

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678

DOI 10.55421/1998-7072\_2023\_26\_10\_57

**Х. С. Абзальдинов, А. Ф. Яруллин, Н. Е. Темникова, С. А. Ефремов,  
С. В. Нечипуренко, А. В. Касперович, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов**

### СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ МОДИФИКАЦИИ

#### ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР)

*Ключевые слова: полимерный композиционный материал, эпоксидные олигомеры, полиолефины, модификация, наполнитель, растительное сырье, физико-механические свойства, теплостойкость.*

*В обзоре представлены новейшие исследования в области разработки композиционных материалов на основе полимеров и наполнителей, полученных из растительного сырья. Анализ литературных данных показал, что в качестве полимерных матриц наиболее перспективно использовать эпоксидные олигомеры и полиолефины. Композиты на основе эпоксидных смол модифицируются огромным количеством различных наполнителей растительного происхождения, которые, однако, можно разделить на три группы: волокна или их отходы; смесь волокон и отходов сельскохозяйственной деятельности; смесь порошкообразных продуктов растениеводства и отходов сельскохозяйственной деятельности. Использование растительных наполнителей в эпоксидных олигомерах позволяет не только решать проблему утилизации отходов и удешевления полимерных композиционных материалов, но и модифицировать комплекс их свойств. Так, в большинстве проанализированных работ, показано существенное увеличение физико-механических показателей, в том числе, прочности при растяжении, модуля упругости, твердости и ударной вязкости. Модификация полиолефинов (полипропилена, полиэтилена высокого и низкого давления) наполнителями из растительного сырья во многих случаях приводит к улучшению их деформационно-прочностных свойств. Влияние на другие показатели, такие как термостабильность, представляется неоднозначным, так как в ряде работ стойкость к повышенным температурам возрастает, а в некоторых исследованиях показано снижение температуры деструкции. Существенно меньший интерес исследователей привлекают полимерные матрицы на основе эластомеров, полимеров природного происхождения и полиэфиров. Однако, их модификация наполнителями растительного происхождения приводит к получению материалов с хорошими эксплуатационными характеристиками и имеет перспективы развития в будущем.*

**Kh. S. Abzalidinov, A. F. Yarullin, N. E. Temnikova, S. A. Efremov,  
S. V. Nechipurenko, A. V. Kasperovich, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

#### CURRENT TRENDS IN THE FIELD OF MODIFICATION POLYMERS WITH FILLERS BASED ON PLANT RAW MATERIALS (REVIEW)

*Keywords: polymer composite material, epoxy oligomers, polyolefins, modification, filler, plant raw materials, physical and mechanical properties, heat resistance.*

*The review presents the latest research in the development of composite materials based on polymers and fillers derived from plant raw materials. Analysis of literature data has shown that it is most promising to use epoxy oligomers and polyolefins as polymer matrices. Composites based on epoxy resins are modified by a huge number of different fillers of plant origin, which, however, can be divided into three groups: fibers or their waste; a mixture of fibers and agricultural waste; a mixture of powdered crop products and agricultural waste. The use of plant fillers in epoxy oligomers allows not only to solve the problem of waste disposal and reduce the cost of polymer composite materials, but also to modify the complex of their properties. Thus, in most of the analyzed works, a significant increase in physical and mechanical parameters was shown, including tensile strength, elastic modulus, hardness and impact strength. Modification of polyolefins (polypropylene, high- and low-density polyethylene) with fillers from plant materials in many cases leads to an improvement in their deformation-strength properties. The effect on other parameters such as thermostability seems to be ambiguous, as some works show increase of the resistance to elevated temperatures and some studies show a decrease in the degradation temperature. Polymer matrices based on elastomers, polymers of natural origin and polyesters attract much less interest of researchers. However, their modification with fillers of plant origin leads to obtaining materials with good performance characteristics and has prospects for development in the future.*

#### Введение

В настоящее время внимание исследователей привлечено к теме производства возобновляемых композитов, полностью или частично основанных на биотехнологиях [1-3]. Биокompозит представляет собой полимерную матрицу с натуральными волокнами и армирующими биочастицами. Полимерные композиты, армированные

синтетическими волокнами, в последнее время широко используются в различных отраслях промышленности благодаря их ценному комплексу свойств. Тем не менее, у них есть такие недостатки, как высокая стоимость исходного материала, повышенное энергопотребление при производстве, низкая биоразлагаемость и отрицательное воздействие на окружающую среду. Натуральные волокна считаются лучшей заменой синтетическим

волокон, так как композиты на их основе дешевле и более экологичны [4, 5]. Прогнозируется, что к 2024 году рынок композитов, армированных натуральными волокнами, достигнет 10,89 миллиардов долларов. Полимеры, армированные природными волокнами, успешно применяются в автомобильной промышленности, самолетостроении, гражданском строительстве, электронной и других индустриальных отраслях благодаря их низкой стоимости, высокой жесткости, прочности, биоразлагаемости и низкой плотности [6-9]. В качестве примеров изделий из композитов, наполненных растительным сырьем, можно привести многофункциональные панели, балки, кровлю, резервуары для хранения и детали пешеходных переходов. Полимерными матрицами, используемыми для разработки биокompозитов, являются, как термопластичные материалы, так и реактопласты, среди которых наибольшее распространение получили эпоксидные и полиэфирные смолы, а также полиолефины [10-13]. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы обладают хорошими физико-механическими свойствами, высокой адгезией, термостойкостью и устойчивостью к растворителям при более низкой себестоимости, что открывает перспективы для их широкого применения в несущих конструкциях.

Огромный интерес к вышеуказанным материалам создает необходимость для всестороннего анализа и обобщения проведенных исследований. К наиболее фундаментальным работам в этой области стоит отнести обзорную статью научной группы под руководством академика А.А. Берлина [14], а также ряд зарубежных публикаций [1, 15], в которых приводится обширная информация как по применяемым для создания биокompозитов полимерным матрицам, так и армирующим наполнителям на основе растительного сырья. Однако постоянно возрастающая потребность за последние несколько лет в утилизации отходов растительного происхождения и разработке экологически безопасных полимерных композиционных материалов существенно активизировала усилия исследователей в данной области, а дальнейший анализ и систематизация результатов их научной деятельности продолжает оставаться актуальной задачей.

### **Эпоксидные олигомеры и композиции на их основе, модифицированные наполнителями на основе растительного сырья**

Среди огромного многообразия полимерных матриц, используемых для разработки полимерных биокompозитов, особое внимание уделяется эпоксидным олигомерам и композициям на их основе.

В работе [16] обработанный щелочью композиционный материал на основе эпоксидного олигомера, наполненного джутом, подвергался трибологическим испытаниям для оценки его эксплуатационных свойств. Эксперименты проводились на основе полного факторного

планирования при различном содержании наполнителя, расстояниях скольжения (1000, 2000 и 3000 м) и нагрузках (5, 10 и 15 Н). Также оценивали физико-механические характеристики композитов, такие как твердость и прочность при растяжении. Наиболее высокими показателями износостойкости и прочности обладали композиции с содержанием джутового наполнителя 2,5 и 5,0 %. При массовой концентрации джута свыше 12,5 % происходило расслоение композиционного материала. Закономерности, обнаруженные в исследовании, подтверждаются моделью искусственной нейронной сети с одним скрытым слоем, погрешность которой составляет  $\pm 2$  % по сравнению с моделью линейной регрессии для различных трибологических свойств.

