

Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей

Composite material based on polyolefins and modified vegetable fillers

*А.В. ГОРБАЧЕВ, И.З. ФАЙЗУЛЛИН, С.И. ВОЛЬФСОН,
А.В. КАНАРСКИЙ, И.В. ЗАХАРОВ, Ю.М. КАЗАКОВ*
*A.V. GORBACHEV, I.Z. FAYZULLIN, S.I. WOLFSON,
A.V. KANARSKY, I.V. ZAKHAROV, Y.M. KAZAKOV*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия
Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia
alexandergorbachow@gmail.com

Представлены результаты исследования смешения композиций на основе полипропилена и растительных наполнителей, модифицированных ферментным препаратом. В ходе эксперимента было определено оптимальное время модификации и соотношение объема воды к массе растительного наполнителя при модификации. В ходе физико-механических испытаний композитов было выявлено, что композиции с модификацией превосходят по показателям базовые композиции без модификации.

Ключевые слова: лигноцеллюлозные наполнители, полимерные композиты, модификации поверхности

The results of a study of mixing compositions based on polypropylene and vegetable fillers modified with an enzyme preparation are presented. During the experiment, the optimal modification time and the ratio of the volume of water to the mass of the vegetable filler during modification were determined. Physical and mechanical tests revealed that the composites with the modification were superior to the basic composites without the modification.

Keywords: lignocellulose fillers, polymer composites, surface modifications

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-48-52

Введение

В настоящее время широкое развитие получили исследования в области термопластичных композитов с растительными наполнителями [1–3]. Синтетические полимеры не имеют аналогов среди термопластичных материалов по масштабу промышленного производства и широте областей применения. В связи с такой распространенностью и востребованностью данных материалов, а также ухудшающейся экологической обстановкой [4, 5], представляется важным создание экологически безопасных строительных материалов нового поколения на основе полиолефинов и растительных отходов из агро-, лесопромышленных комплексов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Существуют различные химические или физические методы модификации полимерных композитов с растительными наполнителями [6–14]. В работе [6] показано, что термо- и механо-химическая модификация древесной муки оказывает существенное влияние на свойства полимерных композитов. В работах [7–9] используют физические методы модификации, относящиеся к экспонированию полимерных композитов под действием излучений различной природы: радиоволн, ультрафиолета, потоков заряженных частиц. В работах [10–11] для увеличения прочностных характеристик полимерной композиции с растительными наполнителями используют различные модифицирующие добавки – сополимеры, модифицированные малеиновым ангидридом, которые показали улучшение совместимости полимерной матрицы и древесного наполнителя, значительное улучшение прочности при разрыве и снижение водопоглощения.

Несмотря на все преимущества, у вышеперечисленных способов модификации имеется ряд недостатков, связанных с использованием опасных химических веществ, образованием отходов, риском загрязнения окружающей среды, высокой стоимостью химических веществ и используемого оборудования [15–18].

В отличие от химических модификаторов, биохимические модификаторы являются 100% расщепляемыми веществами, они легко утилизируются, проявляют каталитическую активность по отношению к субстрату (целлюлозе, сопутствующим целлюлозе веществам, технологическим загрязнениям) в сравнительно мягких реакционных условиях.

Микроорганизмы, такие как грибы, бактерии и ферменты, могут быть использованы для решения этой проблемы, изменяя поверхность растительных наполнителей с меньшим потреблением энергии [19]. Существует три типа методов биохимической модификации: грибковая, бактериальная и ферментативная обработка.

Обработка растительных наполнителей грибом является экологически чистой и эффективной альтернативой химическим методам. Такой метод используется для удаления нецеллюлозных компонентов (таких как лигнин и гемицеллюлоза) с поверхности волокон под действием определенных ферментов [20]. Гриб белой гнили *Schizophyllum commune* вырабатывает внеклеточные оксидазы, ферменты, которые вступают в реакцию с компонентами лигнина (лигнинпероксидаза). Эти ферменты отвечают за удаление лигнина с поверхности натурального волокна, увеличивая его шероховатость [21]. В то же время грибы способны образовывать гифы (нитевидные грибные образования), которые создают тонкие отверстия на поверхности волокон, обеспечивая шероховатость поверхности волокон, и в конечном итоге повышают межфазную адгезию к матрице. Авторы в работе [22] утверждают, что обработка грибами является недорогим и экологически чистым методом модификации, который должен привести композитную промышленность от традиционных синтетических материалов к экологически чистым продуктам.

