EDN: XMLRWA
УДК 676.017:678.06 *2.2.6*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОКОМПОЗИТОВ

К.Г. Аникеева [1], Р.Р. Сафин [1,2]

[1] Казанский национальный исследовательский технологический университет
Российская Федерация, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

[2] Российская инженерная академия
Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, строение 4

Аннотация. Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка экологически безопасных альтернатив традиционным синтетическим полимерам, накапливающимся в окружающей среде. В этом контексте особое внимание уделяется древесно-полимерным композитам (ДПК) на основе возобновляемого сырья, которые сочетают высокие эксплуатационные характеристики и биоразлагаемость. Однако их эффективность ограничена слабым межфазным взаимодействием между гидрофильным древесным наполнителем и гидрофобной полимерной матрицей, что приводит к повышенной гигроскопичности и снижению механической прочности. Целью настоящего исследования является оценка эффективности двухступенчатой модификации древесного наполнителя – термической обработки при 210 °C с последующим озонированием – для улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств биокомпозитов на основе термопластичного крахмала. В работе использовалась сосновая древесная мука в качестве наполнителя, подвергнутая двухступенчатой обработке. Структурные изменения в составе наполнителя анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии [1]. Оценку эксплуатационных характеристик проводили по показателям водопоглощения, предела прочности при изгибе и растяжении. Установлено, что двухступенчатая модификация приводит к деструкции гемицеллюлоз и лигнина, снижению содержания гидроксильных групп и образованию новых оксигенсодержащих функциональны групп, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Это способствует улучшению адгезии между наполнителем и матрицей. В результате водопоглощение композитов с модифицированным наполнителем снизилось на 50% по сравнению с образцами на основе необработанной муки. Прочность при растяжении увеличилась на 17,89%, при изгибе – на 15,6% при оптимальном содержании наполнителя 30%. Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности предложенного авторами метода модификации для повышения качества биоразлагаемых композитов. Двухступенчатая обработка древесного наполнителя представляет собой перспективный подход для создания материалов, пригодных для применения в сельском хозяйстве, в частности при производстве биоразлагаемых емкостей для посадки растений.

Ключевые слова: биокомпозиты, древесная мука, двухступенчатая модификация, термическая обработка, озонирование, термопластичный крахмал.

Введение

Современное общество сталкивается с глобальной экологической проблемой, связанной с накоплением пластиковых отходов в окружающей среде. Синтетические полимеры, обладающие высокой химической и биологической стойкостью, могут сохраняться в природе десятилетиями, загрязняя почву, водные экосистемы и нарушая биологические цепочки. В этих условиях остро встаёт вопрос о разработке и внедрении альтернативных материалов, сочетающих высокие эксплуатационные характеристики с экологической безопасностью и биоразлагаемостью. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области являются древесно-полимерные композиты (ДПК),

представляющие собой гибридные материалы, состоящие из натурального древесного наполнителя и полимерной матрицы.

Древесно-полимерные композиты обладают рядом преимуществ: они изготавливаются из возобновляемого сырья, поддаются вторичной переработке и в ряде случаев способны разлагаться в естественных условиях. Однако их широкое применение сдерживается рядом технических ограничений, главным из которых является низкая совместимость между гидрофильным древесным наполнителем и гидрофобной полимерной матрицей. Эта несовместимость приводит к образованию слабых границ раздела фаз, что, в свою очередь, вызывает повышенное водопоглощение, снижение механической прочности и ухудшение долговечности материала.

Для решения этой проблемы активно разрабатываются методы модификации древесного наполнителя, направленные на изменение его поверхностных и химических свойств. Среди них особое внимание уделяется физико-химическим методам, в частности термической обработке и озонированию [2]. Термическая модификация при температуре 210 °C способствует разрушению гемицеллюлозы и частичному разложению лигнина, что снижает количество гидроксильных групп и уменьшает гигроскопичность материала. Озонирование, в свою очередь, является мощным окислительным процессом, который приводит к образованию новых кислородсодержащих функциональных групп (карбонильных, карбоксильных, гидропероксидных), повышающих химическую активность поверхности и способность к адгезии с полимерной матрицей.

