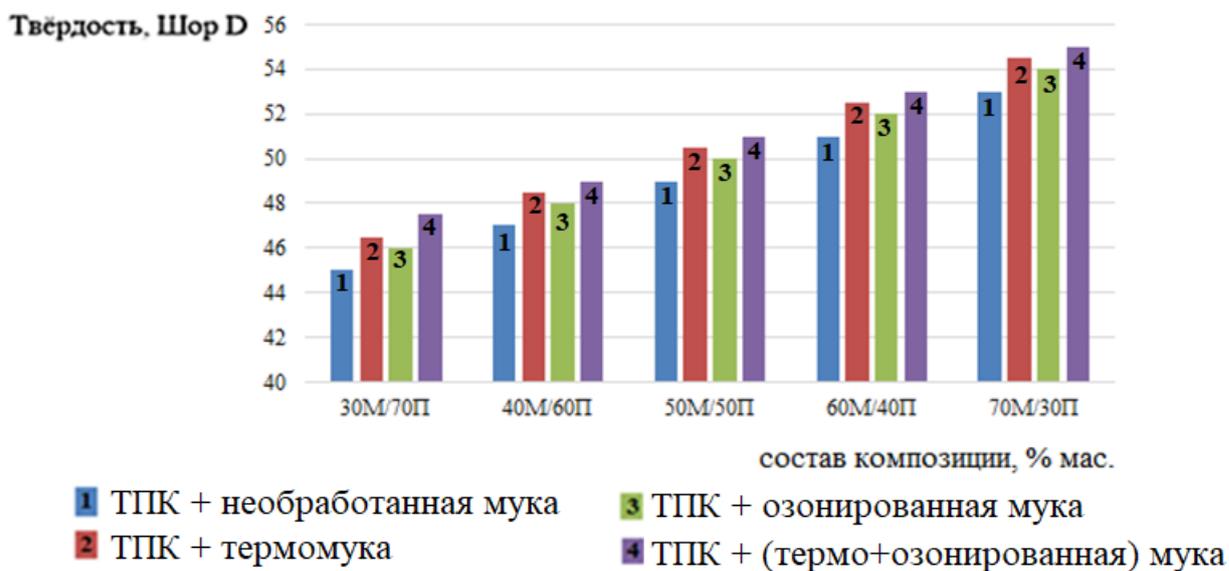


Рисунок 4.30 – Зависимость твердости по Шору D через 15 секунд ДПК на основе термопластичного крахмала от метода обработки древесного наполнителя и соотношения компонентов

Для древесно-полимерных композиций на основе ПЭВД и ПГБ наиболее эффективной является двухступенчатая обработка, обеспечивающая максимальные значения твердости. В случае ТПК эффект от обработки менее

выражен, однако озонированная и обработанная комбинированным методом мука обеспечивают наиболее высокие показатели.

Комплексное исследование физико-механических свойств древесно-полимерных композитов позволяет сформулировать рекомендации по рациональному подбору полимерной матрицы, метода модификации древесного наполнителя и оптимального соотношения компонентов для целевых областей применения.

Для конструкционных и упаковочных материалов, требующих высокой прочности, жесткости и ударной стойкости, наиболее перспективной является система на основе полиэтилена. Оптимально 40 – 50 мас. % древесной муки, при этом комбинированная обработка наполнителя обеспечивает максимальные значения прочности при растяжении, твердости и ударной вязкости. Такие композиты обладают сбалансированным набором свойств, сочетающим технологичность полиэтилена с улучшенной адгезией и структурной однородностью.

Для биоразлагаемых изделий с повышенными требованиями к жесткости и прочности (например, одноразовая посуда) рекомендуется использовать полигидроксibuтират в сочетании с 50 мас. % двухступенчатообработанной древесной муки.

Особого внимания заслуживает система на основе термопластичного крахмала, которая, несмотря на относительно низкие абсолютные значения прочности и ударной вязкости, представляет собой наиболее перспективную основу для биоразлагаемой продукции сельскохозяйственного назначения – емкостей для выращивания рассады с закрытой корневой системой и биоразлагаемых мульчирующих пленок. Для таких видов изделий важна полная биоразлагаемость в почве. В данном контексте оптимальным является использование 30 – 40 мас. % озонированной древесной муки в сочетании с термопластичным крахмалом.

Обоснованные рекомендации по выбору полимерных матриц и параметров композиционных материалов для биоразлагаемой продукции

сельскохозяйственного назначения создают теоретическую базу для перехода к практической реализации разработанных составов. С целью опытно-промышленной апробации полученных результатов и комплексной оценки эффективности предложенных подходов целесообразно проведение натуральных испытаний композитов на основе полигидроксibuтирата и термопластичного крахмала в реальных условиях эксплуатации.

## ГЛАВА V. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно исследованию [24], мировой рынок биоразлагаемых древесно-полимерных композитов демонстрирует стабильный рост, что связано с увеличением спроса на экологически чистые материалы, а также доступностью исходных компонентов композита и возможности переработки. Данная тенденция отражает глобальную трансформацию подходов к созданию функциональных материалов для сельского хозяйства, где на смену традиционным синтетическим полимерам приходят возобновляемые и биоразлагаемые аналоги. Особую актуальность эта проблема приобретает в контексте производства тары для выращивания рассады, где ежегодное использование миллионов пластиковых контейнеров создает серьезную экологическую нагрузку на окружающую среду.

Существующие альтернативные решения, такие как торфяные горшки, несмотря на способность к разложению, не обеспечивают необходимых прочностных характеристик и технологичности при механизированной высадке. Пластиковые контейнеры, в свою очередь, требуют дополнительных операций по извлечению растений, что приводит к повреждению корневой системы и снижению приживаемости посадочного материала. Разрешение данного противоречия возможно через создание принципиально новых композиционных материалов, сочетающих высокую функциональность с полной биоразлагаемостью.

Комплексный подход, реализованный в настоящем исследовании, включал последовательное решение взаимосвязанных научных и практических задач: обоснование выбора сырьевых компонентов, теоретическое изучение механизмов модификации древесного наполнителя, математическое моделирование процесса озонирования и экспериментальное определение оптимальных составов композитов. Данная глава посвящена вопросу реализации полученных древесно-полимерных композитов на основе

полигидроксibuтирата и термопластичного крахмала в сочетании с озонированной древесной мукой как материала для изготовления биоразлагаемых емкостей для посадки растений с закрытой корневой системой, а также их внедрению в сельскохозяйственную промышленность.

Выбор полимерных матриц на основе ПГБ и ТПК обусловлен комплексом эксплуатационных и экологических требований, предъявляемых к материалам для выращивания рассады с закрытой корневой системой – они обладают полной биоразлагаемостью в почве, что позволяет высаживать растения в грунт непосредственно в контейнере, исключая операцию извлечения и предотвращая механическое повреждение корневой системы. Кроме того, сочетание данных полимерных матриц с озонированной древесной мукой, модификация которой направлена на улучшение адгезионного взаимодействия компонентов, обеспечивает необходимый баланс между прочностными характеристиками изделий в период выращивания рассады и их последующей деструкцией после высадки в грунт.

### **5.1 Разработка технологии производства биоразлагаемых контейнеров для посадки растений с закрытой корневой системой**

Для практической реализации полученных в ходе исследования древесно-полимерных композитов и демонстрации их технологических свойств в условиях, приближенных к промышленным, была спроектирована и изготовлена пресс-форма для производства посадочных контейнеров.

На чертежах (рисунки 5.1, 5.2) подробно показаны конструктивные особенности пресс-формы, обеспечивающие точное воспроизведение геометрии изделия и равномерное распределение давления и температуры по объему композита в процессе формования.

На основе представленных чертежей была изготовлена и введена в эксплуатацию пресс-форма (рисунок 5.3) для проведения серийных испытаний процесса горячего прессования древесно-полимерного композита.