Приведенный выше грибковый метод биохимической модификации учитывает обработку растительных наполнителей путем удаления веществ с их поверхности. Другой же метод заключается в покрытии поверхности волокон бактериальной целлю-

лозой, что является новой технологией модификации, которая включает добавление нового материала к поверхности из натуральных волокон, а не удаление его. Целлюлоза может быть синтезирована различными типами бактериальных родов, таких как *Glu conacetobacter* (*Acetobacter*), *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Salmonella*, *Esche richia* и *Sarcina* [23]. Когда бактерии этого типа добавляют в соответствующую питательную среду в присутствии натуральных волокон, они производят бактериальную целлюлозу, которая предпочтительно осаждается на натуральных волокнах [24]. Целью покрытия растительных наполнителей бактериальной целлюлозой является улучшение межфазной адгезии между волокном и полимером, а также создание иерархических нанокompозитов, армированных зеленым волокном, с улучшенными свойствами и значительно большей прочностью [25].

Экологически чистым и специфичным методом модификации является обработка растительных наполнителей ферментными препаратами. Процесс заключается в использовании ферментных препаратов для селективного удаления полярных лигнинных и гемицеллюлозных компонентов из волокон, снижающих полярность натуральных целлюлозных волокон. Основными ферментами, используемыми в этом каталитическом процессе (ферментативный гидролиз), являются гидролазы. В исследовательской работе [26] отмечается, что ферментная обработка способствует лучшей адгезии матрицы и улучшению механических свойств полимерных композитов. Такая обработка имеет множество преимуществ, но стоимость использования ферментных препаратов остается наиболее важной проблемой и вероятной причиной их ограниченного применения [27, 28].

Таким образом, модификация наполнителей является актуальной задачей для получения композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами. В связи с этим в данной работе проведены исследования, направленные на установление оптимальных условий модификации растительного наполнителя биохимическим путем и получения композиций на основе полипропилена и модифицированных растительных наполнителей.

Экспериментальная часть

Модификация наполнителя, а затем получение композиционных материалов с его добавлением осуществлялись с использованием двухроторного смесителя закрытого типа Measuring Mixer 350E лабораторной станции Lab-Station (Brabender, Германия) при частоте вращения ротора 60 об/мин.

В качестве растительного наполнителя использовались древесная мука лиственной породы с размером частиц 0,18 мм, шелуха подсолнечника и риса со средним размером частиц от 0,1 до 1 мм (табл. 1).

Основными компонентами растительных наполнителей являются целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза, а также неструктурные компоненты – кремнезем и вода [29]. Эти компоненты по-своему воздействуют на переработку и свойства конечного композитного продукта.

Таблица 1. Вид использованных растительных наполнителей и ее химический состав.

Вид растительного наполнителя	Химический состав наполнителей			
	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Кремнезем, %
Древесная мука	43	20	26	< 1
Рисовая шелуха	31	26	17	19
Шелуха подсолнечника	36	26	25	< 1

Целлюлоза – структурный компонент растительных наполнителей, ее количество коррелирует с показателем прочности при растяжении, ударной вязкости и твердости [30]. Термическая деструкция целлюлозы происходит при 200°C, что является приемлемым при температуре смешения полимерного композиционного материала (180°C) [31]. Как видно из таблицы 1, древесная мука имеет наибольшее количество целлюлозы.

Такое соотношение химического состава наполнителя позволяет эффективнее взаимодействовать с полимерным связующим. Однако целлюлоза имеет большее влагопоглощение по сравнению с другими структурными компонентами. При недостаточ-

ном удалении влаги из целлюлозного волокна при высокотемпературном смешении вода ведет себя как вспенивающий агент, препятствуя образованию водородных связей между ОН-группами молекул целлюлозы [32]. Таким образом, связь между молекулами целлюлозы ослабевает вплоть до полного расщепления микрофибрил (длинных тонких молекул целлюлозы, переплетенных между собой) на отдельные линейные молекулы [33]. В результате получается пористый материал с пониженной адгезией между полимерной матрицей и растительным наполнителем с невысокими прочностными показателями.