В работе [17] показано, что волокна композиции на основе цируса четырехугольного (ВЦЧ) и эпоксидного олигомера, обладают повышенными физико-механическими свойствами. Присутствие в композиции нанокремнезема еще больше улучшило свойства на растяжение и изгиб, при этом максимальная прочность при растяжении составила 118 МПа, а прочность на изгиб - 133 МПа при концентрации нанокремнезема 2 мас. %. Максимальная ударная вязкость достигается при содержании нанокремнезема 1,5 мас. %, а твердость постепенно возрастает с увеличением содержания нанодобавки, достигая максимального значения при 2 мас. %. Начало температуры деструкции зафиксировано при 320 °С, при 19 ° был идентифицирован аморфный пик. Скорость водопоглощения менялась в зависимости от содержания наполнителя. Акустические свойства и коэффициент звукопоглощения нанокompозита, содержащего 2 мас. % SiO<sub>2</sub>, улучшены по сравнению с немодифицированным композитом в диапазоне низких и высоких частот. Механизм разрушения анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Целью работы [18] являлось исследование влияния высоких концентраций наполнителя на основе наночастиц SiO<sub>2</sub> на физико-механические свойства эпоксидно-гибридных композитов из волокон листьев ананаса (ЭКВЛА). Для достижения вышеупомянутых целей получены смеси с использованием 25 % ЭКВЛА и различных концентраций (3, 6 и 9 мас. %) наночастиц SiO<sub>2</sub>. Оценены прочность при растяжении, изгибе, ударная вязкость, твердость по Шору D. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использована для изучения морфологии материалов, а метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) - для обнаружения органических веществ в армированных волокном композиционных материалах. Результаты показали, что добавление 25 % волокон ЭКВЛА и 6 % наночастиц SiO<sub>2</sub> (D-типа) к эпоксидному олигомеру улучшило термические и физико-механические свойства композитов. Высокие значения прочности наблюдались даже при повышенном содержании наполнителя SiO<sub>2</sub> (тип E). Кроме того, изучены параметры водопоглощения образцов и результаты показали, что добавление армирующих наполнителей значительно их

увеличивает. Начальная температура деструкции композитов с SiO<sub>2</sub> практически одинакова и составляет около 400 °С, что, согласно результатам термографии, значительно превышает аналогичный показатель для ЭКВЛА (300 °С). Разработанные биокомпозиты продемонстрировали возможность применения в строительстве, упаковке, мебели, автомобилях и биотехнологиях.

В статье [19] рассмотрены физические, физико-механические и трибологические свойства полимерного композита, армированного кокосовым наполнителем. Исследования проводились с различным содержанием (2,5, 5, 7,5, 10 и 12,5 мас. %) добавки. Кроме того, предложена новая методика для определения оптимального состояния армирования кокосового волокна в эпоксидной смоле в виде нечеткого подхода Швейцера-Склара Tomada de Decisão Interativa e Multicritério (TODIM). Предлагаемая концепция надежна, поскольку она устраняет предвзятые оценки экспертов и должным образом учитывает их склонность к риску. Оптимальное состояние армирования рассчитано с учетом трибологических и физико-механических свойств разработанных композитов. В процессе исследования установлено, что полимерный композит, изготовленный с использованием 5 мас. % кокосового наполнителя, дает наиболее благоприятные результаты по комплексу механических и трибологических свойств.

В работе [20] исследовано влияние наночастиц графита на термические, физико-механические, физические и усталостные свойства плетеных композиций из бамбукового волокна. Наночастицы графита в различных массовых долях внедряли в эпоксидную матрицу для получения гибридных композитов, содержащих три слоя бамбукового волокна/графита, методом ручной укладки. Для определения наличия синергетического эффекта подготовленные образцы характеризовали по комплексу вышеуказанных свойств. Результаты исследования показали, что свойства гибридных композитов улучшаются при вторичном армировании. Например, добавление наночастиц графита улучшило прочность при растяжении, изгибе и ударную вязкость до 33, 27 и 172 % соответственно. Кроме того, термогравиметрический (ТГА), динамический механический (ДМА) и термомеханический (ТМА) анализы показали, что термические свойства полученных композитов улучшаются при введении наполнителя. Исследования краевого угла смачивания водой показывают, что значения увеличиваются с 54 до 75° с увеличением содержания частиц графита. Наконец, анализ усталостных свойств демонстрирует долговременную стабильность композитов при циклическом нагружении.

Целью работы [21] являлось создание гибридных композитов, армированных джутовыми, бамбуковыми и кокосовыми волокнами, с анализом их физико-механических, термических и морфологических свойств. Испытания на прочность показали, что композит JC8 (21 % джута, 1,5 % кокосового волокна, 7,5 % бамбука)

продемонстрировал максимальную прочность при растяжении и изгибе (129 и 98 МПа соответственно) из-за более высокого содержания целлюлозных компонентов в джутовых и бамбуковых волокнах, что привело к более высокой степени полимеризации при взаимодействии целлюлозы с эпоксидной матрицей, а также способности сопротивляться растяжению и изгибу. Комбинированный эффект жесткости гибридных волокон и сильной межфазной адгезии также стал причиной максимальной прочности на изгиб. Термическая стабильность всех композитов осталась одинаковой, а значительная потеря массы наблюдалась в диапазоне температур от 200 до 500 °С. В целом, гибридный композит JC8 продемонстрировал максимальную прочность при растяжении, изгибе, термическую стабильность и лучшую морфологию поверхности, чем другие композиты.

В исследовании [22] получен биокомпозит с наполнителями на основе отходов волокна финиковой пальмы (ФП) и яичной скорлупы (ЯС). Рассмотрено влияние частиц ЯС на физико-механические свойства и морфологию композитов ФП-биоэпоксидная смола. Биокомпозиты были изготовлены горячим прессованием в закрытой форме при содержании волокна ФП 40 мас. % и концентрации наполнителя ЯС 5, 10, 15 и 20 мас. %. Контрольным образцом являлся композит ФП-биоэпоксидная смола без наполнителя ЯС. Результаты испытания физико-механических свойств показали, что 15 мас. % наполнителя ЯС улучшают прочность при растяжении и изгибе. Максимальные значения ударной вязкости наблюдались при 5 мас. % наполнителя. Концентрация ЯС выше 15 мас. % в композите ФП-биоэпоксидная смола не приводит к существенному улучшению свойств. Кроме того, СЭМ выявила микротрещины в матрице эпоксидной смолы. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что частицы ЯС можно использовать в качестве потенциального источника “зеленого” сырья для упрочнения полимерных композитов.

Исследовано влияние маэрогеля (МГ) на свойства материалов эпоксидных композитов, армированных льняным волокном [23]. Композиты были изготовлены методом горячего прессования. МГ представляет собой разновидность кремнеземного аэрогеля, полученного из золы рисовой шелухи. Исследовано влияние различных концентраций МГ на термические и физико-механические свойства льно-эпоксидных композитов.

В работе [24] для армирования эпоксидной матрицы BioRoxu использованы наполнители из отходов куриного пера и широко доступные волокна коры лигноцеллюлозы Ceiba Pentandra. Оценены физико-механические (прочность при растяжении, изгибе, ударная вязкость, твердость), термические, морфологические характеристики и размерная стабильность материалов. Гибридные биоэпоксидные композиты с наполнителем из волокон коры, армированные углеродной тканью, демонстрируют лучшие механические характеристики по сравнению с биоэпоксидными

гибридными композитами, армированными углеродными тканями Ceiba Pentandra и волокнами куриного пера. Электронные микрофотографии продемонстрировали, что композиты обладают хорошей адгезией на границе раздела армирующего материала и матричной системы. Термогравиметрические исследования показали, что композиты имеют несколько стадий деструкции, однако стабильны до 300 °С. Термомеханический анализ показал хорошую стабильность размеров композитов. Оба композита имеют лучшие термические и физико-механические характеристики по сравнению с немодифицированными биоэпоксидными или эпоксидными терморезистивными материалами.

В статье [25] рассматривается использование отходов кукурузных початков для разработки биокомпозитов. Получены образцы с различными размерами частиц кукурузного початка (425-500 мкм – CCF-1, 325-400 мкм – CCF-2, 225-300 мкм – CCF-3, 125-200 мкм – CCF-4 и 25-100 мкм – CCF-5) и эпоксидной матрицей, охарактеризованы их физико-механические, термические и трибологические свойства. Результаты показали, что характеристики разработанных биокомпозитов увеличиваются при уменьшении размеров частиц. Бионаполнители CCF-5 продемонстрировали более высокую (на 23 %) кристалличность по сравнению с CCF-1, что увеличило межфазное взаимодействие армирующих элементов и снизило способность к водопоглощению. Физико-механические характеристики биокомпозитов, такие как прочность при растяжении (41 МПа), прочность на изгиб (49 МПа) и твердость (46 у.е.), были максимальными для CCF-4, в то время как модуль упругости при растяжении (1,45 ГПа) и модуль упругости при изгибе (3,35 ГПа) – для биокомпозитов CCF-5. Износостойкость разработанных биокомпозитов исследована путем изменения приложенной нагрузки (10 Н, 15 Н и 20 Н) в сухих и влажных условиях. Биокомпозиты CCF-4 показали наименьшую потерю объема и удельную скорость износа при каждом условии нагрузки, а также высокую термическую стабильность с 28 % остаточной массы при 800 °С. Таким образом, добавление наполнителя из кукурузных початков в эпоксидный олигомер привело к созданию материалов с улучшенными физико-механическими свойствами и износостойкостью.