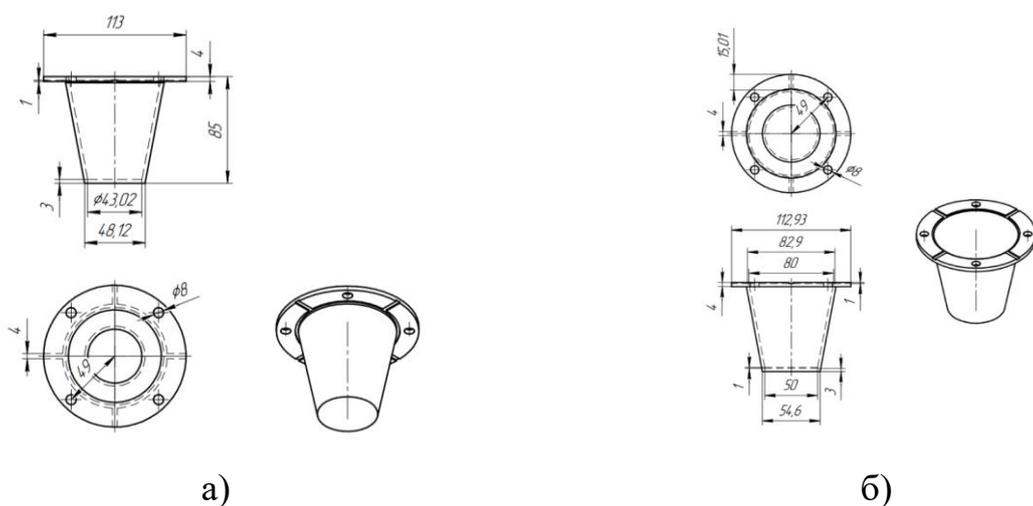


Рисунок 5.1 – Чертеж пресс-формы для изготовления биоразлагаемой емкости: а) верхняя часть формы; б) нижняя часть формы

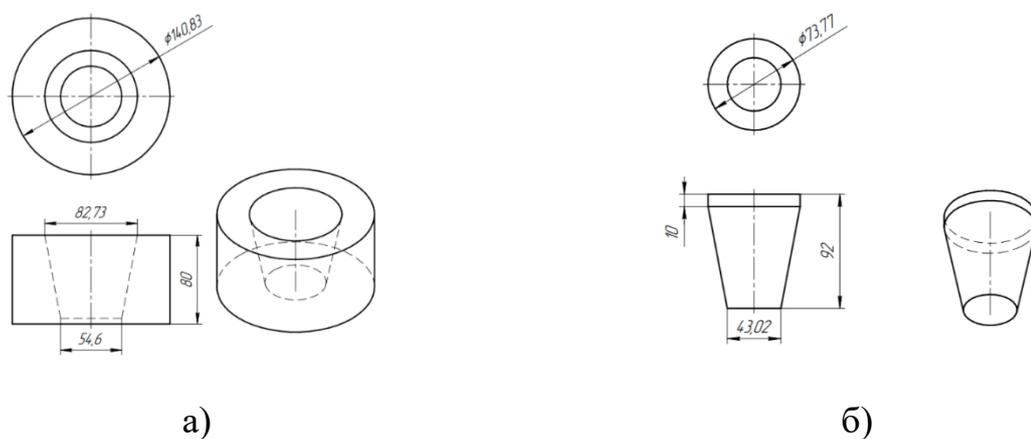


Рисунок 5.2 – Чертеж пресс-формы для изготовления биоразлагаемой емкости: а) матрица; б) пуансон

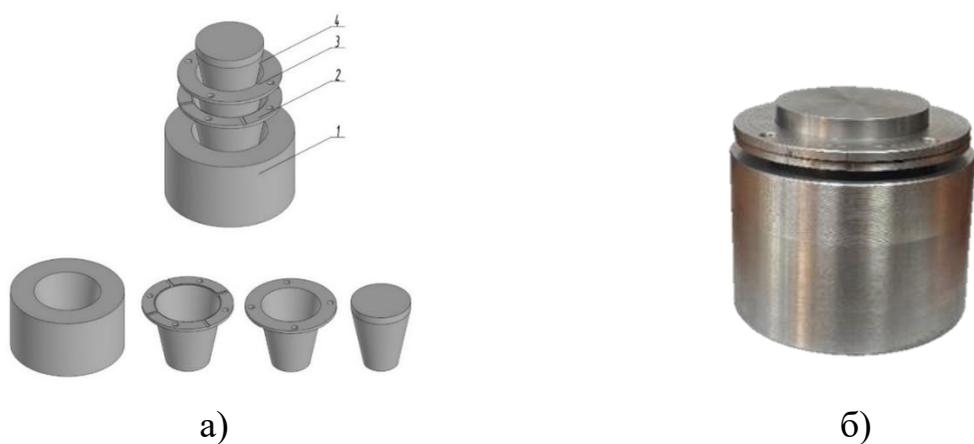


Рисунок 5.2 – Пресс-форма для литья биоразлагаемых контейнеров: а) 3D-модель, где: 1 – основание; 2 – нижняя часть пресс-формы; 3 – верхняя часть пресс-формы; 4 – пуансон; б) внешний вид

На рисунке 5.4 показано устройство в рабочем состоянии, установленное на гидравлический пресс, который обеспечивает необходимое давление на форму. Принцип работы пресс-формы заключается в нагреве основания 1 и пуансона 4 до температуры 160 °С, загрузке древесно-полимерного композита между нижней 2 и верхней 3 частью пресс-формы и плавлении в форме в течение 5 мин под давлением 70 бар в прессе. Далее пресс-форма охлаждается в холодной воде до комнатной температуры с последующим извлечением полученного образца.



*Рисунок 5.4 – Пресс-форма для литья биоразлагаемых контейнеров в прессе*

В качестве сырья для изготовления контейнера применяются древесно-полимерные композиты на основе 70 мас. % озонированного древесного наполнителя в сочетании с 30 мас. % полимерных матриц: термопластичного крахмала и полигидроксibuтирата. Данное соотношение компонентов было определено как оптимальное в ходе анализа результатов экспериментальных исследований, представленных в главе IV. Полученные контейнеры на основе ПГБ и ТПК представлены на рисунке 5.5.

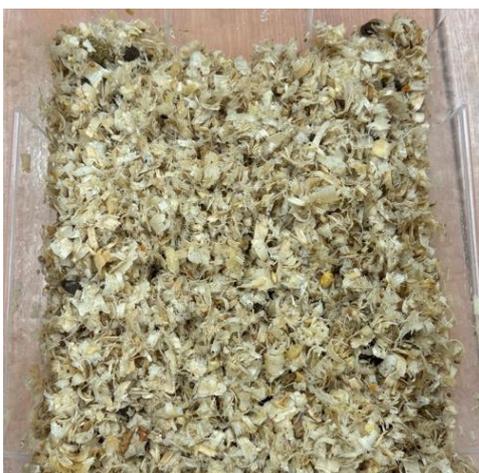


*Рисунок 5.5 – Биоразлагаемые контейнеры для посадки растений по принципу закрытой корневой системы: а) на основе полигидроксибутирата; б) на основе термопластичного крахмала*

## **5.2 Оценка скорости биологического разложения посадочных емкостей в зависимости от дозы озонирования**

В ходе исследования было установлено, что озонирование древесной муки существенно влияет на структурные и физико-химические свойства наполнителя, что, в свою очередь, может повлиять на скорость биоразложения готовых композитных материалов. На основании выбранного состава с использованием озонированной древесной муки был проведен эксперимент по оценке скорости биоразложения материала в компостной среде, подготовленной согласно требованиям ГОСТ Р 57225-2016 «Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях» [19]. На рисунке 5.6 представлена полученная смесь компоста.

Для исследования зависимости скорости биоразложения от дозы озонирования и вида полимерной матрицы были проведены эксперименты с использованием образцов композита, изготовленных на основе необработанной древесной муки и муки, подвергнутой обработке озоном в дозах 0,02; 0,04; 0,09 кг·с/м<sup>3</sup>.