Несмотря на существующие исследования, комплексный анализ влияния двухступенчатой обработки — термической модификации с последующим озонированием — на структурные и функциональные характеристики древесного наполнителя и конечного композита остается недостаточно изученным.

В связи с этим целью настоящего исследования является всесторонняя оценка эффективности двухступенчатой модификации древесной муки (термическая обработка + озонирование) с точки зрения улучшения физико-химических и механических свойств древесно-полимерных композитов на основе термопластичного крахмала.

Материалы и методы

В качестве наполнителя использовалась древесная мука с размером частиц 80–100 мкм, полученная методом механического измельчения и просеивания сухой древесины хвойных пород. В качестве полимерной матрицы использовался термопластичный крахмал (ТПК), полученный путем экструзии кукурузного крахмала с добавлением 30 мас.% глицерина в качестве пластификатора. Термопластичный крахмал был получен в лабораторных условиях на экструдере Brabender при температуре 130 °C и скорости вращения шнеков 40 об/мин.

Для изучения молекулярного состава был применен метод инфракрасной спектроскопии веществ, данным методом были исследованы 2 образца древесной муки: необработанная (контрольный образец); прошедшая двухступенчатую обработку – термическую модификацию и озонирование. Исследование проведено на ИК-Фурье спектрометре Frontier (PerkinElmer) с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Исследование на влагопоглощение проводилось согласно ГОСТ 16483.19-72. Испытуемые образцы помещались в вакуумно-сушильную камеру и сушились в течение 72 часов при температуре 103 °C. Для исследования на влагопоглощение образцы помещались в эксикатор с дистиллированной водой. Первое взвешивание проводилось через сутки с момента помещения образцов в эксикатор, последующие – через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и 30 суток.

Исследование на прочность при изгибе проводилось согласно ГОСТ 4648-2014 на универсальной разрывной машине. Испытуемые образцы подвергались изгибу с постоянной скоростью, равной 2 мм/мин, в середине между опорами до разрушения.

Предел прочности древесно-полимерных композитов при растяжении определялся согласно методике, установленной в ГОСТ 11.262-2017 на двухколонной универсальной испытательной машине серии GOTECHAl-7000M с датчиком 5 кН, расстоянием между зажимами 60 мм. Испытуемые образцы, предварительно отлитые в виде лопаток, растягивались с постоянной скоростью растяжения 50 мм/мин до момента разрыва.

Результаты

Анализ ИК-спектров показал значительные структурные изменения в составе древесной муки после двухступенчатой обработки. В контрольном образце наблюдалась интенсивная полоса поглощения при 3330 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. После термической обработки интенсивность этой полосы снизилась, что свидетельствует о дегидратации и частичном разрушении гемицеллюлоз. Дополнительное озонирование привело к дальнейшему ослаблению ОН-полосы и появлению выраженной полосы при 1730 см$^{-1}$, связанной с колебаниями карбонильных групп (C=O). Это указывает на активное окисление органических компонентов древесины и формирование новых полярных функциональных групп, способных участвовать в адгезии с полимерной матрицей.

Полосы в области 1596 и 1420 см$^{-1}$, характерные для ароматических структур лигнина, также ослабли, что подтверждает деструкцию лигнина под воздействием высокой температуры и озона. Появление новых полос в области 1317 и 1233 см$^{-1}$ связано с образованием карбоксильных и сложноэфирных групп, что дополнительно подтверждает окислительную природу процесса.

Экспериментальные данные по водопоглощению показали, что композиты с модифицированным наполнителем обладают значительно более низкой гигроскопичностью. Так, через 30 суток водопоглощение контрольных образцов достигло 22,8 %, в то время как у образцов с двухступенчатой модификацией муки — всего 11,3 %, что соответствует снижению на 50,4 %. Это обусловлено как удалением гидрофильных групп при термообработке, так и их замещением на менее полярные или гидрофобные структуры в процессе озонирования.