Лигнин – это сложное полимерное соединение, содержащее полярные группы (-ОН). Деструкция лигнина при 180°C приводит к выделению углекислого газа в процессе смешения, при этом уменьшается плотность и прочность композита [34]. Введение в состав макромолекул неполярного полипропилена полярных групп лигнина резко увеличивает вязкость, сильно снижая пластичность и текучесть, так как при этом нарушается регулярность строения полимерной цепи [35].

Гемицеллюлоза, как и лигнин, деструктирует при температуре 160–180°C. При переработке композиций образует уксусную кислоту, негативно влияющую на смешение [36, 37].

Кремнезем в растительной клетке образует гидрофильные силикатно-галактозные комплексы, препятствующие прониканию влаги. Композиционные материалы из рисовой шелухи, имеющие до 19% кремнезема в своей структуре (табл. 1), обладают меньшим влагопоглощением по сравнению с древесной мукой и шелухой подсолнечника, имеющими менее 1% кремнезема в своем составе [38]. Также это связано с отличием химического строения лигнина риса от лигнина древесины и подсолнуха [1, 39].

Процесс получения полимерных композитов проводился в несколько этапов.

На первом этапе проводилась биохимическая модификация растительных наполнителей (табл. 1) с применением комплексного ферментного препарата Allzyme Vegpro в дозировках 0,1 и 0,5% мас, представляющего собой комплекс амилолитических, целлюлозолитических и протеолитических ферментов, и добавлением воды в условиях высокосдвиговой деформации. Главными критериями при оценке оптимальности режима модификации являлись время смешения, отношение объема воды к массе растительного наполнителя при модификации и температура, которая не должна превышать 70°C, так как при температуре выше 70°C происходит деструкция ферментного препарата [40, 41].

Второй этап работы заключался в получении композиционных материалов из модифицированного наполнителя и полимерной матрицы. На смешительном оборудовании были получены композиционные материалы на основе полипропилена экструзионной марки PP 4215M производства ПАО «СИБУР холдинг» и модифицированных растительных наполнителей. Температура смешения составляла 180°C, продолжительность смешения 11 минут.

Образцы для испытаний готовились на инжекционно-литьевой машине KraussMaffei ClassiX CX 50-180 (Германия). Давление впрыска составляло 110 МПа, температура по зонам – $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 195^\circ\text{C}$, $T_3 = 205^\circ\text{C}$, $T_4 = 210^\circ\text{C}$.

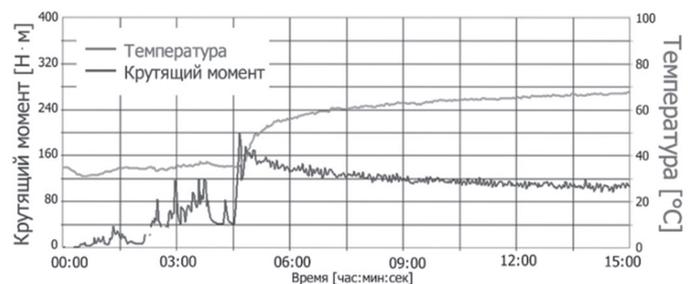
Механические испытания на определение деформационно-прочностных характеристик выполнялись на испытательной машине Zwick Line Z2.5 TN (Германия) согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости деформации 5 мм/мин. Определение ударной вязкости по Шарпи проводилось на копке Gotech Testing Machine GT-7045-MDL (Тайвань) с энергией маятника 5,5 Дж, скоростью движения в момент удара 3,46 м/с, температурой $23 \pm 2^\circ\text{C}$, согласно ГОСТ 19109-2017. Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось с использованием твердомера Hildebrand OS-2 (Германия) согласно ГОСТ 24621-2015. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на установке ИИРТ-5 при 190°C и весе груза 5 кг согласно ГОСТ 11645-73. Для определения плотности образцов использовали автоматический плотномер Н-200L (Германия) с гидростатическим принципом измерения по ГОСТ 15139-69.

В работе была проведена оценка водопоглощения в течение 14 суток по ГОСТ 19592-80, а также после выдержки в кипящей воде в течение 2 часов по ГОСТ 9590-76.