а)



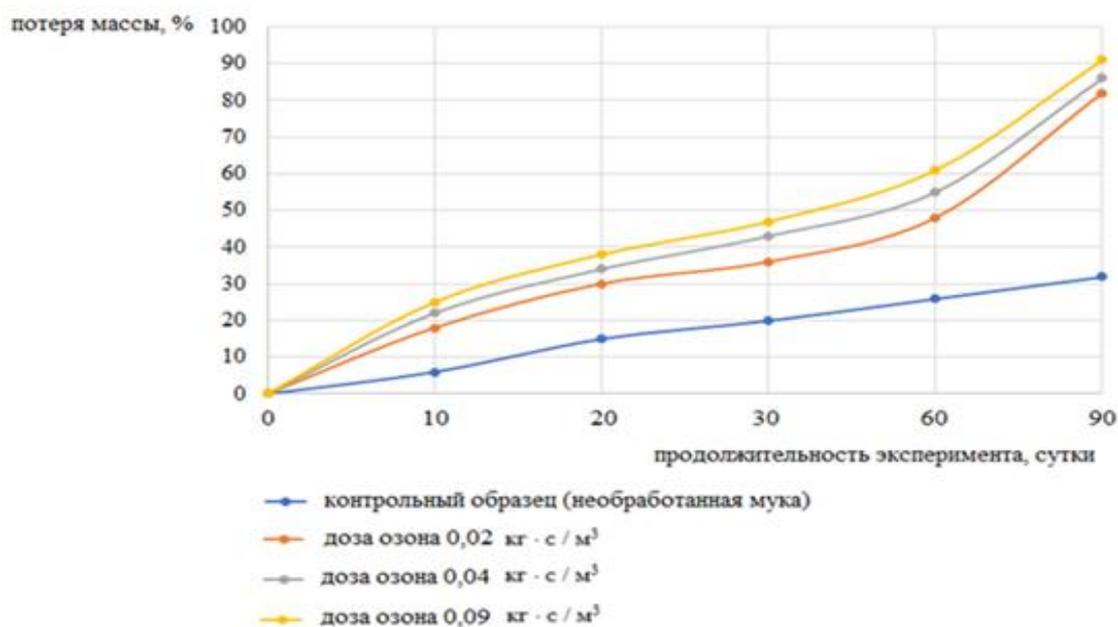
б)

*Рисунок 5.6 – Компост, подготовленный согласно требованиям ГОСТ Р 57225-2016: а) полученная смесь; б) контейнер с компостом и помещенными внутрь образцами древесно-полимерного композита*

Образцы композита помещались в компостную среду, содержащую активные микроорганизмы, которые способствуют процессу биоразложения. Для анализа полученных данных была использована методика, основанная на измерении снижения массы образцов через 10, 20, 30, 60 и 90 суток с момента начала эксперимента, скорость биоразложения выражалась как процентное изменение массы относительно исходного значения. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования по определению скорости биоразложения древесно-полимерных композитов на основе термопластичного крахмала и полигидроксibuтирата, представлены на рисунках 5.7 – 5.8.

Сравнительный анализ кинетики биоразложения древесно-полимерных композитов на основе термопластичного крахмала и полигидроксibuтирата, содержащих древесную муку, модифицированную озоном в различных дозах, позволил установить, что композиты на основе ТПК характеризуются существенно более высокой скоростью биоразложения по сравнению с системами на основе полигидроксibuтирата: за 90 суток эксперимента потеря массы образцов с ТПК варьируется от 32 % для контрольного образца до 90 % при максимальной дозе озонирования  $0,09 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ , тогда как для композитов с

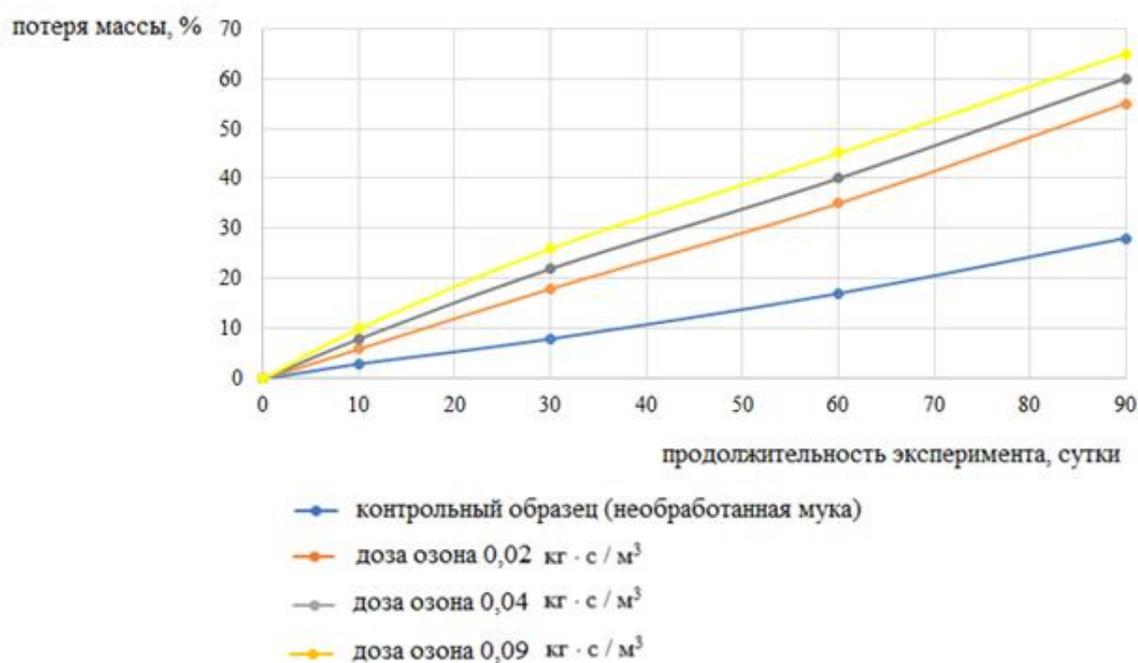
ПГБ аналогичные показатели составляют от 27 до 65 % соответственно. Данная закономерность обусловлена различиями в химической структуре и доступности полимеров для ферментативного воздействия почвенных микроорганизмов: крахмал, являясь природным полисахаридом, представляет собой легкодоступный субстрат для амилолитических ферментов, в то время как полигидроксибутират, будучи бактериальным полиэфиром с более упорядоченной кристаллической структурой, требует большего времени для разложения.



*Рисунок 5.7 – Скорость биоразложения древесно-полимерных композитов на основе термопластичного крахмала в зависимости от дозы озона*

Применение озонирования для модификации поверхности древесной муки приводит к закономерному ускорению процесса биоразложения обоих типов композитов. Увеличение гидрофильности композита посредством озонирования древесного наполнителя способствует более интенсивному проникновению влаги и микроорганизмов в объем материала, создавая благоприятные условия для развития процессов разложения. При этом наблюдается эффект насыщения: переход от дозы озона 0,02 кг·с/м³ к дозе 0,04 кг·с/м³ обеспечивает прирост скорости биоразложения на 15 – 20 %, тогда

как дальнейшее увеличение дозы до  $0,09 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$  дает лишь незначительное дополнительное ускорение процесса на 5 – 8 %, что свидетельствует о достижении предельной степени модификации поверхности наполнителя. На основании проведенного анализа установлена оптимальная доза озонирования древесной муки, составляющая  $0,02 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ , которая обеспечивает существенное ускорение биоразложения композитов по сравнению с необработанным наполнителем.



*Рисунок 5.8 – Скорость биоразложения древесно-полимерных композитов на основе полигидроксibuтирата в зависимости от дозы озона*

Впервые в рамках данного исследования экспериментально установлена и количественно охарактеризована возможность регулирования скорости биоразложения древесно-полимерных композитов путем варьирования дозы озонирования древесного наполнителя. Установленная линейная корреляция между дозой озона и степенью потери массы композитов в почвенных условиях позволяет достичь целенаправленного управления сроком службы биоразлагаемых изделий: для применения в краткосрочных циклах (одноразовая посуда, упаковка) целесообразно использование максимальных доз озонирования ( $0,09 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ ), обеспечивающих быстрое разложение в

течение 3 – 4 месяцев, тогда как для изделий с более длительным сроком эксплуатации (горшки для рассады, сельскохозяйственная тара) оптимальной является доза  $0,02 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ , позволяющая материалу сохранять целостность в период использования с последующей ускоренной деградацией после утилизации.

### **5.3 Анализ экономической эффективности производства биоразлагаемых контейнеров**

Для оценки экономической целесообразности использования древесно-полимерных композитов на основе озонированной древесной муки в сочетании с биоразлагаемыми матрицами в качестве исходного сырья для производства контейнеров для посадки растений по принципу закрытой корневой системы, был проведен сравнительный анализ технико-экономических показателей. В качестве контрольного варианта рассматривалось производство изделий из композита без предварительной обработки древесной муки.