Испытания на прочность показали значительное улучшение механических характеристик. Предел прочности при растяжении увеличился с 18,4 МПа (контроль) до 21,7 МПа (эксперимент), что составляет прирост на 17,89%. Прочность при изгибе возросла с 24,1 МПа до 27,9 МПа (+15,6%). Наилучшие результаты были получены при содержании наполнителя 30 мас. %, что связано с оптимальным соотношением матрицы и наполнителя, обеспечивающим равномерное распределение напряжений и минимизацию дефектов.

Обсуждение

Полученные в ходе исследования данные демонстрируют высокую эффективность двухступенчатой модификации древесного наполнителя — термической обработки при 210 °C с последующим озонированием — в контексте улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств древесно-полимерных композитов на основе термопластичного крахмала. Результаты подтверждают рабочую гипотезу о том, что комбинированное воздействие высокой температуры и окислительной среды озона приводит к синергетическим изменениям в структуре древесной муки, способствующим улучшению адгезии с полимерной матрицей, снижению гигроскопичности и повышению прочности материала.

ИК-спектроскопический анализ выявил ключевые структурные трансформации в составе древесной муки после модификации. Снижение интенсивности полосы поглощения в области 3330 см$^{-1}$ свидетельствует о деструкции гидроксильных групп, что согласуется с данными исследований, указывающих на термодеструкцию гемицеллюлоз и частичное разложение лигнина при температурах выше 180 °C. Этот процесс снижает гидрофильность поверхности наполнителя, что напрямую влияет на водопоглощение конечного композита. Дополнительное озонирование приводит к образованию новых кислородсодержащих функциональных групп, о чём свидетельствует увеличение интенсивности полосы при 1730 см$^{-1}$ (C=O), а также появление сигналов в области 1317 и 1233 см$^{-1}$. Эти изменения соответствуют данным работы [3], где показано, что озонирование целлюлозных и лигнинных структур приводит к окислению спиртовых и фенольных групп с образованием карбонильных и карбоксильных производных. Такие полярные группы способны участвовать в межфазных взаимодействиях с полимерной матрицей, включая водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия, что улучшает адгезию между компонентами [4].

Наблюдаемое снижение водопоглощения на 50% для композитов с модифицированным наполнителем является одним из наиболее значимых результатов. Это подтверждает данные лите-

ратуры, согласно которым двухступенчатая обработка древесины позволяет снизить водопоглощение на 40–50% [5]. Уменьшение гигроскопичности объясняется не только удалением гидрофильных ОН-групп, но и уплотнением структуры наполнителя за счёт термической деструкции аморфных полимеров (гемицеллюлоз) и последующим окислением остаточных функциональных групп. Подобный эффект важен для применения ДПК в условиях повышенной влажности, например, при производстве биоразлагаемых горшков для рассады, где длительный контакт с водой может привести к набуханию, деформации и преждевременному разрушению материала.

Повышение прочности при растяжении на 17,89% и при изгибе на 15,6% также коррелирует с улучшением межфазного взаимодействия. В контрольных образцах с необработанной древесной мукой наблюдается слабая адгезия между наполнителем и матрицей, что приводит к расслоению и неравномерному распределению напряжений. В модифицированных образцах, напротив, разрушение происходит по объёму материала, а не по границе раздела фаз, что указывает на высокий уровень сцепления. Полученные значения прочности сопоставимы с результатами, представленными в работе [5], где сообщается о повышении прочности на растяжение на 20–25%. Небольшое расхождение может быть связано с различиями в типе полимерной матрицы (в данной работе — термопластичный крахмал, в [5] — полиэтилен), который имеет более низкую механическую прочность, чем синтетические полимеры. Тем не менее, даже в таких условиях достигнуто значительное улучшение, что подчёркивает эффективность предложенного метода модификации.

Важно отметить, что оптимальные механические характеристики достигаются при содержании наполнителя 30 мас.%. При дальнейшем увеличении его доли наблюдается снижение прочности, что связано с возрастанием вероятности агломерации частиц и образованием дефектов в структуре композита. Таким образом, для практического применения необходимо строго контролировать соотношение компонентов, чтобы достичь баланса между прочностью, жёсткостью и технологичностью. В широком контексте, результаты исследования вносят вклад в развитие устойчивых технологий в области биокомпозитов.