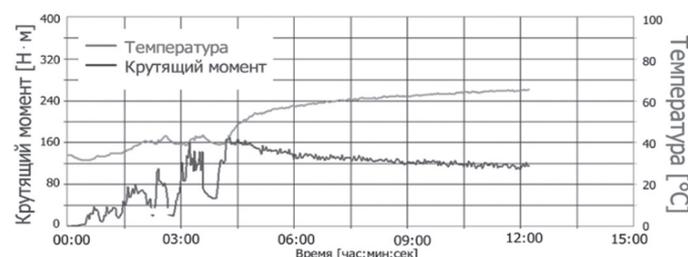
Результаты и обсуждение

Для выбора оптимальных технологических параметров деформационного смешения ферментного препарата и растительных наполнителей анализировались кинетические кривые процесса смешения.

При биохимической модификации древесной муки по кинетическим кривым (рис. 1) было выявлено, что оптимальное время модификации древесной муки составляет 10 минут при отношении объема воды к массе древесной муки 1:2.



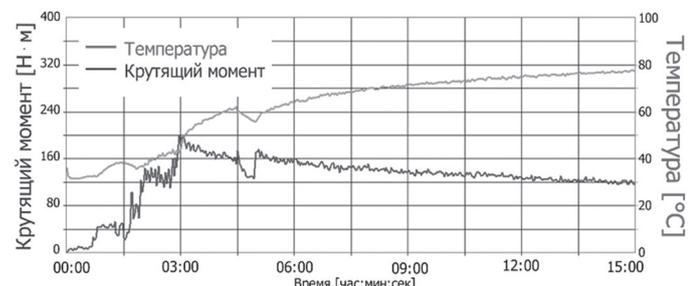
а) 0,1 % модификатора



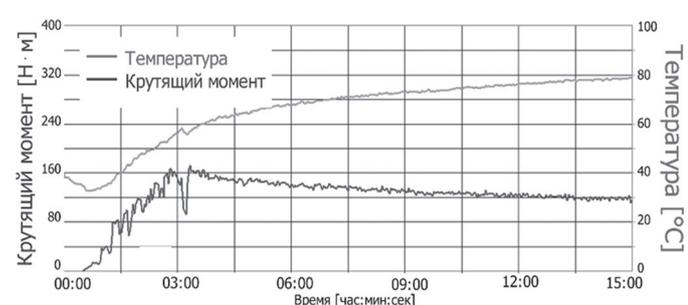
б) 0,5 % модификатора

Рис. 1. Кинетические кривые процесса биохимической модификации древесной муки.

При смешении подсолнечной шелухи с модификатором (рис. 2) оптимальное время для модификации подсолнечной шелухи составляет 7 минут при отношении объема воды к массе подсолнечной шелухи 3:5.



а) 0,1 % модификатора

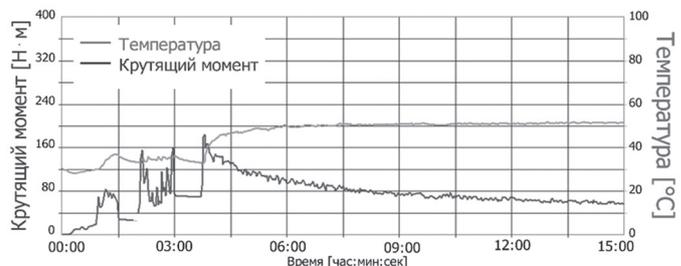


б) 0,5 % модификатора

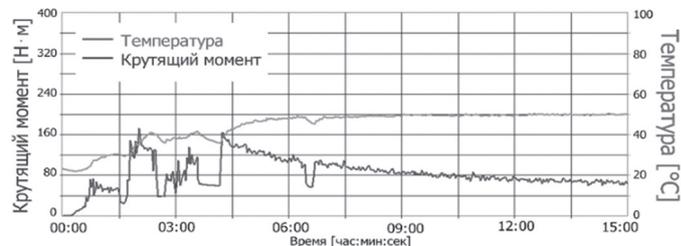
Рис. 2. Кинетические кривые процесса биохимической модификации подсолнечной шелухи.

При смешении модификатора и рисовой шелухи (рис. 3) оптимальное время для модификации рисовой шелухи составляет 15 минут при отношении объема воды к массе рисовой шелухи 1:2.