Анализ проводился с учетом современных требований к устойчивому развитию, где важное значение имеет не только себестоимость продукции, но и экологическая эффективность, а также долгосрочные экономические выгоды от применения материалов с заданными эксплуатационными и экологическими характеристиками.

При оценке экономической эффективности таких материалов необходимо учитывать несколько ключевых факторов:

1. Себестоимость производства: затраты на сырье, электроэнергию, оборудование, трудовые ресурсы.
2. Рентабельность продукции: соотношение цены реализации и полной себестоимости.
3. Период окупаемости дополнительных инвестиций, связанных с внедрением новой технологии.
4. Экологический эффект: снижение негативного воздействия на

окружающую среду за счет повышения скорости биоразложения.

5. Продление жизненного цикла продукта: возможность регулирования времени разложения в зависимости от условий применения, что особенно важно для сельскохозяйственных или упаковочных материалов.

Особое внимание при проведении анализа было уделено тому, что внедрение процесса озонирования древесной муки позволяет не только повысить качество материала и его экологические характеристики, но и расширить спектр возможных применений, увеличивая добавленную стоимость конечного продукта.

Сравнительные технико-экономические показатели производства биоразлагаемых контейнеров. Целью исследования является количественная оценка экономического эффекта от внедрения технологии озонирования в процесс получения биоразлагаемых емкостей, а также влияние типа полимерной матрицы, включая изменение себестоимости единицы продукции, рост прибыли, рентабельности и срока окупаемости капитальных затрат, что позволит обосновать целесообразность проведения модификации древесного наполнителя перед введением в состав композиции.

Сравнению подлежали четыре вида изделий: контейнеры на основе термопластичного крахмала до внедрения технологии озонирования и после; контейнеры на основе полигидроксibuтирата до и после внедрения технологии озонирования. Основные результаты расчета экономической эффективности приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Сравнительный анализ технико-экономических показателей производства биоразлагаемых контейнеров

Показатели	Экономические расчеты			
	до внедрения с ТПК	внедрение озонирования с ТПК	до внедрения с ПГБ	внедрение озонирования с ПГБ
1	2	3	4	5
1. Годовой выпуск продукции, шт.	961 400	961 400	961 400	961 400

Продолжение таблицы 5.1.

1	2	3	4	5
2. Капитальные затраты, тыс. руб.	7 383	8 183	12 450	13 310
3. Полная себестоимость единицы продукции, руб/шт	3,85	3,98	10,85	11,15
4. Оптовая цена единицы продукции, руб.	6,02	6,22	13,25	13,65
5. Прибыль, тыс.руб: - с единицы продукции; - годовая	2,17 1669	2,24 1723	2,40 2307	2,50 1923
6. Рентабельность продукции, %	56,3	56,2	22,1	22,4
7. Срок окупаемости дополнительных капитальных затрат, год	4,4	4,8	6,7	6,9

Проведенный сравнительный анализ технико-экономических показателей производства биоразлагаемых контейнеров на основе различных полимерных матриц показал, что производство контейнеров на основе термопластичного крахмала характеризуется значительно более высокими показателями экономической эффективности по сравнению с технологией на основе полигидроксibuтирата. Капитальные затраты на организацию производства с использованием ТПК составляют 7 383 тыс. руб. для базовой технологии и 8 183 тыс. руб. для модифицированной технологии с озонированием, что на 40,7 % и 38,5 %, соответственно, ниже аналогичных показателей для технологии на основе ПГБ.

Полная себестоимость производства единицы продукции на основе ТПК составляет 3,85 руб. для немодифицированного композита и 3,98 руб. для

композита с озонированной древесной мукой, что в 2,8 раза ниже себестоимости контейнеров из ПГБ, составляющей 10,85 и 11,15 руб. соответственно. Столь существенное различие объясняется, прежде всего, разной стоимостью основного полимерного сырья: цена термопластичного крахмала составляет 262 руб. за кг, тогда как стоимость ПГБ достигает 1 150 руб. за кг, что более чем в четыре раза превышает стоимость крахмальной композиции. При этом внедрение озонирования древесного наполнителя приводит к незначительному росту себестоимости, что свидетельствует об экономической целесообразности данной модификации при условии улучшения эксплуатационных характеристик конечной продукции.

Оптовая цена для контейнеров на основе крахмала установлена на уровне 6,02 руб. за единицу без озонирования и 6,22 руб. с применением озонирования, что обеспечивает высокую конкурентоспособность продукции на массовом рынке биоразлагаемой упаковки. Годовая прибыль от реализации продукции для контейнеров на основе термопластичного крахмала составляет 1 723 тыс. руб., тогда как для ПГБ-контейнеров данный показатель достигает 1 923 тыс. руб. При этом необходимо учитывать, что более высокая абсолютная прибыль технологии с применением ПГБ достигается при существенно больших капитальных вложениях и более высоких операционных рисках, связанных с зависимостью от дорогостоящего импортного сырья. Внедрение озонирования древесного наполнителя в обоих случаях приводит к увеличению капитальных затрат, что связано с необходимостью приобретения специализированного оборудования для озонирования.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что технология производства биоразлагаемых контейнеров на основе термопластичного крахмала с применением озонированной древесной муки березы является наиболее экономически эффективной и рекомендуется к промышленному внедрению, так как обеспечивает оптимальное соотношение между объемом капитальных вложений, себестоимостью продукции и сроком окупаемости, позволяя достичь рентабельности на уровне 56,2 % при сроке

окупаемости 4,8 года и конкурентной оптовой цене 6,22 руб. за единицу продукции.

В результате проведенной опытно-промышленной апробации результатов исследования решена важная научно-практическая задача – разработана и реализована технология производства биоразлагаемых контейнеров для посадки растений с закрытой корневой системой на основе древесно-полимерных композитов с применением озонированной древесной муки.

В ходе экспериментальных исследований спроектирована и изготовлена пресс-форма для литья биоразлагаемых контейнеров, конструктивные особенности которой обеспечивают точное воспроизведение геометрии изделия, равномерное распределение давления и температуры по объему композита в процессе формования. Разработанная оснастка прошла успешные испытания на гидравлическом прессе, что подтвердило ее работоспособность и готовность к внедрению в производственные условия.

Экспериментально установлено, что озонирование древесной муки существенно влияет на скорость биоразложения готовых композитных материалов. Применение модификации озоном в дозах 0,02; 0,04 и 0,09 кг·с/м<sup>3</sup> позволило установить оптимальную дозу озонирования, составляющую 0,02 кг·с/м<sup>3</sup>, которая обеспечивает существенное ускорение биоразложения композитов по сравнению с необработанным наполнителем.

Сравнительный анализ кинетики биоразложения композитов на основе термопластичного крахмала и полигидроксibuтирата показал, что композиты на основе ТПК характеризуются существенно более высокой скоростью биоразложения: за 90 суток эксперимента потеря массы образцов варьируется от 32 % для контрольного образца до 90 % при максимальной дозе озонирования, тогда как для композитов на основе ПГБ аналогичные показатели составляют от 27 % до 65 %, соответственно. Впервые в рамках данного исследования экспериментально установлена и количественно охарактеризована возможность регулирования скорости биоразложения древесно-полимерных композитов путем варьирования дозы озонирования

древесного наполнителя, что позволяет целенаправленно управлять сроком службы биоразлагаемых изделий в зависимости от их функционального назначения.

