

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА

А.А. Шабарин, А.М. Кузьмин, В.Н. Водяков, И.А. Шабарин

Александр Александрович Шабарин

Кафедра неорганической и аналитической химии, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевистская, 68, Саранск, Российская Федерация, 430005

E-mail: shab_aa@mail.ru

Антон Михайлович Кузьмин *, Владимир Николаевич Водяков

Кафедра механизации переработки сельскохозяйственной продукции, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевистская, 68, Саранск, Российская Федерация, 430005

E-mail: kuzmin.a.m@yandex.ru *, vnvod@mail.ru

Игорь Александрович Шабарин

Факультет математики и информационных технологий, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевистская, 68, Саранск, Российская Федерация, 430005

E-mail: igorshabarin2000@mail.ru

В работе представлены результаты сравнительного изучения физико-механических, реологических и биодеструкционных характеристик смеси полиэтиленов низкого (ПЭНД 273-83) и высокого (ПЭВД 15303-003) давления в соотношении 1:1 наполненной тонкоизмельченной лузгой семян подсолнечника (менее 200 мкм) (5-30% по массе) в присутствии 10% компатибилизатора (функционализированого методом щелочного алкохолиза севиленом (СЭВА 12206-007)) и технологической добавки 1% (полиэтиленгликоля (ПЭГ-115 (4000))). Установлено, что по мере увеличения содержания растительного наполнителя (до 25%) модуль упругости и предел прочности практически не изменяются. Относительное удлинение композита при растяжении превышает 100% (до содержания лузги семян подсолнечника - 15% по массе). Комплексная вязкость и модуль сдвига рассматриваемых расплавов с различным содержанием наполнителя находятся практически на одном уровне. При этом введение лузги семян подсолнечника до 30% и компатибилизатора (10%) способствует снижению вязкости и упругости расплавов, что является свидетельством существенного улучшения технологичности композиций по сравнению с ПЭНД 273-83. Для сравнительной оценки способности композитов к биодеструкции исследованы влагопоглощение, химическое потребление кислорода и потеря массы композитов в лабораторном грунте при экспозиции в течение 12 мес. Показано, что по мере увеличения содержания наполнителя способность композитов к биодеструкции усиливается. Кроме того, установлено, что показатель химического потребления кислорода единицей площади поверхности образца является более производительной и воспроизводимой оценкой в сравнении с традиционными способами оценки разлагаемости композиционных материалов.

Ключевые слова: биоразлагаемые композиционные материалы, полиолефины, лузга семян подсолнечника

Для цитирования:

Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Шабарин И.А. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и лузги семян подсолнечника. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 73–78

For citation:

Shabarin A.A., Kuzmin A.M., Vodyakov V.N., Shabarin I.A. Obtaining biodegradable composite materials based on polyolefins and husk of sunflower seeds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 73–78

OBTAINING BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYOLEFINS AND HUSK OF SUNFLOWER SEEDS

A.A. Shabarin, A.M. Kuzmin, V.N. Vodyakov, I.A. Shabarin

Alexander A. Shabarin

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, National Research Ogarev Mordovia State University, Bolshevikov st., 68, Saransk, 430005, Russia
E-mail: shab_aa@mail.ru

Anton M. Kuzmin*, Vladimir N. Vodyakov

Department of Mechanization Processing of Agricultural Products, National Research Ogarev Mordovia State University, Bolshevikov st., 68, Saransk, 430005, Russia
E-mail: kuzmin.a.m@yandex.ru*, vnvod@mail.ru

Igor A. Shabarin

Faculty of Mathematics and Information Technology, National Research Ogarev Mordovia State University, Bolshevikov st., 68, Saransk, 430005, Russia
E-mail: igorshabarin2000@mail.ru