В исследовании [26] изучены физико-механические, абсорбционные, морфологические и термические свойства полимерных композитов, армированных порошком водного гиацинта и наполненных яичной скорлупой. Композиция, содержащая эпоксидно-полимерную матрицу и 5 % наполнителя яичной скорлупы, продемонстрировала повышение прочности при растяжении с 18 до 34 МПа, прочности на изгиб с 40 до 50 МПа и ударной вязкости с 2 до 5 Дж.

В работе [27] отходы скорлупы грецкого ореха (СГО), фундука (СФ) и мидий (СМ) в качестве армирующих наполнителей переработаны для получения эпоксидных композиционных

материалов. Авторы использовали недорогие наполнители – полукоксы (СГОК и СФК), являющиеся твердыми продуктами пиролиза природных отходов СГО и СФ. В качестве матрицы в композитах использовали три типа эпоксидных смол: тип бисфенола-А (ДГЭБА), модифицированные полиуретаном (МЭС с ПУ) и каучуком (МЭС с каучуком). Термогравиметрический анализ композитов показал, что термическая прочность эпоксидной матрицы значительно увеличивается с увеличением содержания СМ и полукоксов. Наилучшие результаты по водосорбции были получены при использовании СМ. Значения угла смачивания композитов СМ, изготовленных на основе эпоксидной смолы ДГЭБА, были достаточно высокими (111-113°), а значения водоудержания составляли от 0,2 до 0,32 %. Композиты, изготовленные с использованием 50 мас. % полукоксов и той же эпоксидной смолы, показали лучшую устойчивость к воспламенению. Время полного угасания было определено как 63 и 58 с для композитов СГОК и СФК соответственно.

Исследование [28] направлено на изучение влияния микрочастиц СГО, поверхностно модифицированных водным раствором гидроксида натрия (NaOH), на эпоксидные композиты. Авторы получали композиты эпоксидный олигомер-СГО, варьируя содержание наполнителя до 20 мас. %. Изучены физические (морфология поверхности, плотность, процент пустот, водопоглощение), физико-механические свойства (растяжение, изгиб, сжатие, твердость) и износостойкость композитов при скольжении. Из микрофотографий видно, что СГО продемонстрировала хорошую адгезию с эпоксидной матрицей. Кроме того, обнаружено, что плотность, содержание пустот, водопоглощающая способность, прочность при сжатии и твердость увеличиваются с ростом концентрации наполнителя. При этом прочность при растяжении и изгибе несколько снижается при более высоком содержании СГО. В результате анализа на износостойкость видно, что концентрация СГО является наиболее значимым фактором в отличие от расстояния скольжения. Для анализа характеристик износа при скольжении в различных условиях предлагается модель прогнозирования с использованием искусственной нейронной сети для прогнозирования скорости износа при скольжении композитов эпоксидной смолы и СГО в широком экспериментальном диапазоне.

В работе [29] для замены синтетических компонентов разработаны три типа кремнийсодержащих органо-неорганических эпоксиуретановых полимерных матриц, включающих в рецептуру масла растительного происхождения. Для приготовления эпоксидного и изоцианатного компонентов использовали эпоксиуретановое соевое масло (ЭСМ) и/или касторовое масло (КМ) соответственно. Для получения армированных волокном биокомпозитов синтезированные матрицы наполняли 60 мас. % древесного ядра конопли (ЯКД). Наличие

ковалентных связей между гидроксильными группами наполнителя и изоцианатными группами матрицы было подтверждено методом Фурье-ИКС. Образование такой химической связи эффективно решает проблему несовместимости матрицы и наполнителя и, следовательно, плохой межфазной адгезии и физико-механических свойств. Анализ водопоглощения образцов показал, что наименьшими значениями обладают биокомпозиты на основе матрицы с наибольшим содержанием триглицеридов. Тот же композит, включающий оба растительных масла, характеризовался и наименьшим коэффициентом проницаемости молекул воды ( $1,26 \times 10^{-5}$  мм<sup>2</sup>/с). Исследование физико-механических свойств показало, что прочность при растяжении всех образцов значительно улучшилась при армировании ЯКД. В частности, значения прочности были самыми высокими у композитов, содержащих ЭСМ (15 и 14 МПа).

### **Композиты на основе полиолефинов и наполнителей из растительного сырья**

В связи с растущими экологическими угрозами, связанными с накоплением пластиковых отходов, большое значение приобретает разработка биоразлагаемых полимеров на основе полиолефинов и натуральных наполнителей.

В работе [30] показаны результаты исследования полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полипропилена (ПП), наполненных природным суббитуминозным (бурым) углем с концентрацией 20-30 % и армированных кокосовым волокном. Разработанные материалы демонстрируют повышенную прочность при растяжении (на 66 %) и прочность на изгиб (на 55 %) по сравнению с композитами без наполнителя, что открывает перспективы для их использования в качестве изоляционных материалов и замены гипсовой плитки для подвесных потолков. Благодаря добавлению в ПКМ угля наблюдалось существенное улучшение прочности как при изгибе, так и при растяжении. При этом зафиксировано незначительное улучшение значений теплопроводности (0,65 Вт/мК) и огнестойкости. Угольный наполнитель увеличивает интенсивность поглощения шума, особенно на более высокой частоте, тогда как водосорбция композитов имеет тенденцию снижаться с увеличением содержания угля.

Исследование [31] посвящено разработке гибридных термопластичных композитов на основе полипропилена и оценке влияния древесного наполнителя на физико-механические и термические характеристики полученных композитов. Гибридные материалы, армированные короткими стекловолокнами и углеродными волокнами, демонстрируют лучшие физико-механические характеристики из всех оцененных композитов. Добавление древесного наполнителя ухудшает характеристики композитов при растяжении и изгибе, однако обнаружено, что ударная вязкость

увеличивается. Установлено, что твердость композитов возрастает с добавлением древесного наполнителя по сравнению с ненаполненным полипропиленом. При этом композиции, армированные короткими стекловолокнами и углеродными волокнами, показали максимальную твердость. В следствие синергетического воздействия гибридных волокон и древесного наполнителя термостабильность гибридного термопластичного композита снижается. Из морфологического исследования методом СЭМ поверхностей композитов после разрушения очевидно, что причинами разрушения композиционных материалов является выдергивание волокон, разрушение волокон и агломерация.

В промышленности по производству латекса натурального каучука в ходе различных процессов образуется огромное количество шламовых отходов, что создает потенциал для использования их в качестве армирующего наполнителя в полимерных композиционных материалах. Работа [32] направлена на изучение воздействия шламовых отходов, вырабатываемых в процессе производства и переработки изделий из латекса (FLSF и CLSF соответственно) на тепловые, физико-механические и физические свойства композитов на основе полипропилена. Образцы изготовлены с использованием двухшнекового экструдера и машины для компрессионного формования. Анализ размера частиц показал меньшие значения у FLSF по сравнению с CLSF. Для обоих армирующих наполнителей с возрастанием концентрации с 30 до 50 мас. % степень кристалличности увеличилась на 3 и 8 % для композитов с FLSF и CLSF соответственно. Прочность при растяжении и изгибе в ПП-композитах непрерывно уменьшалась с увеличением содержания шламовых отходов в диапазоне 30-70 мас. %, но модуль упругости при растяжении и изгибе, твердость и водопоглощение увеличились. ПП-композиты, произведенные из FLSF, показали более высокую прочность, модуль упругости, твердость и водопоглощение. Кроме того, морфологические, физико-механические и физические свойства композитов на основе ПП улучшены добавлением полипропилена с привитым малеиновым ангидридом.

В статье [33] предложен простой и экологически чистый процесс гидрофобизации поверхности отходов, обогащенных целлюлозой, для улучшения их совместимости с переработанным полипропиленом. Также положительным результатом является снижение затрат при переработке экологически проблемных отходов, таких как оливковые выжимки. Улучшение прочности межфазной связи между гидрофильными частицами наполнителя и гидрофобной матрицей было достигнуто за счет поверхностной гидрофобизации отходов с использованием реакции полимеризации с раскрытием цикла эпоксицированного соевого масла со SnCl<sub>2</sub> в качестве катализатора. Композит, содержащий обработанные выжимки оливок, продемонстрировал увеличение относительного удлинения на 92 %.