Также установлено, что крутящий момент (сопротивление сдвигу) при 0,1% модификатора возрастает до 200 Н·м, а при 0,5% – до 165 Н·м (на 15% меньше), чем у всех образцов, что говорит о более высокой пластифицирующей способности модификатора.



а) 0,1% модификатора



б) 0,5% модификатора

Рис. 3. Кинетические кривые процесса биохимической модификации рисовой шелухи.

Основываясь на данных, полученных в ходе научно-технического и патентного обзора, дозировка наполнителя в композициях была фиксированной и составляла 50% мас. (табл. 2), так как эта дозировка является предпочтительной с практической точки зрения для производителей [42–44]. Для оценки влияния введения модифицированных растительных наполнителей в состав композиционного материала на основе полипропилена исследовались физико-механические свойства композиций с содержанием 0,5% мас. модификатора.

Таблица 2. Рецитура композиций.

Вид наполнителя	Название и содержание компонентов, % мас.			
	Полипропилен 4215M	Антиоксидант Ирганокс 1010	Растительный наполнитель	Модификатор
Древесная мука	49,9	0,1	49,5	0,5
	49,9	0,1	50,00	–
Рисовая шелуха	49,9	0,1	49,5	0,5
	49,9	0,1	50,00	–
Шелуха подсолнечника	49,9	0,1	49,5	0,5
	49,9	0,1	50,00	–

Характеристики композиционных материалов на основе полипропилена и растительного наполнителя представлены в таблице 3. Из данных таблицы 3 видно, что композиции с использованием биохимического модифицированного растительного наполнителя имеют улучшенные физико-механические и эксплуатационные характеристики, что связано с селективным удалением полярных лигниновых и гемицеллюлозных компонентов из волокон, снижающим полярность волокон и улучшающим взаимодействие с полипропиленовой матрицей. При этом происходит уменьшение ПТР композиции за счет повышения вязкости.

Заключение

Проведенные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры смешения в условиях высокосдвиговой деформации комплекса ферментных препаратов и растительных наполнителей. Было выявлено, что оптимальное время модификации древесной муки 10 минут при отношении объема воды к массе 1:2, для подсолнечной шелухи – 7 минут при отношении объема воды к массе 3:5, для модификации рисовой шелухи – 15 минут при отношении объема воды к массе 1:2. Оптимальным содержанием модификатора в композициях явилась дозировка 0,5 мас.%

Установлено, что механо-биохимическая модификация растительного наполнителя позволяет улучшить физико-механические и эксплуатационные свойства композиций на основе полипропилена.

Таблица 3. Характеристика композиционного материала на основе полиолефинов и растительных наполнителей.

Показатель, ед. изм.		Вид растительного наполнителя	Значения	
			Контроль	Контроль + модификатор
Прочность при растяжении, МПа		ДМ	28,48	31,91
		ШП	19,4	21,48
		РШ	18,9	21
Модуль упругости при изгибе, МПа		ДМ	4378	4791
		ШП	3101	3460
		РШ	2869	2842
Показатель текучести расплава, гр /10 мин		ДМ	4,61	1,35
		ШП	6,2	3,5
		РШ	2,5	2,5
Ударная вязкость	+ 23°C	ДМ	7,6	8,7
		ШП	8,5	8,8
		РШ	8,6	9,5
	- 40°C	ДМ	6,3	7,7
		ШП	7,5	7,2
		РШ	6	7,2
Плотность, г/см ³		ДМ	1	1
		ШП	1	1
		РШ	1	1
Твердость по Шор Д, усл. ед.		ДМ	71,2	72
		ШП	66,2	68
		РШ	71,6	72
Водопоглощение в течение 2 часов при 100°C, %		ДМ	1,3	0,9
		ШП	2,0	1,9
		РШ	1,1	1,0
Водопоглощение в течение 14 суток при 23°C, %		ДМ	3,5	2,6
		ШП	6	6
		РШ	2,5	1,8

Установлено, что оптимальным наполнителем для биохимической модификации является древесная мука благодаря высокому содержанию целлюлозы и незначительному содержанию примесей.