Результаты опытно-промышленной апробации подтвердили правильность принятых научных и технических решений, доказали работоспособность разработанной технологии и экономическую целесообразность ее внедрения в производство.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен всесторонний 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 измельченной древесины в условиях псевдооживленного слоя, учитывающая совмещенное 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 –  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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 трех 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 березовой муки и 70 мас. % термопластичного крахмала. Процесс реализован методом горячего прессования при 160 °С и давлении 70 бар. Технико-экономический анализ показал, что себестоимость одного изделия составляет 3,98 руб., экономическая эффективность производства – 1 723 000 руб./год. Технология не зависит от импорта, сырье 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.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ГОСТ – государственный стандарт РФ;
- ДНП – древесно-наполненный полимер;
- ДПК – древесно-полимерный композит;
- ДСП – древесно-стружечная плита;
- ИК – инфракрасный;
- МДФ – древесноволокнистая плита средней плотности;
- ПВХ – поливинилхлорид;
- ПГА – полигидроксиалканоаты;
- ПГБ – полигидроксибутират;
- ПДЛА – поли-Д-лактид;
- ПДЛЛА – поли-ДЛ-лактид;
- ПКЛ – поликапролактон;
- ПЛЛА – поли-Л-лактид;
- ПМК – полимолочная кислота;
- ПП – полипропилен;
- ПТР – показатель текучести расплава;
- ПЭ – полиэтилен;
- ПЭВД – полиэтилен высокого давления;
- ТПК – термопластичный крахмал;
- УФ – ультрафиолетовое;
- CAS – chemical abstracts service;
- pphm – parts per hundred million;
- % T – процент пропускания;
- $P_{O_3}$  – производительность озоногенератора, кг/с;
- $P_{cp}$  – полное давление среды, Па;
- $C_{O_3}$  – концентрация озона в смеси, кг/м<sup>3</sup>;
- $c_{\mu, см}$  – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·К);
- $c_m$  – удельная теплоемкость материала, Дж/(кг·К);

- $D_{Г(п)}$  – коэффициент диффузии,  $m^2/c$ ;
- $D$  – доза озонирования,  $кг·с/m^3$ ;
- $F_{кал}$  – поверхность теплообмена калорифера,  $m^2$ ;
- $F_m^*$  – удельная поверхность материала, характеризующаяся отношением суммы всех поверхностей материала, находящегося в камере, к объему агента обработки,  $m^2$ ;
- $T$  – температура,  $°C$ ;
- $T_{м.нач}$  – начальная температура материала,  $°C$ ;
- $T_{м.пов}$  – температура поверхности материала,  $°C$ ;
- $T_{ср}$  – температура среды,  $°C$ ;
- $U$  – влажность древесной муки, %;
- $U_m$  – влажность материала, %;
- $U_{м.нач}$  – начальная влажность материала, %;
- $W_{т.н}$  – мощность теплового насоса,
- $a_t$  – коэффициент температуропроводности,  $m^2/c$ ;
- $a_m$  – коэффициент массопроводности,  $m^2/c$ ;
- $j_{пов.м}$  – плотность потока испаряющейся из материала влаги,  $кг/(m^2·c)$ ;
- $k_{оз}$  – константа скорости химической реакции,  $m^3/(кг·c)$ ;
- $r_{п}$  – скрытая теплота парообразования,  $Дж/кг$ ;
- $x$  – пространственная координата внутри частицы,  $m$ ;
- $\gamma_{Г(п)}$  – внутренний источник для газа (пара),  $кг/(m^3·c)$ ;
- $\gamma_{оз}$  – внутренний источник по озону,
- $\gamma_{п}$  – внутренний источник по влаге,  $кг/(m^3·c)$ ;
- $\gamma_t$  – источник тепла,  $кг/(m^3·c)$ ;
- $\lambda_m$  – коэффициент теплопроводности материала,  $Дж/(m·c·K)$ ;
- $\lambda_{см}$  – коэффициент теплопроводности газовой смеси,  $Дж/(m·c·K)$ ;
- $\mu_{см}$  – молекулярная масса смеси,  $кг/кмоль$ ;
- $\rho$  – плотность,  $г/см^3$ ;
- $\rho_{Г(п)}$  – плотность газа,  $кг/m^3$ ;

$\rho_{\text{п нас}}$  – плотность насыщенного водяного пара, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{рав}}$  – равновесная плотность пара, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{см}}$  – плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>;

$\phi_{\text{зад}}$  – заданная относительная влажность;

$A$  – оптическая плотность;

$d$  – диаметр частицы, мм;

$h$  – высота, м;

$m$  – масса, г;

$N$  – относительное количество образовавшихся С=О связей;

$\theta$  – краевой угол смачивания, °;

$\sigma$  – предел прочности при растяжении, МПа;

$\tau$  – время, мин;

$K$  – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м<sup>2</sup>·с·К);

$V$  – объем реакционной камеры, м<sup>3</sup>;

$r$  – скрытая теплота парообразования, Дж/кг;

$w$  – скорость потока, м/с;

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м<sup>2</sup>·с·К);

$\beta$  – коэффициент массоотдачи, Дж/(м<sup>2</sup>·с·К);

$\delta$  – относительный термоградиентный коэффициент, 1/К;

$\varepsilon$  – критерий парообразования.

#### ИНДЕКСЫ:

г – газ;

кал – калорифер;

мат – материал;

нач – начальная;

оз – озон;

п – пар;

пов – поверхность;

см – смесь;

ср – среда;

т – тепло.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абрамов, Н. Ф. Санитарная очистка территорий от бытовых отходов // Н. Ф. Абрамов / Твердые бытовые отходы. – 2007. – № 7(13). – С. 10-13.
2. Алешина, Л. А. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, Л.А. Луговская, М.В. Подойникова, А.Д. Фофанов, Е.В. Силина / Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5-36.
3. Аутлов, С. А. Превращения древесины под воздействием озона: дисс. канд. техн. наук: 05.21.03 // С. А. Аутлов / – Архангельск, 2013. – 154 с.
4. Бенько, Е. М. Предобработка озоном лигноцеллюлозных материалов: влияние расхода озона на реакционную способность при ферментативном гидролизе в сахара // Е.М. Бенько, В.В. Лунин / Химия растительного сырья. – 2019. – № 4. – С. 305-314.
5. Бердыева, А. Экологические последствия использования пластика и пути борьбы с пластиковым загрязнением окружающей среды // А. Бердыева / Инновационная наука. – 2024. – № 5-1. – С. 214-216.
6. Боголицын, К.Г. Перспективы озонных технологий в химической переработке древесины // К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец / В сборнике: Озон и другие экологически чистые окислители. Материалы I Всероссийской конференции. – Москва, – 2005. С. 47-57.
7. Воскобойников, И. В. Разработка базовых технологических процессов получения древесно-полимерных композиционных материалов // И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк, В. М. Щелоков / Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. – 2012. – № 8. – С. 146-152.
8. Галяветдинов, Н. Р. Исследование биоразлагаемых древесно-наполненных композиционных материалов на основе полилактида // Н. Р. Галяветдинов, Г. А. Сабирова, Р. Р. Сафин, М. Ф. Галиханов / Деревообрабатывающая промышленность. – 2019. – № 3. – С. 61-68.
9. Галяветдинов, Н. Р. Технология производства биоразлагаемых композитов для сельскохозяйственных целей // Н. Р. Галяветдинов,

Г. Ф. Илалова, К. В. Саерова, Я. Д. Погодина / Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 3. – С. 73-82.

10. Гирфанов, А.А. Ультрафиолетовая обработка в процессах модификации древесины: дисс. канд. техн. наук: 4.3.4 // А.А. Гирфанов. / – Казань, 2025. – 145 с.

11. Глазков, С. С. Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов: дисс. докт. техн. наук: 05.17.06 // С. С. Глазков / – Бийск, 2010. – 400 с.

12. ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Изд-во Стандартиформ. – 2018. – 20 с.

13. ГОСТ 4648-2014 Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб М.: Изд-во Стандартиформ. – 2016. – 19 с.

14. ГОСТ 11645-2021 Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов. М.: Изд-во Стандартиформ. – 2021. – 32 с.

15. ГОСТ 19109-2017 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2018. – 15 с.

16. ГОСТ 24621-2015 Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2016. – 11 с.

17. ГОСТ 32159-2013 Крахмал кукурузный. Общие технические условия. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2019. – 12 с.

18. ГОСТ 6824-96 Глицерин дистиллированный. Технические условия. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 1997. – 17 с.

19. ГОСТ Р 57225-2016 Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2016. – 8 с.

20. ГОСТ Р 57713-2017 Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости. М.: Изд-во Стандартиформ. – 2017. – 15 с.

21. ГОСТ Р ИСО 1431-1–2019 Резина и пластмассы. Методы испытаний на устойчивость к воздействию озона. М.: Изд-во Стандартиформ. – 2019. – 19 с.