Целью исследования [34] был комплексный анализ структуры, физико-механических и термических характеристик композитов на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с отработанной кофейной гущей и шелухой какао. Методом ДСК показана антиоксидантная активность обоих наполнителей с увеличением времени индукции окисления на 100 % (до 54 мин) по сравнению с ненаполненным полиэтиленом (20 мин). Композиты с содержанием наполнителя до 5 мас. % характеризовались низкой пористостью (0,5 %) и демонстрировали предел прочности около 20 МПа, что сопоставимо с результатами немодифицированного ПЭ. Однако это привело к снижению относительного удлинения при разрыве и прочности при растяжении на два порядка. С целью количественной оценки изменения адгезии на границе раздела фаз проведен комплексный анализ термомеханических параметров на основе ДМА, включающий оценку взаимодействий на границе раздела композита, вызванных увеличением свободного объема внутри него.

В публикации [35] описано проведение модификации лигноцеллюлозными наполнителями из кокосовой койры (КК) ПЭНД для производства бытовых зажимов для ткани. Исследована структура, физико-механические и термические свойства композитов с различной массовой долей наполнителя (10-20 мас. %). Композиты изготовлены методом литья под давлением в соответствии со стандартами ASTM. С помощью СЭМ и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭРА) исследованы микроструктура и соотношения элементов, присутствующих в композитах. Наличие различных функциональных групп и их колебаний было идентифицировано с помощью метода Фурье-ИКС. Результаты физико-механических испытаний показали положительный эффект от введения КК-наполнителей в матрицу ПЭНД, при этом максимальное содержание добавки составило 20 мас. %. Армирование наполнителем мало повлияло на характер термодеструкции, изменив, тем не менее, ее начальную температуру. Демполимеризация и дегидратация различных компонентов смеси соответствует различным эндотермическим пикам на кривой ДСК. На основании результатов исследований авторы выбрали для дальнейших испытаний с последующим внедрением в производство композит с 20 масс. % содержания наполнителя КК.

В исследовании [36] разработана полимерная смесь на основе вторичного полиэтилена высокой плотности (ПЭНД), натурального каучука (НК) и волокна кенафа в качестве натурального наполнителя. Кроме того, совместимость смеси улучшена добавлением полиэтилена и натурального каучука с привитым малеиновым ангидридом (ПЭМА и НКМА). Изучен широкий комплекс свойств после естественных погодных воздействий. Результаты показали, что прочность при растяжении снизилась после климатических испытаний в следствие разрушения полимера и деструкции волокон кенафа. Однако добавление всего лишь 10 м.

ч. кенафа позволило продлить длительность экспозиции с сохранением свойств до 25 % по сравнению с ненаполненным аналогом, что нельзя сказать о смесях с добавлением компатибилизаторов. Таким образом, введение добавок, улучшающих совместимость, может ускорить деструкцию смесей.

Авторы работы [37] применили новый подход, заключающийся в термообработке наполнителя на основе отходов стеблей хлопка (СХ), применяемого для модификации биокompозитов. Термообработка СХ осуществлялась в температурном интервале 200-500 °С, а биокompозиты получены модификацией полиэтилена высокого давления (ПЭВД) СХ-наполнителем. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и ТГА показали, что термообработка СХ способствует кристаллизации и улучшает термостойкость ПЭВД. Кроме того, термическая обработка СХ увеличила прочность композиций при изгибе и растяжении, жесткость, эластичность, сопротивление ползучести, оказав отрицательное влияние на ударную вязкость. Лучшие значения прочности на изгиб и модуля упругости (13 МПа и 0,75 Гпа соответственно), а также жесткости, эластичности и стабильности размеров получены для композиции с СХ, термообработанной при 200 °С. Максимальные показатели прочности и модуля упругости при растяжении (11 МПа и 0,26 Гпа соответственно) зафиксированы у композитов, модифицированных СХ с термообработкой при 500 °С. Таким образом, результаты исследования показывают, что термическая обработка будет играть важную роль в биокompозитах с точки зрения улучшения их физико-механических свойств.

### **Биополимеры, модифицированные наполнителями на основе растительного сырья**

Исследования биокompозитов, наполненных натуральными и биоволокнами, могут привести к созданию новых экологически чистых продуктов. Однако в процессе их переработки все еще существуют серьезные проблемы при выборе материалов и ограничения, связанные с технологическим маршрутом изготовления. Дополнительные проблемы возникают, когда требуется равномерное и гомогенное смешивание компонентов биологического происхождения.

В работе [38] предлагается решение проблемы гомогенизации расплава при получении изделий на основе биокompозитов, наполненных волокнами растительного происхождения. В исследовании рассматривается возможность использования метода каландрования при изготовлении листов из природного кенафа, технического углерода (ТУ) и полимолочной кислотой (ПМК). Для этого композиты с 20 мас. % кенафа были армированы ТУ с концентрацией до 10 мас. %. Результаты показали увеличение модуля упругости на 75 % по сравнению с немодифицированной ПМК. При добавлении всего 5 мас. % ТУ модуль упругости увеличился примерно на 50 % по сравнению с образцами ПМК-кенаф.

Образцы, армированные 5 и 10 мас. % ТУ, продемонстрировали увеличение относительного удлинения при разрыве, что авторы связывают с меньшим размером кристаллитов у данных композиций.

В работе [39] наполнители, полученные путем измельчения цветков *Samanea Saman* (SSF), были использованы для изготовления биокомпозитов на основе ПМК смешением в двухшнековом экструдере. Элементный состав и морфология поверхности биокомпозита ПМК-SSF проанализированы с использованием методов энергодисперсионной рентгеновской микроскопии (ЭРМ) и СЭМ. Кристаллическая структура композита ПМК-SSF идентифицирована с помощью рентгеновского дифрактометра. Физико-механические свойства определены при различных массовых концентрациях наполнителей SSF (10, 20 мас. %). Термические свойства оценивали с использованием методов ТГА и ДСК. Как показали результаты, наполнители SSF оказывают существенное влияние на все изученные свойства. Предел прочности при растяжении композитов с содержанием SSF 10 и 20 % составил 41 и 43 МПа соответственно по сравнению с 37 МПа для контрольного образца ПМК. Максимальная прочность на изгиб составила 72 МПа для биокомпозита ПМК с 20 мас. % SSF и 70 МПа для композиции с 10 мас. % наполнителя. Наблюдалась небольшая разница в значениях твердости между немодифицированной ПМК и биокомпозитом с 10 мас. % SSF, возрастающая для образцов с 20 мас. % наполнителя. По мнению авторов, эффект возрастающей жесткости, хорошего межфазного взаимодействия и гомогенная дисперсия частиц SSF в биокомпозите являются основными причинами улучшения физико-механических свойств. Термический анализ биокомпозита выявил небольшой сдвиг температуры деструкции из-за более низкой термической стабильности наполнителей SSF.

В работе [40] тромбоцитоподобные и волокнистые лигноцеллюлозные наполнители получены из листьев *Chamaecrops humilis* (CHL) и *Posidonia Oceanica* (POL) с дальнейшим их использованием для гибридного армирования матрицы полимолочной кислоты. Охарактеризованы морфологические, физико-химические, физико-механические и термомеханические свойства полученных материалов. По сравнению с их аналогом, содержащим только CHL или POL, полученные гибридные биокомпозиты показали более высокие деформационно-прочностные свойства с эффектами упрочнения и жесткости соответственно на 120 и 50 % выше, чем у аналогов. Модули упругости оказались в 10 раз выше, чем у композитов, содержащих исключительно CHL или POL. Такая синергетическая эффективность, вероятно, обусловлена формированием прочной межфазной области, чему способствует сбалансированное влияние морфологических особенностей гибридной сетки и физико-химических характеристик компонентов. Разработанные

экологически чистые материалы могут найти применение в качестве панелей для мебели или в автомобильной промышленности.

Результатами исследования, представленными в статье [41], были разработка и оптимизация состава биополимерных композитов с содержанием конопляного волокна и биоуглеродных наполнителей. Результаты показали, что композиции на основе биоуглерода с размером частиц 50 мк, наполнителя с концентрацией 10 мас. % и температурой пиролиза 650 °C обладают максимальной прочностью при растяжении (841 МПа с биоуглеродом из проса; 817 МПа с биоуглеродом из конопля). Предел прочности при растяжении первоначально улучшился на 50 % при увеличении размера частиц до 75 мкм. Дальнейшее увеличение размеров снижает прочность композитов. Ударная вязкость образцов снизилась на 63 % при увеличении концентрации наполнителя до 20 мас. %.