Литература

- Клѣсов А.А. Древесно-полимерные композиты / СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
- Fayzullin I.Z., Volfson S.I., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Nikiforov A.A. Influence of the type of wood flour and nanoadditives on the structure and mechanical properties of polypropylene-based wood-polymer composites //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1785. – №1. – С. 40–98.
- Shabarin A.A., Kuzmin A.M., Vodyakov V.N. Shabarin I.A. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и лузги семян подсолнечника //Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2021. – Т. 64. – №4. – С. 73–78.
- Евдокимова М.М. Оценка влияния пандемии covid-19 на строительную отрасль России //Индустриальное, инновационное и финансовое развитие России: факторы и тенденции. – 2021. – С. 49–51.
- Мехоношина М.С. Исследование динамики экологических индикаторов в крупных городах Российской Федерации // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 2021. – С. 53–57.
- Volfson S.I., Fayzullin I.Z., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Grachev A.N., Pushkin S.A. The physicomaterial and rheological characteristics of wood-polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №2. – С. 49–54.
- Шкуро А.Е., Чернышева А.В., Кривоногов П.С., Артемов А.В. Исследование возможности модификации древесно-полимерных композитов УФ-излучением //Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №5. – С. 84–87.
- Файзуллин И.З., Вольфсон С.И., Мусин И.Н., Гордеев А.С. Влияние нанонаполнителей на структуру древесно-полимерных композитов //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №11. – С. 79–81.
- Патент РФ №2018107436, 04.12.2018. Способ радиационно-химической модификации древесно-полимерных композитов // Патент России № 2 707 936. 02.12.2019 Бюл. №34. / Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Смолянский А.С.
- Fayzullin I.Z., Musin I.N., Volfson S.I., Nikiforov A.A. Glass-Filled Wood-Polymer Composites Based on Polypropylene //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 816. – С. 197–201.
- Мусин И.Н., Файзуллин И.З., Вольфсон С.И. Влияние добавок на свойства древесно-полимерных композитов //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №24.
- Биохимическая модификация растительного наполнителя и разработка полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированного наполнителя / Файзуллин И.З., Вольфсон С.И., Канарский А.В., Захаров И.В., Горбачев А.В. // Технология органических веществ : материалы 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1–13 февраля 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 225–226.
- Горбачев А.В., Файзуллин И.З. Исследование эксплуатационных свойств полимерных композиций с целлюлозным волокнистым наполнителем //Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2020. – С. 141–141.
- Fayzullin I.Z., Volfson S.I., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Nikiforov A.A. Influence of the type of wood flour and nanoadditives on the structure and mechanical properties of polypropylene-based wood-polymer composites //AIP conference proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1785. – №1. – С. 040098.
- Малеиновый ангидрид: по какой технологии производить? – Текст : электронный // ИХТЦ : [сайт]. — URL: https://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_1 (дата обращения: 30.06.2022).
- Малеиновый ангидрид. – Текст : электронный // Международные карты химической безопасности (ICSC) : [сайт]. — URL: https://www.ilo.org/dyn/-icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0799&p_version=2 (дата обращения: 30.06.2022).
- Лирова, Белла Ивановна. Учебно-методический комплекс дисциплины «Проблемы экологии производства и применения полимерных материалов» [Электронный ресурс] / Б.И. Лирова, А.И. Суворова; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ «Экология и природопользование» [и др.]. – Электрон. дан. (1,17 Мб). – Екатеринбург : [б. и.], 2007.