22. Донцов, А.Г. Избирательность делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы озоном: дисс. канд. хим. наук: 05.21.03 // А.Г. Донцов. / Сыктывкар, 2001. – 106 с.

23. Дорохина, Е. Ю. Экономика замкнутых циклов: тенденции и перспективы // Е. Ю. Дорохина, Д. Е. Кучер, С. Г. Харченко / Москва. – 2023. – 128 с.

24. Дрюкова, А. Э. Экологическая и пожарная безопасность древесно-полимерных композиционных (ДПК) материалов // А. Э. Дрюкова, М. В. Дрюков, В. А. Горюнов / Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2016. – Т. 2, № 1(7). – С. 263-264.

25. Захаров, В.П. Влияние влаги на физико-механические свойства древесно-полимерных композитов на основе вторичного полипропилена // В.П. Захаров, Р.К. Фахретдинов, Л.Р. Галиев, А.Р. Мингазова / Пластические массы. – 2018. – № 5-6. – С. 56-58.

26. Зиятдинова, Ю. Н. Повышение прочности композиционных материалов, созданных на основе модифицированной древесины // Ю. Н. Зиятдинова, Ф. Г. Валиев, Р.Р. Хасаншин, А.Н. Николаев / Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 22. – С. 31-35.

27. Иванов, А. С. Проблема утилизации древесных отходов в Республике Татарстан // А. С. Иванов, Е. В. Петрова // Экология и хозяйство России. – 2020. – № 6. – С. 45–51.

28. Каблов, В. Ф. Проблемы современной технологии полимеров // В. Ф. Каблов / Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2019. – 340 с.

29. Кармадонов, А. Н. Возможности использования древесных отходов в промышленности и сельском хозяйстве / А. Н. Кармадонов, Ю. А. Егоренко // Ползуновский вестник. – 2004. – № 2. – С. 230-233.

30. Колесов, Н. Г. Исследование физико-механических свойств модифицированной древесины // Н. Г. Колесов, Г. С. Варанкина, Д. С. Русаков / Клеи. Герметики. Технологии. – 2024. – № 11. – С. 27-31.

31. Колосова, А. С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова [и др.] / Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10-3. – С. 459-465.

32. Мамлеева, Н.А. Деградация структуры древесины сосны при озонолитической делигнификации // Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, Д.Г. Чухчин, Н.Г. Базарнова, В.В. Лунин / Химия растительного сырья. – 2019. – № 1. – С. 85-94.

33. Мохирев, А. П. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // А.П. Мохирев, Ю.А. Безруких, С.О. Медведев / Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 2-2(36). – С. 81.

34. Мусин, И. Н. Влияние полимерного связующего на свойства древесно - полимерных композитов // И.Н. Мусин, И.З. Файзуллин, В.В. Новокшенов, С.И. Вольфсон / Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 14. – С. 306-309.

35. Новаков, И. А. Нано-и микрогетерогенные модификаторы и добавки для эластомерных композиций // И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк [и др.] / Вестник Южного научного центра РАН. – 2013. – Т. 9, № 5. – С. 58-63.

36. Пат. 2 172 672 Российская Федерация, МПК В27N 1/00. Способ обработки древесины при изготовлении древесных плит и устройство для его осуществления / Л.Я. Гандельман, А.И. Савенков, А.Г. Ляпин: опубл. 20.10.1999. – 8 с.

37. Пат. 2569096 Российская Федерация, МПК С01В31/02, В82В3/00, В82У40/00. Способ озонирования углеродных наноматериалов / Т.П. Дьячкова, А.В. Мележик, С.Ю. Горский, А.Г. Ткачев: опубл. 20.11.2015. – 11 с.

38. Пат. 2750712 Российская Федерация, МПК С08L 67/00, С08L 67/04, С08L 97/00. Способ получения биоразлагаемой полимерной композиции / Р.Р. Сафин, Н.Р. Галяветдинов, Г.А. Сабирова [и др.]: опубл. 01.07.2021. – 7 с.

39. Промышленное производство в России: стат. сб. / Федеральная служба

государственной статистики (Росстат). – Москва: Росстат, – 2023. – 259 с.

40. Пузаков, В. Е. Исследования воздействия ультрафиолетового излучения на свойства древесины // В.Е. Пузаков, Р.Р. Сафин, В.В. Губернаторов / Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2017. – № 48. – С. 68-71.

41. Пуряев, А. С. Структура лесов Закамья Республики Татарстан // А. С. Пуряев, Н. Ф. Кузнецова / Лесохозяйственная информация. – 2018. – № 4. – С. 12-20.

42. Романов, Е.М. Экологическая и сырьевая роль лесов Республики Татарстан // Е.М. Романов, Т.В. Нуреева, Т.Ф. Мифтахов, А.С. Пуряев / Вестник ПГТУ. Серия: Лес. Экология. Природопользование. – 2015. – № 2 (26). – С. 5-18.

43. Рыбин, Б.М. Определение физических показателей лигноуглеводного комплекса древесинного вещества // Б.М. Рыбин, И.А. Завражнова, Д.Б. Рыбин / Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2018. – № 5. – С. 94-102.

44. Сабирова, Г. А. Исследование процесса деструкции биоразлагаемых древесно-наполненных композитов на основе PLA // Г. А. Сабирова, Н. Р. Галяветдинов, Ш. Р. Мухаметзянов / В сборнике: Эколого-ресурсосберегающие технологии в науке и технике. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Воронеж, – 2021. – С. 182–187.

45. Саерова, К. В. Влияние высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки на химический состав термически модифицированного древесного наполнителя // К.В. Саерова, Р.Р. Сафин, Ю.А. Тимошина / Системы. Методы. Технологии. – 2024. – № 3(63). – С. 173-179.

46. Саерова, К.В. Высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка термомодифицированного древесного наполнителя в производстве композиционных материалов: дисс. канд. техн. наук: 4.3.4 // К.В. Саерова. / – Казань, 2024. – 143 с.

47. Салимгараева, Р. В. Химическая модификация древесных отходов для производства композиционных материалов как перспективное решение проблемы утилизации // Р.В. Салимгараева, А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин /

Экология и промышленность России. – 2024. – № 8. – С. 26-31.

48. Сафин, Р. Г. Влияние различных полимеров и технологических добавок на свойства древесно-полимерных композитов // Р.Г. Сафин, Р.Р. Фахрутдинов, Е.И. Байгильдеева, Д.Ф. Зиатдинова / Системы. Методы. Технологии. – 2022. – № 2(54). – С. 114-118.

49. Сафин, Р. Р. Математическая модель термической обработки измельченной древесины в аппаратах барабанного типа // Р. Р. Сафин, Р. Р. Хасаншин, Р. В. Данилова / Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 12. – С. 246-248.

50. Сафин, Р. Р. Термическая обработка древесного наполнителя в производстве композиционных материалов / Р. Р. Сафин, Р. Р. Хасаншин, Е. Ю. Разумов. – Москва: Редакция журнала «Деревообрабатывающая промышленность», 2016. – 216 с.

51. Сафин, Р. Р. Влияние озонирования предварительно термомодифицированного наполнителя на свойства полимерных композитов // Р. Р. Сафин, Ш. Р. Мухаметзянов, Г. А. Сабирова, А. Х. Сафиуллина / Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 4. – С. 61-67.

52. Сафиуллина, А. Х. Актуальные проблемы и перспективы применения полигидроксиалканоатов // А. Х. Сафиуллина, Г. Ф. Илалова, Р. А. Халитов, В. И. Петров / Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 4. – С. 62-69.

53. Стратегия развития лесного хозяйства Республики Татарстан до 2030 года // Министерство лесного хозяйства Республики Татарстан. – Казань, 2019. – 124 с.

54. Титунин, А. А. Научные основы получения конкурентоспособных строительных материалов из низкосортной древесины и древесных отходов: дисс. докт. техн. наук: 05.23.05 // А.А. Титунин / – Иваново, 2011. – 442 с.

55. Тихомирова, В. В. Полимерные композиционные материалы с древесными наполнителями и перспективы использования отходов при их производстве // В.В. Тихомирова, П.С. Смирнова / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2022. – № 12. – С. 98-102.