В работе [42] частично биоразлагаемые гибридные композиты на основе волокон *Luffa cylindrica* (LC) и коротких человеческих волос, наполненные золой ароматической палочки (ЗПА), синтезируются методом ручной укладки с обработкой ультразвуковым излучением. Исследованы физические (плотность и водопоглощение), физико-механические (прочность на изгиб и микротвердость), термические и акустические (звукопоглощение и звукопередача) свойства композиций с различной концентрацией (0-20 мас. %) наполнителя ЗПА. Результаты экспериментов показали, что введение ЗПА в новый класс гибридных полимерных композитов, армированных натуральным волокном, повышает механическую прочность, водопоглощение, тепловые, а также звукоизоляционные характеристики. Таким образом, исследования открывают новые пути получения экологически чистого биокомпозита для упаковки и звукоизоляции.

В исследовании [43] авторы изучали возможность использования целлюлозы, извлеченной из эфиопских ложных бананов, для производства биопластика и его применения для упаковки пищевых продуктов. Целлюлозу экстрагировали сочетанием щелочной обработки 1 М NaOH и отбеливания H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а пленку получали методом литья из раствора. Для повышения прочности пленок добавляли полиэдральный олигомерный силсесквиоксан (ПОСС) и хитозан в концентрациях от 10 до 75 мас. %, а в качестве пластификатора использовали глицерин. Исследовано влияние наполнителей на физико-механические свойства, морфологическую структуру, биоразлагаемость и термическую стабильность. Увеличение содержания наполнителя (ПОСС и хитозана) привело к повышению прочности и термостойкости пленки. Однако при увеличении содержания ПОСС и хитозана до 75 % прочность при растяжении снижалась. Предел прочности пленок, содержащих целлюлозу и ПОСС, составлял 26-37 МПа, а композиций на основе целлюлозы и хитозана, - 23-34

МПа. Целлюлозные пленки, содержащие ПОСС в качестве наполнителя, обладают более высокой прочностью при растяжении по сравнению с пленками, содержащими хитозан. Добавление глицерина несколько снижает прочность пленок (14-22 МПа), но улучшает относительное удлинения (13-25 %).

В статье [44] проведена модификация поли(пропиленкарбоната) (ППК) - биоразлагаемого сополимера диоксида углерода (CO<sub>2</sub>)/оксида пропилена, гибридным природным наполнителем (CNF<sub>xy</sub>l). CNF<sub>xy</sub>l образуется путем покрытия наночастиц целлюлозы (CNF) частицами ксилита. В CNF<sub>xy</sub>l ксилитная оболочка вокруг CNF может улучшить диспергирование CNF в ППК и усилить межфазное взаимодействие, обеспечивая водородные связи высокой плотности. За счет включения небольших фракций гибридных наполнителей ППК/(CNF<sub>xy</sub>l) демонстрирует модуль Юнга 1318 МПа, прочность при растяжении 19 МПа и ударную вязкость 78 МДж/м<sup>3</sup>, что составляет 161 %, 145 % и 130 % от показателя немодифицированного ППК соответственно.

Работа [45] направлена на изучение влияния типа гидролитической деструкции, а также физико-химических характеристик полигидрокси(бутират-валерата) (ПГБВ) и его биокомпозитов, армированных волокном семян опунции (ВСО) в средах морской и дистиллированной воды. Данные потери массы, полученные для биокомпозита, погруженного в морскую и дистиллированную воду, составили 23 и 21 % соответственно, при этом деструкция контрольного образца ПГБВ в этих же средах составила 15 и 7 % соответственно. Такие результаты объясняются добавлением в биополимер природных наполнителей, ускоряющих процесс деструкции, а также наличием микробной активности в морской воде. Полученные результаты также подтверждаются методом Фурье-ИКС. На спектрах обнаружено уменьшение количества сложноэфирных групп, которые разлагаются с образованием карбоновой кислоты.

Следующая публикация авторов [46] посвящена исследованию гидролитической деструкции и термического поведения полигидрокси(бутират-валерата), армированного ВСО, в морской и дистиллированной воде. Термический анализ образцов до и после деструкции проводили методом ТГА. Результаты показали, что присутствие волокна ВСО в матрице ПГБВ снижает температуру начала деструкции, что особенно проявляется в морской воде. Морфологию образцов до и после гидролитической деструкции изучали с помощью СЭМ. Биокомпозит ПГБВ/ВСО, погруженный в морскую воду, обнаружил полости, что подтверждает его деструкцию.

Целью исследования [47] являлась оценка физико-химических и морфологических свойств, кристалличности и термического поведения микроразмерных целлюлозных наполнителей цветков *Borassus flabellifer*, полученных экстрагированием методом кислотного гидролиза из высушенных цветков *B. flabellifer*. Значение индекса

кристалличности и размер кристаллов, рассчитанные методом рентгеновской дифракции, оказались равными 70 % и 71 нм соответственно. Морфологию экстрагированного целлюлозного наполнителя исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии и программного обеспечения ImageJ. Установлено, что средний размер микронаполнителя составляет 26 мкм. Фурье-ИКС показала, что экстрагированные целлюлозные наполнители не содержат лигнина, гемицеллюлозы и других нецеллюлозных материалов. Атомно-силовая микроскопия определила, что шероховатость поверхности целлюлозы составила менее 66 нм. Результаты показали, что сельскохозяйственные отходы можно превратить в ценный микроразмерный целлюлозный наполнитель для полимерных композитов, выдерживающий температуру обработки до 200 °С. Природный источник *B. flabellifer* может быть использован в качестве замены более традиционных материалов, таких как древесина и хлопок, в производстве наноцеллюлозы, нанодобавок или наноусилителей для водорастворимых биополимеров.

#### Модификация эластомеров наполнителями из растительного сырья

Несмотря на то, что эластомеры не так активно используются в качестве матриц для разработки биокомпозитов, как эпоксидные олигомеры и полиолефины, ряд работ, опубликованных за последние годы, может иметь перспективу в будущем и стать отправной точкой для более глубоких исследований.

Авторами работы [48] из оливина синтезирован нанокремнезем, который обладает аморфной природой с площадью поверхности 289 м<sup>2</sup>/г. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что размеры частиц нанокремнезема варьируются в диапазоне 9-15 нм со склонностью к агрегированию и образованию мезопористого материала. Установлено, что средняя ширина пор составляет 13,4 нм. “Зеленые” нанокомпозиты получены с использованием синтезированного нанокремнезема и натуральных каучуков в закрытом смесителе Thermo Naake. ДМА проведен для исследования вязкоупругого поведения нанокомпозитов. Значительные изменения свойств наблюдались при определенной концентрации, называемой порогом перколяции, что связано с возникновением перколяционной сетки в результате взаимодействий между силанольными группами с образованием водородных связей. Композиты нанокремнезема показали реологическую перколяцию примерно на уровне 1,75 % масс. При этом наблюдалось значительное улучшение физико-механических свойств.

Модификация поверхности наноцеллюлозы с целью улучшения ее совместимости с полимерной матрицей в настоящее время привлекает значительное внимание. В работе [49] волокна наноцеллюлозы (НЦ), экстрагированные из *Asacia caesia*, модифицированы резорцином и



гексаметилентетрамином (ГМТА) методом кипячения с обратным холодильником. Характерные свойства ГМТА, модифицированных НЦ, изучены с помощью полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (ПЭСЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), Фурье-ИКС, динамического светорассеяния (ДС), порошковой рентгеновской дифракции (ПРД), ТГА и спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области (УФ-СДО). Незначительное снижение показателя кристалличности наблюдалось при модификации поверхности, тогда как термическая стабильность ( $T_{max}$ ) НЦ увеличилась на 32 °С. Исследована возможность применения модифицированного наполнителя для улучшения свойств латекса натурального каучука путем сравнения его физико-механических, термических, диффузионных, и биоразлагаемых свойств, а также проницаемости. При введении 2 м. ч. наполнителя прочность при растяжении и раздир модифицированных НЦ-композиов увеличилась на 26 и 38 % соответственно по сравнению с контрольными образцами.

Частицы рапсовой (OS), рисовой (RS), пшеничной (WS) и кукурузной соломы (CS) использовались для армирования пенополиуретанов (ПУ) на основе биополиолов [50]. Исследовано влияние наполнителей из зерновой соломы (XS) на устойчивость в воде, разлагаемость в почве, термостабильность и эластичность пенопластов. Включение частиц OS и CS в матрицу полиуретана повысило стабильность армированных пен в воде, тогда как добавление частиц WS и RS привело к снижению их устойчивости. Пенопласты, армированные частицами XS, продемонстрировали снижение массы до 54 % после экспозиции в почве в течение 250 дней. Армированные пенопласты были более стабильными при нагревании, но повышение термической стабильности имело тенденцию к снижению после выдержки в воде или почве. Армированные пенопласты показали лучшую эластичность: добавление OS и CS привело к увеличению процента восстановления высоты пенополиуретана, в то время как RS и WS привели к тому, что процент восстановления сначала снизился, а затем увеличился при трехкратном сжатии. Все четыре XS пригодны для модификации пенополиуретанов. Частицы OS и CS, по-видимому, больше подходят для приготовления пен с более высокой стабильностью в воде, способностью к разложению в почве, термической стабильностью и эластичностью, чем частицы RS и WS.