18. Ольхов А.А., Власов С.В., Заиков Г.Е. Экологические проблемы утилизации упаковок из полимерных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №4. – С. 34–43.
19. Bugg, T.D., Ahmad, M., Hardiman, E.M., Rahmanpour, R. Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi //Natural product reports. – 2011. – Т. 28. – №12. – С. 1883–1896.
20. Kabir M.M., Wang H., Lau K. T., Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview //Composites Part B: Engineering. – 2012. – Т. 43. – №7. – С. 2883–2892.
21. Cragg S.M., Beckham G.T., Bruce N.C., Bugg T.D., Distel D.L., Dupree P., Zimmer M. Lignocellulose degradation mechanisms across the Tree of Life //Current opinion in chemical biology. – 2015. – Т. 29. – С. 108–119.
22. Khoshnava S.M., Rostami R., Ismail M., Valipour A. The using fungi treatment as green and environmentally process for surface modification of natural fibres //Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Т. 554. – С. 116–122.
23. Huang Y., Zhu C., Yang J., Nie Y., Chen C., Sun D. Recent advances in bacterial cellulose //Cellulose. – 2014. – Т. 21. – №1. – С. 1–30.
24. Kalia S., Thakur K., Celli A., Kiechel M.A., Schauer C.L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Т. 1. – №3. – С. 97–112.
25. Lee K.Y., Bharadia P., Blaker J.J., Bismarck A. Short sisal fibre reinforced bacterial cellulose polylactide nanocomposites using hairy sisal fibres as reinforcement //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – Т. 43. – №11. – С. 2065–2074.
26. Karaduman Y., Gokcan D., Onal L. Effect of enzymatic pretreatment on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polyester composites //Journal of Composite Materials. – 2013. – Т. 47. – №10. – С. 1293–1302.
27. George M., Mussone P.G., Bressler D.C. Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes //Industrial Crops and Products. – 2014. – Т. 53. – С. 365–373.
28. Araujo R., Casal M., Cavaco-Paulo A. Application of enzymes for textile fibres processing //Biocatalysis and Biotransformation. – 2008. – Т. 26. – №5. – С. 332–349.
29. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – 1-е изд. – М.: Рипол Классик, 1962. – 714 с.
30. Chen R.S., Ahmad S., Gan S. Characterization of rice husk-incorporated recycled thermoplastic blend composites //BioResources. – 2016. – Т. 11. – №4. – С. 8470–8482.
31. Ингибиторы коррозии металлов. Под ред. Л.И. Антропова – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
32. Winandy J.E., Rowell R.M. The chemistry of solid wood //Advances in Chemistry Series. – 1984. – Т. 207.
33. Fabiyi J.S. Chemistry of wood plastic composite weathering: a Dissertation for the degree of Doctor of philosophy / in the College of Graduate Studies // James Sunday Fabiyi, University of Idaho, 2007. – 227 p.
34. Ипатов Е.В., Крутов С.М., Грибков И.В., Сазанов Ю.Н. Сольволиз технических лигнинов в водных и спиртовых растворах гидроксида натрия // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2015. №3 (345). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/solvolyz-tehnicheskikh-ligninov-v-vodnyh-i-spirtovyh-rastvorah-gidroksida-natriya> (дата обращения: 01.07.2022).
35. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука //Химия. – 1987. – Т. 3.
36. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Рипол Классик, 1984.
37. Целлюлозные и лигноцеллюлозные наполнители древесно-полимерных композитов. — Текст : электронный // ПластЭксперт : [сайт]. — URL: <https://e-plastic.ru/specialistam/pigmenti-additivi-dobavki/cellyuloznye-i-lignocellyuloznye-napolniteli-drevesno-polimernykh-kompozitov/> (дата обращения: 30.06.2022).
38. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. – Казань, 2011. – 20 с.
39. Кремний и защита растений от стресса: теория, практика, перспективы // ООО «АгроСил» URL: <https://agrosil.ru/> (дата обращения: 07.07.2022).
40. Шкуро А.Е. Наполнители аграрного происхождения для древеснополимерных композитов (обзор) /А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, П.С. Кривоногов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №21. – С. 160–163.
41. Мелешкина Е.П., Витол И.С., Кандроков Р.Х. Продукты переработки зерна тритикале как объект для ферментативной модификации //Хранение и переработка сельхозсырья. – 2016. – №. 9. – С. 14–18.
42. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного растительного сырья с помощью химической обработки //Химия растительного сырья. – 2009. – №2.
43. Сулейманова Д.Ф., Газизов М.А., Каримов И.Р., Гизатулина Л.И., Ахметова Д.А. Технология производства древесно-полимерного композита на основе термомодифицированной муки // Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины. – Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2020. – С. 197–201.
44. Liikanen M., Grönman K., Deviatkin I., Havukainen J., Hyvärinen M., Kärki T., Horttanainen M. Construction and demolition waste as a raw material for wood polymer composites – Assessment of environmental impacts //Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 225. – С. 716–727.
45. Keskisaari A., Butylina S., Kärki T. Use of construction and demolition wastes as mineral fillers in hybrid wood-polymer composites //Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133. – №19.