56. Указ Раиса Республики Татарстан от 7 декабря 2023 г. №839 «О внесении изменения в Лесной план Республики Татарстан» [Электронный ресурс] // Официальный интернет-портал правовой информации / – 2023. – Режим доступа: <http://publication.pravo.gov.ru/document/1600202312130003>

57. Файзуллин, И. З. Влияние размера частиц наполнителя на свойства древесно-полимерных композитов // И.З. Файзуллин, И.Н. Мусин, С.И. Вольфсон / Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 5. – С. 106-109.

58. Файзуллин, И.З. Древесно-полимерные композиционные материалы на основе полипропилена и модифицированного древесного наполнителя: дисс. канд. техн. наук: 05.17.06 // И.З. Файзуллин. / – Казань, 2016. – 123 с.

59. Хасаншин, Р. Р. Исследование водостойкости древесно-стружечных плит на основе термически модифицированного наполнителя / Р. Р. Хасаншин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 169-171.

60. Хасаншин, Р. Р. Повышение эксплуатационных характеристик композиционных материалов, созданных на основе термически модифицированной древесины // Р. Р. Хасаншин, Р. Р. Сафин, Ф. Г. Валиев, Р. В. Данилова / Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 7. – С. 64-66.

61. Хасаншин, Р. Р. Термическая обработка древесного наполнителя в производстве композиционных материалов // Р. Р. Хасаншин, В. А. Лашков, Р. Р. Сафин, Ф. Г. Валиев / Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 20. – С. 150-154.

62. Хасаншин, Р.Р. Термическое модифицирование древесного наполнителя в производстве композиционных материалов: дисс. докт. техн. наук: 05.21.05 // Р.Р. Хасаншин. / – Казань, 2020. – 424 с.

63. Хасаншина, Р. Т. Влияние ультрафиолетовой обработки на адгезионные свойства древесины // Р.Т. Хасаншина, Ш.Р. Мухаметзянов, Р.Р. Хасаншин / Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2021. – № 60. – С. 228-231.

64. Шакирова, З. Х. Экологическая ситуация в Республике Татарстан //

З. Х. Шакирова / Сельское, лесное и водное хозяйство. – 2013. – № 8(23). – С. 1-2.

65. Шкуро, А. Е. Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов повышенной водостойкости: дисс. канд. техн. наук: 05.21.03 // А.Е. Шкуро – Екатеринбург, 2013. – 106 с.

66. Arcos-Hernandez, M.V. Physicochemical and Mechanical Properties of Mixed Culture Polyhydroxyalkanoate (PHBV) // M.V. Arcos-Hernandez, B. Laycock, B.C. Donose, S. Pratt, P. Halley, S. Al-Luaibi, A. Werker, P.A. Lant / Eur. Polym. J. – 2013. – Vol. 49. – P. 904-913.

67. Averous, L. Blends of thermoplastic starch and polyestamide: Processing and properties // L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, C. Fringant / J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol.76. – Is.7. – P. 1117-1128.

68. Batista, K.C. Soil Biodegradation of PHBV/Peach Palm Particles Biocomposites // K.C. Batista, D.A.K. Silva, L.A.F. Coelho, S.H. Pezzin, A.P.T. Pezzin / Journal of Environmental Polymer Degradation. – 2010. – Vol. 18. – P. 346-354.

69. Bogracheva T.Y. Structural studies of starches with different water contents // T.Y. Bogracheva, Y.L. Wang, T.L. Wang, C.L. Hedley / Biopolymers. – 2002. – Vol. 64. – Is. 5. – P. 268-281.

70. Chi, H. Effect of acetylation on the properties of corn starch //H. Chi, K. Xu, X. Wua, Q. Chen, D. Xue, C. Song, W. Zhang, P. Wang / Food Chemistry. – 2008. – Vol.106. – P.923-928.

71. Cobut, A. Cellulose Nanocomposites by Melt Compounding of Tempo-Treated Wood Fibers in Thermoplastic Starch Matrix // A. Cobut, H. Sehaqui, L.A. Berglund / Bioresources. – 2014. – Vol. 9. – P. 3276-3289.

72. Curvelo, A.A.S. Thermoplastic Starch-Cellulosic Fibers Composites: Preliminary Results // A.A.S. Curvelo, A.J.F.de Carvalho, J.A.M. Agnello / Carbohydr. Polym. – 2001. – Vol. 45. – P.183-188.

73. Dawson, B.S.W. Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wooden surfaces // B.S.W. Dawson, A.P. Singh, H.W. Kroese, M.A. Schwitzer, S. Gallagher, S.J. Riddiough, S. Wu / J Coat Technol

Res. – 2008. – Vol. 5. – P. 193-206.

74. Evans, P. Review of the weathering and photostability of modified wood // P. Evans / Wood Material Science and Engineering. – 2009. – Vol. 4. – P. 2-13.

75. Febrianto, F. The morphological, Mechanical and Physical Properties of Wood Flour-Poly Lactic Acid Composites Under Various Filler Types // F. Febrianto, M. Yoshioka, Y. Nagai, P.M.D. Tahir, W. Syafii, N. Shiraishi / J. Biol. Sci. – 2006. – Vol. 6. – P. 555-563.

76. Figueirêdo, M. Valorization of Pyrolysis Liquids: Ozonation of the Pyrolytic Lignin Fraction and Model Components // M. Figueirêdo, P. Deuss, R. Venderbosch, H.J. Heeres / ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – P. 1-11.

77. Fortner J.D. Reaction of water-stable C60 aggregates with ozone // J.D. Fortner, D.I. Kim, A.M. Boyd, J.C. Falkner, S. Moran, V.L. Colvin, J.B. Hughes, J.H. Kim / Environ Sci Technol. – 2007. – Vol. 41(21). – Is. 7. – P. 497-502.

78. Galyavetdinov, N.R. Study of the destructive properties of biodegradable wood-filled composite material // N.R. Galyavetdinov, G.A. Talipova, R.R. Safin / Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 992. – P. 290-295.

79. Gregorova, A. Effect of surface modification of beech wood flour on mechanical and thermal properties of poly (3-hydroxybutyrate)/wood flour composites // A. Gregorova, R. Wimmer, M. Hrabalova, M. Koller, T. Ters, N. Mundigler / Holzforschung. – 2009. – Vol. 63. – P. 565-570.

80. Guo, W. Introduction of Environmentally Degradable Parameters to Evaluate the Biodegradability of Biodegradable Polymers // W. Guo, J. Tao, C. Yang, C. Song, W. Geng, Q. Li, Y. Wang, M. Kong, S. Wang / PLoS One. – 2012. – Vol. 7. – Is. 5. – P. 1-6.

81. Huang, J.C. Biodegradable plastic: A review // J.C. Huang, A.S. Shetty, M.S. Wang / Adv. Polym. Technol. – 1990. – Vol. 10. – P. 23-30.

82. Klyosov, A. Wood-Plastic Composites. // A. Klyosov / John Wiley & Sons. – 2007. – 736 p.

83. Korpela, A. Improving wood surface wettability through gas-phase

ozone treatment of air-dry wood // A. Korpela, T. Koso, K. Lillqvist, L. Rautkari, H. Orelma / *BioResources*. – 2025. – Vol. 20(1). – P. 1161-1172.

84. Lazrak, C. The effect of the use of filler and recycled high-density polyethylene on the physical, mechanical and structural behavior of wood-polymer composites by the compression molding process // C. Lazrak, M. Hammi / *J Indian Acad Wood Sci*. – 2024. – Vol. 21. – P. 24-33.

85. Leenslag, J.W. Synthesis of High-Molecular-Weight Poly (L-Lactide) Initiated with Tin 2-Ethylhexanoate // J.W. Leenslag, A.J. Pennings / *Die Makromolekulare Chemie*. – 1987. – Vol. 188. – P. 1809-1814.

86. Lomeli-Ramirez, M.G. Chemical and Mechanical Evaluation of Bio-Composites Based on Thermoplastic Starch and Wood Particles Prepared by Thermal Compression // M.G. Lomeli-Ramirez, A.J.Barrios-Guzman, S. Garcia-Enriquez, J.D.J. Rivera-Prado, R. Manriquez-Gonzalez / *Bioresources*. – 2014. – Vol. 9. – P. 2960-2974.

87. Lopes, M.S. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications // M.S. Lopes, A.L. Jardini, R.M. Filho / *Procedia Eng*. – 2012. – Vol. 42. – P. 1402-1413.