#### **Полиэфиры, модифицированные наполнителями на основе растительного сырья**

Ряд работ, проведенных различными исследователями, показал перспективность наполнителей на основе растительного сырья для

модификации физико-механических свойств полиэфиров.

В исследовании [51] показана возможность применения порошка из скорлупы африканского звездного яблока (ASASP) в качестве доступного армирующего наполнителя для полимерных композиов. При этом получены зависимости некоторых физико-механических свойств от концентрации добавки в диапазоне от 0 до 25 мас. %. Результаты продемонстрировали, что введение ASASP в ненасыщенный полиэфир до 4 мас. % привело к снижению прочности на изгиб (67 МПа) и значительному увеличению прочности при растяжении (29 Мпа) и твердости (704 HLD). Морфологический анализ показал, что, при увеличении содержания наполнителя свыше 4 мас. % появляется тенденция к агломерации его мелкодисперсных частиц. Результаты показали, что использование отходов на основе скорлупы африканского звездного яблока в качестве наполнителя для композиционных материалов продлевает их срок эксплуатации и соответствует принципам экономики замкнутого цикла.

В работе [52] методом ручной укладки-компрессионного формования разработан гибридный композит на основе полиэфира путем армирования базальтовых/банановых волокон наполнителем из целлюлозы, полученной из кунжутного жмыха (целлюлоза кунжутного жмыха, SCC). Исследованы влагопоглощение и термические характеристики в зависимости от массовой концентрации SCC (0-10 мас. %). Метод изготовления полиэфирной матрицы, объемные доли и различное процентное содержание SCC-наполнителя использованы для создания пяти типов гибридных композиов. Модификацию структуры исследовали с помощью аналитических методов, таких как Фурье-ИКС, СЭМ, РД и ТГА. Введение SCC значительно улучшило физико-механические и термические свойства, поскольку обеспечило наибольшее распределение нагрузки между наполнителями, волокнами и компонентами полиэфирной матрицы. Результаты исследования термостабильности показали, что разработанные гибридные композиы на основе полиэфиров более устойчивы к изменениям температуры, чем контрольный образец. Предельная прочность при растяжении, изгибе и ударная вязкость композиов с 5 мас. % SCC составили 49 МПа, 234 МПа и 71 кДж/м<sup>2</sup> соответственно. Исследование СЭМ также показало, что существует однородная степень распределения связи между матрицей и армирующим наполнителем.

Исследование [53] направлено на использование твердых отходов биомассы в форме семян тамаринда (СТ) и финика (СФ) для армирования полимерного композиа, полученного методом компрессионного формования. Наполнители представляют собой биологические отходы, которые можно получить с минимальными затратами из возобновляемых источников. Концентрация СТ и СФ варьировалась в диапазоне от 0 до 50 мас. %, исследованы физические, физико-механические и термические

свойства композитов. Введение гибридных наполнителей в целом повышает комплекс свойств, оказывая при этом лишь незначительное влияние на термические характеристики. По сравнению с ненаполненной винилэфирной смолой, композиты, армированные гибридными наполнителями, показали значительное улучшение прочности при растяжении, изгибе, ударной вязкости и твердости: в 1,5, 1,4, 1,9 и 1,5 раза соответственно при 10 % мас. содержания наполнителя. Взаимодействие матрицы с наполнителем оценивали с помощью метода СЭМ на разрушенных после механических испытаний образцах. Основываясь на полученных результатах, композиты, армированные гибридным наполнителем, могут быть пригодны для использования в областях, где важным фактором является стоимость и не требуется повышенная теплостойкость.

В публикации [54] описано использование материалов из биоотходов скорлупы миндаля в производстве винилэфирных полимерных композитов. Поверхность частиц наполнителя с концентрацией от 5 до 30 % химически модифицирована щелочью. Результаты экспериментов показали, что добавление 25 % обработанных щелочью частиц скорлупы миндаля значительно улучшило физико-механические свойства композита по сравнению немодифицированными и необработанными щелочью образцами композита с миндальным наполнителем. Самые высокие показатели прочности при растяжении, изгибе, ударной вязкости и твердости по Шору D для композита на основе 25 %-ной щелочной скорлупы миндаля составили 54 МПа, 142 МПа, 31 МПа и 79 кДж/м<sup>2</sup> соответственно. По мнению авторов, щелочная обработка частиц миндальной скорлупы улучшила межфазную адгезию между матрицей винилового эфира и наполнителем. Теплоизоляционные характеристики скорлупы миндаля, обработанной щелочью, были улучшены за счет уменьшения содержания быстрорастворимых при повышенной температуре материалов, таких как гемицеллюлоза и лигнин, о чем свидетельствуют данные Фурье-ИКС и энергодисперсионного анализа.

### Заключение

В обзоре представлены новейшие исследования в области разработки композиционных материалов на основе полимеров и наполнителей, полученных из растительного сырья. Анализ литературных данных показал, что в качестве полимерных матриц наиболее перспективно использовать эпоксидные олигомеры и полиолефины.

Композиты на основе эпоксидных смол модифицируются огромным количеством различных наполнителей растительного происхождения, которые, однако, можно разделить на три группы:

- волокна или их отходы;
- смесь волокон и отходов сельскохозяйственной деятельности;

- смесь порошкообразных продуктов растениеводства и отходов сельскохозяйственной деятельности.

Использование растительных наполнителей в эпоксидных олигомерах позволяет не только решать проблему утилизации отходов и удешевления полимерных композиционных материалов, но и модифицировать комплекс их свойств. Так, в большинстве проанализированных работ, показано существенное увеличение физико-механических показателей, в том числе, прочности при растяжении, модуля упругости, твердости и ударной вязкости.

Модификация полиолефинов (полипропилена, полиэтилена высокого и низкого давления) наполнителями из растительного сырья во многих случаях приводит к улучшению их деформационно-прочностных свойств. Влияние на другие показатели, такие как термостабильность, представляется неоднозначным, так как в ряде работ стойкость к повышенным температурам возрастает, а в некоторых исследованиях показано снижение температуры деструкции.

Существенно меньший интерес исследователей привлекают полимерные матрицы на основе эластомеров, полимеров природного происхождения и полиэфиров. Однако, их модификация наполнителями растительного происхождения приводит к получению материалов с хорошими эксплуатационными характеристиками и имеет перспективы развития в будущем.

### Литература

1. F. M. Khan, A. H. Shah, S. Wang, S. Mehmood, J. Wang, W. Liu, X. Xu, *Advanced Fiber Materials*, **4**, 683-704 (2022)
2. R. Mustapha, A. R. Rahmat, R. Abdul Majid, S. N. H. Mustapha, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **58**, 1311-1326 (2019)
3. И. О. Шаповалова, А. В. Вураско, Л. А. Петров, О. В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **19**, 7, 17-20 (2016)
4. S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, S. Arora, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35**, 371-376 (2004)
5. N. R. Paluvai, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **53**, 1723-1758 (2014)
6. D. U. Shah, P. J. Schubel, M. J. Clifford, *Composites Part B: Engineering*, **52**, 172-181 (2013)
7. L. Yan, N. Chouw, *Construction and Building Materials*, **99**, 118-127 (2015)
8. O. Akampumuza, P. M. Wambua, A. Ahmed, W. Li, X. H. Qin, *Polymer Composites*, **38**, 11, 2553-2569 (2017)
9. M. J. John, S. Thomas, *Biofibres and Biocomposites, Carbohydrate Polymers*, **71**, 343-364 (2008)
10. R. Malkapuram, V. Kumar, Y. S. Negi, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **28**, 10, 1169-1189 (2009)
11. H. Abdellaoui, M. Raji, R. Bouhfid, A. el Kacem Qaiss, В кн. *Failure analysis in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*. Elsevier, Amsterdam, 2019, P. 29-49
12. O. Lisyukov, E.-S. Negim, S. A. Efremov, S. V. Nechipurenko, G. S. Irmukhametova, *AIP Conference Proceedings*, **2124**, 030011 (2019)
13. P. S. Krivonogov, A. E. Shkuro, V. V. Glukhikh, O. V. Stoyanov, *Polymer Science, Series D*, **12**, 1, 41-46 (2019)
14. S. Z. Rogovina, E. V. Prut, A. A. Berlin, *Polymer Science, Series A*, **61**, 4, 417-438 (2019)
15. D. Wong, M. Anwar, S. Debnath, A. Hamid, S. Izman, *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, **73**, 2504-2515 (2021)