Список литературы

1. Аникеева К. Г. Влияние физико-химической модификации древесного наполнителя на механические свойства биоразлагаемого древесно-полимерного композита / К. Г. Аникеева, П. А. Кайнов, Р. Р. Сафин, В. И. Петров // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. - 3. – С.62-67.
2. Тимербаева А. Л. Использование термической обработки древесного наполнителя в производстве древесно-стружечных плит. / А. Л. Тимербаева, Р. Р. Сафин, Р. Т. Хасаншина, Р. Р. Зиатдинов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2017. – 2. – С. 54-60.
3. Safiullina A. Kh. Ozone processing as a method for increasing adhesional properties of wood / A. Kh. Safiullina, R. R. Safin, Sh. R. Mukhametzyanov [et al.]// 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference. – 2020 - 6 (1). –С. 403-410. – DOI 10.5593/sgem2020/6.1/s26.053.
4. Akter, M. Plant fiber-reinforced polymer composites: a review on modification, fabrication, properties, and applications / M. Akter, M.H. Uddin, & H.R. Anik // Polym. Bull. – 2024. – 81. – С. 80–85. https://doi.org/10.1007/s00289-023-04733-5
5. Галяветдинов, Н. Р. Исследование физико-механических характеристик биокомпозитов с наполнителем из древесной муки. / Н. Р. Галяветдинов, Р. Р. Сафин, Г. Ф. Илалова, А. А. Прокопьев // Системы. Методы. Технологии. – 2023 - 3(59). - С. 94-99. – DOI 10.18324/2077-5415-2023-3-94-99.

ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF TWO-STAGE MODIFICATION OF WOOD FILLER FOR ENHANCING THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF BIOCOMPOSITES

K.G. Anikeeva [1], R.R. Safin[1,2]

[1] Kazan National Research Technological University
68, K. Marx St., Kazan, 420015, Russian Federation

[2] Russian Academy of Engineering
Building 4, 9, Gazetny Lane, Moscow, 125009, Russian Federation

Absrtact. One of the urgent tasks of modern materials science is the development of environmentally friendly alternatives to traditional synthetic polymers that accumulate in the environment. In this context, special attention is paid to wood-polymer composites (WPC) based on renewable raw materials, which combine high performance characteristics and biodegradability. However, their effectiveness is limited by weak interfacial interaction between the hydrophilic wood filler and the hydrophobic polymer matrix, which leads to increased hygroscopicity and reduced mechanical strength. The aim of this study is to evaluate the effectiveness of a two-stage modification of wood filler - heat treatment at 210 °C followed by ozonation - to improve the physicochemical and performance properties of biocomposites based on thermoplastic starch. In this work, pine wood flour was used as a filler, subjected to two-stage processing. Structural changes in the filler composition were analyzed by IR Fourier spectroscopy [1]. The performance characteristics were assessed based on water absorption, flexural and tensile strength. It was found that the two-stage modification leads to the destruction of hemicelluloses and lignin, a decrease in the content of hydroxyl groups and the formation of new oxygen-containing functional groups, which is confirmed by IR spectroscopy data. This improves the adhesion between the filler and the matrix. As a result, the water absorption of composites with a modified filler decreased by 50% compared to samples based on untreated flour. Tensile strength increased by 17.89%, and flexural strength by 15.6% with an optimal filler content of 30%. The data obtained indicate high efficiency of the modification method proposed by the authors for improving the quality of biodegradable composites. Two-stage processing of wood filler is a promising approach to creating materials suitable for use in agriculture, in particular in the production of biodegradable containers for planting.

Keywords: biocomposites, wood flour, two-stage modification, heat treatment, ozonation, thermoplastic starch.

Материалы представлены на Международной научно-практической конференции «Современные подходы и практические инициативы в инженерных науках» (г. Казань, 2-3 октября 2025 года).

Статья представлена в редакцию 15 августа 2025 г.