88. Lyutyty, P. Properties of flat-pressed wood-polymer composites made using secondary polyethylene // P. Lyutyty, P. Bekhta, J. Sedliacik, G. Ortynska / *Acta Facultatis Xylogologiae*. – 2014. – Vol. 56. – P. 39-50.

89. Matuana, L.M. Strategy To Produce Microcellular Foamed Poly (Lactic Acid) / Wood-Flour Composites in a Continuous Extrusion Process // L.M. Matuana, C.A. Diaz / *Ind. Eng. Chem. Res*. – 2013. – Vol. 52. – P. 12032-12040.

90. Mehta, R. Synthesis of Poly (Lactic Acid): A Review. *J. Macromol* // R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S.N. Upadhyay / *Sci. Polym. Rev*. – 2005. – Vol. 45. – P. 325-349.

91. Moreau, M. Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination // M. Moreau, N. Orange, M.G.J. Feulloley / *Biotechnol. Adv*. – 2008. – Vol. 26. – P.610-617.

92. Muller, P. Thermoplastic Starch/Wood Composites: Interfacial

Interactions and Functional Properties // P. Muller, K. Renner, J. Moczo, E. Fekete, B. Pukanszky / *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol.102. – P. 821-829.

93. Nikodinovic-Runic, J. Carbon-Rich Wastes as Feedstocks for Biodegradable Polymer (Polyhydroxyalkanoate) Production Using Bacteria // J. Nikodinovic-Runic, M. Guzik, S.T. Kenny, R. Babu, A. Werker, E.O.C. Kevin / *Adv. Appl. Microbiol.* – 2013. – Vol. 84. – P. 139-200.

94. Nitz, H. Reactive extrusion of polycaprolactone compounds containing wood flour and lignin // H.Nitz, H. Semke, R.Landers, R.Mülhaupt / *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – V. 81. – P. 1972-1984.

95. Peltola, H.E.E. Wood based PLA and PP Composites: Effect of Fibre Type and Matrix Polymer on Fibre Morphology, Dispersion and Composite Properties // H.E.E. Peltola, P. Jetsu, S. Heinemann / *Compos. Part A.* – 2014. – Vol. 61. – P. 13-22.

96. Peterson, S. Forming Performance and Biodegradability of Woodfibre–Biopole TM Composites // S. Peterson, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya / *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* – 2002. – Vol. 33. – P. 1123-1134.

97. Reinsch, V.E. Crystallization of Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) in Wood Fiber-Reinforced Composites // V.E. Reinsch, S.S. Kelley / *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. – Vol. 64. – P. 1785-1796.

98. Sabirova, G. A. Research of biodegradable wood completed composite materials based on polylactide // G. A. Sabirova, R. R. Safin, N. R. Galyavetdinov, A. R. Shaikhutdinova // *Journal of Physics.* – 2019. – Vol. 1399. – P. 44117.

99. Safin, R. R. Investigation of the rate of vacuum-conductive drying of wood-particle panels based on polyvinyl alcohol // R.R. Safin, L.V. Lyamina, A.V. Safina, S.R. Mukhametzyanov / *Key Engineering Materials.* – 2021. – Vol. 887 KEM. – P. 466-472.

100. Shah, A.A. Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review // A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed / *Biotechnol. Adv.* – 2008. – Vol. 26. – P. 246-265.

101. Singh, S. Wood Fiber Reinforced Bacterial Bioplastic Composites: Fabrication and Performance Evaluation // S. Singh, A.K. Mohanty / *Compos. Sci.*

Technol. – 2007. – Vol. 67. – P. 1753-1763.

102. Srubar, W.V.A. Micromechanical Model for Moisture-Induced Deterioration in Fully Biorenewable Wood–Plastic Composites // W.V. Srubar, S.L. Billington / *Compos. Part A.* – 2013. – Vol. 50. – P. 81-92.

103. Teacă, C. Structural Changes in Wood under Artificial UV Light Irradiation Determined by FTIR Spectroscopy and Color Measurements – A Brief Review // C. Teacă, D. Rosu, R. Bodîrlău, L. Rosu / *BioResources.* – 2013. – Vol. 8(1). – P. 1478-1507.

104. Teramoto, N. Biodegradation of Aliphatic Polyester Composites Reinforced by Abaca Fiber // N. Teramoto, K. Urata, K. Ozawa, M. Shibata / *Polym. Degradation Stab.* – 2004. – Vol. 86. – P. 401-409.

105. Tingting, D. Effects of ozone and produced hydroxyl radicals on the transformation of graphene oxide in aqueous media // D. Tingting, S. Adeyemi, Z. Tong, Y. Nan, H. Rongjie, L. Yao, S. Weihua, C. Wei / *Environmental Science: Nano.* – 2019. – Vol. 6. – Is. 8 – P. 2484-2494.

106. Vetter, L. Envelope treatment of wood based materials with concentrated organosilicons // L. Vetter, J. Bulcke, J. Acker / *Eur. J. Wood Prod.* – 2011. – Vol. 69. – P. 397-406.

107. Żelaziński, T. Wood Dust Application for Improvement of Selected Properties of Thermoplastic Starch // T. Żelaziński, A. Ekielski, E. Tulska, V. Vladut, K. Durczak / *INMATEH - Agricultural Engineering.* – 2019. – Vol. 58. – P. 37-44.

108. Zhang, B. The plant cell wall: Biosynthesis, construction, and functions // B. Zhang, G. Yihong, L. Zhang, Y. Zhou / *Journal of Integrative Plant Biology.* – 2021. – Vol. 63. – P. 251-272.

109. Zhang, Y. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-a Review // Y. Zhang, C. Rempel, Q. Liu / *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* – 2014. – Vol. 54. – P. 1353-1370.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

ООО «НТЦ «БИОПОЛИМЕР»

/ Т.В. Думаревская

03 2025 г.

### АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ

технологии производства биоразлагаемых контейнеров на основе озонированной березовой муки и термопластичного крахмала для посадки растений по принципу закрытой корневой системы

16 марта 2025 года комиссия в составе заместителя директора ООО «НТЦ «БИОПОЛИМЕР» Думаревской Татьяны Викторовны с одной стороны и представителей ФГБОУ ВО «КНИТУ» д.т.н., профессора Сафина Руслана Рушановича, к.т.н., доцента Галяветдинова Нура Равилевича и ассистента Аникеевой Ксении Геннадьевны с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на ООО «НТЦ «БИОПОЛИМЕР» принята к внедрению технология производства биоразлагаемых контейнеров на основе озонированной березовой муки и термопластичного крахмала для посадки растений по принципу закрытой корневой системы.

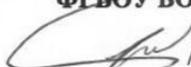
Разработанная представителями ФГБОУ ВО «КНИТУ» технология позволяет получать контейнеры для посадки растений с регулируемой скоростью биоразложения, что позволит не только снизить экологическую нагрузку от применения пластиковых емкостей, но и адаптировать продукцию под требования различных высаживаемых культур. Стоит отметить, что емкости не разлагаются и сохраняют свою форму до посадки в почву, что является важной эксплуатационной характеристикой.

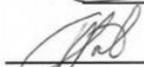
Экономическая эффективность внедрения предлагаемой технологии обусловлена использованием в составе биоразлагаемого контейнера отходов деревообрабатывающих производств, что позволяет снизить себестоимость производства. Термопластичный крахмал, синтезируемый из доступного на территории Российской Федерации растительного сырья, делает технологию независимой от импорта.

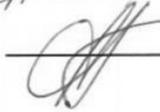
ООО «НТЦ «БИОПОЛИМЕР»


 /Т.В. Думаревская

ФГБОУ ВО «КНИТУ»


 / Р.Р. Сафин


 /Н.Р. Галяветдинов


 /К.Г. Аникеева

## Дипломы победителя конкурсов



# ДИПЛОМ ПОБЕДИТЕЛЯ КОНКУРСА «ТЕХНОСТАРТ» НАГРАЖДАЕТСЯ

Аспирант кафедры АрД

**Аникеева Ксения Геннадьевна**

Проект: «Биоразлагаемый древесно-полимерный композит на основе термопластифицированного крахмала»

Ректор КНИТУ



Ю.М. Казаков

2023



Казанский национальный исследовательский технологический университет