16. V. K. Mahakur, R. Paul, S. Bhowmik, P. K. Patowari, *Polymer Bulletin*, **80**, 11953-11974 (2022)
17. J. Iyyadurai, F. S. Arockiasamy, T. S. Manickam, I. Suyambulingam, S. Siengchin, M. Appadurai, E. F. I. Raj, *Silicon*, (2023)
18. G. Velmurugan, V. Siva Shankar, M. Kalil Rahiman, D. Elil Raja, M. Nagaraj, T. J. Nagalakshmi, *Silicon*, **15**, 5587-5602 (2023)
19. R. Paul, D. Zindani, S. Bhowmik, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **48**, 3615-3630 (2023)
20. H. Pulikkalparambil, M. Saravana Kumar, A. Babu, V. Ayyappan, J. Tengsuthiwat, S. Mavinkere Rangappa, S. Siengchin, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2023)
21. T. Sathish, P. Jagadeesh, S. Mavinkere Rangappa, S. Siengchin, *Polymer Composites*, **43**, 4297-4305 (2022)
22. S. N. Sarmin, M. Jawaid, S. A. Zaki, M. R. Ali, H. Fouad, R. Khiari, S. Rahayu, N. Salim, *Journal of Polymers and the Environment*, (2023)
23. M. Chandrasekar, R. M. Shahroze, T. Senthil Muthu Kumar, K. Senthilkumar, M. R. Ishak, N. Rajini, S. Siengchin, *Mechanics of Composite Materials*, **58**, 2, 271-282 (2022)
24. S. M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, M. Jawaid, T. Ozbakkaloglu, *Scientific Reports*, **12**, 397 (2022)
25. S. Kumar, A. Saha, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **24**, 2527-2544 (2022)
26. A. Arivendan, W. J. J. Thangiah, S. Ramakrishnan, D. A. Desai, *Journal of Bionic Engineering*, **20**, 1386-1399 (2023)
27. K. Zamani, S. Kocaman, M. Isik, U. Soydal, N. Ozmeral, G. Ahmetli, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, e52835 (2022)
28. S. K. Shejkar, B. Agrawal, A. Agrawal, G. Gupta, *Polymer Composites*, **43**, 7526-7537 (2022)
29. T. Samoilenko, L. Yashchenko, N. Yarova, O. Brovko, *Iranian Polymer Journal*, **32**, 403-415 (2023)
30. M. S. Santosh, S. Purushotham, P. Gopinathan, V. Guna, V. G. Dileepkumar, M. Kumar, N. Reddy, *Environmental Geochemistry and Health*, **45**, 6955-6965 (2023)
31. H. V. Divya, T. P. Jeevan, H. S. Ashrith, B. M. Rudresh, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **44**, 265 (2022)
32. C. Homkhiew, C. Srivabut, T. Ratanawilai, S. Rawangwong, S. Chantaramanee, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **25**, 1444-1456 (2023)
33. Z. Rapoport, G. Levy, A. Dotan, *Polymers Advanced Technologies*, **34**, 731-739 (2023)
34. A. Hejna, M. Barczewski, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz, *Waste and Biomass Valorization*, **14**, 2691-2706 (2023)
35. C. Balaji Ayyanar, M. Dhivyaa Dharshinii, K. Marimuthu, S. Akhil, T. Mugilan, C. Bharathiraj, S. Mavinkere Rangappa, A. Khan, S. Siengchin, *Polymer Composites*, **43**, 5168-5178 (2022)
36. C. X. Viet, A. Masa, R. K. Shuib, H. Ismail, N. Hayemasae, *Journal of Rubber Research*, **26**, 17-26 (2023)
37. S. Gu, L. Chang, Q. Zhang, H. Cai, R. Wang, J. Sun, *Journal of Polymer Research*, **29**, 42 (2022)
38. M. Karevan, *Journal of Polymer Research*, **29**, 395 (2022)
39. C. B. Ayyanar, K. Marimuthu, B. Gayathri, C. Bharathiraj, S. K. P. Mohan, P. Jagadeesh, S. M. Rangappa, A. Khan, S. Siengchin, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2022)
40. R. Scaffaro, A. Maio, M. Gammino, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **5**, 1988-2001 (2022)
41. R. K. Dahal, B. Acharya, A. Dutta, *Journal of Polymer Research*, **30**, 267 (2023)
42. I. Rout, T. R. Mahapatra, D. Mishra, *Fibers and Polymers*, **24**, 1417-1430 (2023)
43. H. K. Hirpa, L. M. Wangatia, S. M. Demboba, *Journal of Packaging Technology and Research*, **6**, 115-124 (2022)
44. X. Zhang, G. Ji, J. Yang, J. Jiang, J. He, T. Li, J. Huang, M. Chen, W. Dong, *Journal of Applied Polymer Science*, **140**, e53838 (2023)
45. R. Bellache, D. Hammiche, A. Boukerrou, *Macromolecular Symposia*, **404**, 2100371 (2022)
46. R. Bellache, D. Hammiche, A. Boukerrou, *Macromolecular Symposia*, **404**, 2100419 (2022)
47. P. S. Narayana, I. Suyambulingam, D. Divakaran, S. Siengchin, *Polymer Composites*, **43**, 6476-6488 (2022)
48. C. S. Julie Chandra, P. K. Bipinbal, P. Dileep, S. Sasi, V. Raman, T. K. B. Sharmila, S. K. Narayanankutty, *Silicon*, **14**, 7919-7932 (2022)
49. S. K. Thomas, P. M. S. Begum, P. Dileep, K. V. Neenu, Deepthi Anna David, Ansa Santu, C. D. Midhun Dominic, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2023)
50. J. Zhang, N. Hori, A. Takemura, *Journal of Applied Polymer Science*, **140**, e53324 (2023)
51. C. C. Daniel-Mkpume, R. C. Ahaive, C. L. Ifenatuorah, I. C. E. Ike-Eze, V. S. Aigbodion, S. V. Egoigwe, E. G. Okonkwo, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **24**, 680-691 (2022)
52. R. Jagadeesan, I. Suyambulingam, D. Divakaran, S. Siengchin, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **13**, 4443-4458 (2023)
53. N. Nagaprasad, V. Vignesh, N. B. Karthik Babu, P. Manimaran, B. Stalin, K. Ramaswamy, *Polymer Composites*, **43**, 7928-7939 (2022)
54. S. Palaniyappan, A. Veiravan, R. Kaliyamoorthy, V. Kumar, D. Veeman, *Polymer Composites*, **43**, 3204-3218 (2022)

## References

1. F. M. Khan, A. H. Shah, S. Wang, S. Mehmood, J. Wang, W. Liu, X. Xu, *Advanced Fiber Materials*, **4**, 683-704 (2022)
2. R. Mustapha, A. R. Rahmat, R. Abdul Majid, S. N. H. Mustapha, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **58**, 1311-1326 (2019)
3. I. O. Shapovalova, A. V. Vurasko, L. A. Petrov, O. V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **19**, 7, 17-20 (2016)
4. S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, S. Arora, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35**, 371-376 (2004)
5. N. R. Paluvai, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **53**, 1723-1758 (2014)
6. D. U. Shah, P. J. Schubel, M. J. Clifford, *Composites Part B: Engineering*, **52**, 172-181 (2013)
7. L. Yan, N. Chouw, *Construction and Building Materials*, **99**, 118-127 (2015)
8. O. Akampumuza, P. M. Wambua, A. Ahmed, W. Li, X. H. Qin, *Polymer Composites*, **38**, 11, 2553-2569 (2017)
9. M. J. John, S. Thomas, *Biofibres and Biocomposites, Carbohydrate Polymers*, **71**, 343-364 (2008)
10. R. Malkapuram, V. Kumar, Y. S. Negi, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **28**, 10, 1169-1189 (2009)
11. H. Abdellaoui, M. Raji, R. Bouhfid, A. el Kacem Quaiss, B. кн. *Failure analysis in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*. Elsevier, Amsterdam, 2019, P. 29-49
12. D. O. Lisyukov, E.-S. Negim, S. A. Efremov, S. V. Nechipurenko, G. S. Irmukhametova, *AIP Conference Proceedings*, **2124**, 030011 (2019)
13. P. S. Krivonogov, A. E. Shkuro, V. V. Glukhikh, O. V. Stoyanov, *Polymer Science, Series D*, **12**, 1, 41-46 (2019)
14. S. Z. Rogovina, E. V. Prut, A. A. Berlin, *Polymer Science, Series A*, **61**, 4, 417-438 (2019)
15. D. Wong, M. Anwar, S. Debnath, A. Hamid, S. Izman, *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, **73**, 2504-2515 (2021)
16. V. K. Mahakur, R. Paul, S. Bhowmik, P. K. Patowari, *Polymer Bulletin*, **80**, 11953-11974 (2022)
17. J. Iyyadurai, F. S. Arockiasamy, T. S. Manickam, I. Suyambulingam, S. Siengchin, M. Appadurai, E. F. I. Raj, *Silicon*, (2023)
18. G. Velmurugan, V. Siva Shankar, M. Kalil Rahiman, D. Elil Raja, M. Nagaraj, T. J. Nagalakshmi, *Silicon*, **15**, 5587-5602 (2023)
19. R. Paul, D. Zindani, S. Bhowmik, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **48**, 3615-3630 (2023)
20. H. Pulikkalparambil, M. Saravana Kumar, A. Babu, V. Ayyappan, J. Tengsuthiwat, S. Mavinkere Rangappa, S. Siengchin, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2023)
21. T. Sathish, P. Jagadeesh, S. Mavinkere Rangappa, S. Siengchin, *Polymer Composites*, **43**, 4297-4305 (2022)

22. S. N. Sarmin, M. Jawaid, S. A. Zaki, M. R. Ali, H. Fouad, R. Khiari, S. Rahayu, N. Salim, *Journal of Polymers and the Environment*, (2023)
23. M. Chandrasekar, R. M. Shahroze, T. Senthil Muthu Kumar, K. Senthilkumar, M. R. Ishak, N. Rajini, S. Siengchin, *Mechanics of Composite Materials*, **58**, 2, 271-282 (2022)
24. S. M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, M. Jawaid, T. Ozbakkaloglu, *Scientific Reports*, **12**, 397 (2022)
25. S. Kumar, A. Saha, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **24**, 2527-2544 (2022)
26. A. Arivendan, W. J. J. Thangiah, S. Ramakrishnan, D. A. Desai, *Journal of Bionic Engineering*, **20**, 1386-1399 (2023)
27. K. Zamani, S. Kocaman, M. Isik, U. Soydal, N. Ozmeral, G. Ahmetli, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, e52835 (2022)
28. S. K. Shejkar, B. Agrawal, A. Agrawal, G. Gupta, *Polymer Composites*, **43**, 7526-7537 (2022)
29. T. Samoilenko, L. Yashchenko, N. Yarova, O. Brovko, *Iranian Polymer Journal*, **32**, 403-415 (2023)
30. M. S. Santosh, S. Purushotham, P. Gopinathan, V. Guna, V. G. Dileepkumar, M. Kumar, N. Reddy, *Environmental Geochemistry and Health*, **45**, 6955-6965 (2023)
31. H. V. Divya, T. P. Jeevan, H. S. Ashrith, B. M. Rudresh, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **44**, 265 (2022)
32. C. Homkhiew, C. Srivabut, T. Ratanawilai, S. Rawangwong, S. Chantaramanee, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **25**, 1444-1456 (2023)
33. Z. Rapoport, G. Levy, A. Dotan, *Polymers Advanced Technologies*, **34**, 731-739 (2023)
34. A. Hejna, M. Barczewski, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz, *Waste and Biomass Valorization*, **14**, 2691-2706 (2023)
35. C. Balaji Ayyanar, M. Dhivyaa Dharshinii, K. Marimuthu, S. Akhil, T. Mugilan, C. Bharathiraj, S. Mavinkere Rangappa, A. Khan, S. Siengchin, *Polymer Composites*, **43**, 5168-5178 (2022)
36. C. X. Viet, A. Masa, R. K. Shuib, H. Ismail, N. Hayemasae, *Journal of Rubber Research*, **26**, 17-26 (2023)
37. S. Gu, L. Chang, Q. Zhang, H. Cai, R. Wang, J. Sun, *Journal of Polymer Research*, **29**, 42 (2022)
38. M. Karevan, *Journal of Polymer Research*, **29**, 395 (2022)
39. C. B. Ayyanar, K. Marimuthu, B. Gayathri, C. Bharathiraj, S. K. P. Mohan, P. Jagadeesh, S. M. Rangappa, A. Khan, S. Siengchin, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2022)
40. R. Scaffaro, A. Maio, M. Gammino, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **5**, 1988-2001 (2022)
41. R. K. Dahal, B. Acharya, A. Dutta, *Journal of Polymer Research*, **30**, 267 (2023)
42. I. Rout, T. R. Mahapatra, D. Mishra, *Fibers and Polymers*, **24**, 1417-1430 (2023)
43. H. K. Hirpa, L. M. Wangatia, S. M. Demboba, *Journal of Packaging Technology and Research*, **6**, 115-124 (2022)
44. X. Zhang, G. Ji, J. Yang, J. Jiang, J. He, T. Li, J. Huang, M. Chen, W. Dong, *Journal of Applied Polymer Science*, **140**, e53838 (2023)
45. R. Bellache, D. Hammiche, A. Boukerrou, *Macromolecular Symposia*, **404**, 2100371 (2022)
46. R. Bellache, D. Hammiche, A. Boukerrou, *Macromolecular Symposia*, **404**, 2100419 (2022)
47. P. S. Narayana, I. Suyambulingam, D. Divakaran, S. Siengchin, *Polymer Composites*, **43**, 6476-6488 (2022)
48. C. S. Julie Chandra, P. K. Bipinbal, P. Dileep, S. Sasi, V. Raman, T. K. B. Sharmila, S. K. Narayanankutty, *Silicon*, **14**, 7919-7932 (2022)
49. S. K. Thomas, P. M. S. Begum, P. Dileep, K. V. Neenu, Deepthi Anna David, Ansa Santu, C. D. Midhun Dominic, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2023)
50. J. Zhang, N. Hori, A. Takemura, *Journal of Applied Polymer Science*, **140**, e53324 (2023)
51. C. C. Daniel-Mkpume, R. C. Ahaive, C. L. Ifenatuorah, I. C. E. Ike-Eze, V. S. Aigbodion, S. V. Egoigwe, E. G. Okonkwo, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **24**, 680-691 (2022)
52. R. Jagadeesan, I. Suyambulingam, D. Divakaran, S. Siengchin, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **13**, 4443-4458 (2023)
53. N. Nagaprasad, V. Vignesh, N. B. Karthik Babu, P. Manimaran, B. Stalin, K. Ramaswamy, *Polymer Composites*, **43**, 7928-7939 (2022)
- S. Palaniyappan, A. Veiravan, R. Kaliyamoorthy, V. Kumar, D. Veeman, *Polymer Composites*, **43**, 3204-3218 (2022).

© **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии пластических масс, КНИТУ, e-mail: abzaldinov@mail.ru, **А. Ф. Яруллин** - канд. хим. наук, доцент кафедры технологии пластических масс, КНИТУ, **Н. Е. Темникова** - канд. хим. наук, доцент кафедры технологии пластических масс, КНИТУ, **С. А. Ефремов** - академик КазНАЕН, д-р хим. наук, проф., заместитель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, **С. В. Нечипуренко** - канд. техн. наук, доцент кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, КазНУ им аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, **А. В. Касперович** - канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов, БГТУ, Минск, Республика Беларусь, **Ю. М. Казаков** – д-р техн. наук, доцент, ректор, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров, КНИТУ, **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., директор Института Полимеров, заведующий кафедрой технологии пластических масс, КНИТУ

© **Kh. S. Abzaldinov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the department of Plastics Technologies (PT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), abzaldinov@mail.ru, **A. F. Yarullin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PT department, KNRTU, **N. E. Temnikova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PT department, KNRTU, **S. A. Efremov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Academician of Kazakh National Academy of Natural Sciences, Professor, Deputy Director of Center for Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan; **S. V. Nechipurenko** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the department of Analytical, Colloidal Chemistry and Technology of Rare Elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan; **A. V. Kasperovich** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Head of the Polymer Composite Materials department, Belorussia State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Rector, Professor of the Elastomers Chemistry and Processing Technology department, KNRTU; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Director of the Institute of Polymers, Head of the Plastics Technologies department, KNRTU.