The paper presents the results of a comparative study of physical and mechanical, rheological, and biodegradable characteristics of a mixture containing low- and high-pressure polyethylene (HDPE 273-83 and HDPE 15303-003, respectively) in a 1:1 ratio filled with finely ground (less than 200 microns) sunflower husk (5-30% by weight). The mixture also contained 10% compatibilizer (functionalized by the method of alkaline alcoholysis of sevilen (SEVA 12206-007) and 1% of technological additive (polyethylene glycol (PEG-115 (4000)). It has been established that as the content of the plant filler increases (up to 25%), the elastic modulus and tensile strength has not practically changed. The relative elongation of the composite under tension exceeds 100% (with a sunflower husk content up to 15% by weight). The complex viscosity and shear modulus of the considered melts with different filler contents are almost at the same level. The introduction of sunflower husk (up to 30%) and compatibilizer (10%) helps to reduce the viscosity and elasticity of the melts, which is evidence of a significant improvement in the processability of the compositions compared to HDPE 273-83. For a comparative assessment of composites biodegradability, moisture absorption, chemical oxygen consumption, and composites mass loss in laboratory soil during exposure for 12 months were being studied. It is shown that with increasing filler content, the ability of composites to biodegradation increases. In addition, it was found that the indicator of chemical oxygen consumption per unit surface area of the sample is a more productive and reproducible estimate in comparison with traditional methods for assessing the degradability of composite materials.

Key words: biodegradable composite materials, polyolefins, sunflower husk

ВВЕДЕНИЕ

В сложной мировой экологической ситуации использование биологически разрушаемых полимерных материалов для получения изделий массового потребления (главным образом полимерной упаковки) является основным направлением сокращения количества твердого мусора, так как будет обеспечиваться их быстрое разложение под действием климатических факторов и микроорганизмов. Помимо способности к биодegradации, они должны обладать высокими упруго-прочностными характеристиками, обеспечивающими целостность упакованных продуктов в течение периодов их хранения и потребления.

Задача снижения полимерных отходов в настоящее время стоит особенно остро. Одной из существенных проблем является высокая стойкость синтетических полимерных материалов к физическо-химическому и биологическому разложению.

Придание синтетическим полимерам свойства биоразлагаемости под действием микроорганизмов и природно-климатических факторов, таких как действие света, кислорода воздуха, влаги, агрессивных сред и др., позволит значительно сократить количество полимерного мусора и улучшить экологическую обстановку.

В настоящий момент рынок биоразлагаемых пластиков довольно многообразен. Лидером по производству являются биопластики на основе крахмала [1-4]. Для решения задачи биодеструкции полимеров весьма перспективным направлением является создание разлагаемых композитов на основе термопластичной полимерной матрицы с наполнением растительными отходами. [2-11].

Одним из распространенных видов сельскохозяйственных отходов является лузга подсолнечника [12], которая может быть использована в качестве наполнителя полимерной матрицы [13-14]. При производстве подсолнечного масла методом прессования образуется 14-25% лузги [15]. В РФ на маслоперерабатывающих предприятиях ежегодно образуется более 400 тыс.т. подсолнечной лузги [12].

Таким образом, целью настоящей работы является получение и исследование физико-механических, реологических и биодеструкционных свойств термопластичных полиолефиновых композитов, наполненных лузгой подсолнечника.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы полиэтилены низкого (ПЭНД 273-83) и высокого (ПЭВД 15303-003) давления, в качестве пластификатора использовали полиэтиленгликоль ПЭГ-115 (4000), в качестве наполнителя – предварительно высушенную и измельченную на роторно-ножевой мельнице до размера частиц менее 200 мкм лузгу семян подсолнечника. В качестве компонента, обеспечивающего термодинамическую совместимость полиэтилена и наполнителя, в композит вводили сэвилен (СЭВА 12206-007), функционализированный методом алкоголиза [16].

Компаундирование компонентов проводилось на лабораторном двухроторном смесителе *HAAKE PolyLab Rheomix 600 OS* с роторами *Van-bury*. Для проведения исследований методом прессования на гидравлическом прессе *Gibitre* формовали из компаунда пластины размером 200×200×1 мм, из которых вырубали штанцем стандартные образцы (полоски размером 150×15 мм и диски размером 20×1 мм) соответственно для упруго-прочностных (ГОСТ 11262-80) и реологических исследований [17].

Упруго-прочностные испытания подготовленных образцов проводили на разрывной машине *UAI-7000 M* при температуре 23 ± 2 °С и скорости растяжения 10 мм/мин. Предел прочности и модуль упругости вычислены по ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 9550-81. Реологические испытания проводились на реометре *Haake MARS III* в динамическом

режиме. Испытание композиционных материалов на водопоглощение проводили согласно ГОСТ 4650-80 (метод А) [17]. Влажность наполнителя (лузга семян подсолнечника) определяли термogravиметрическим методом на анализаторе влажности «Эвлас-2М». Разлагаемость композиционных материалов оценивали по потере их массы при выдержке образцов в грунте, приготовленном в соответствии с ГОСТ 9.060-75, при экспозиции в течение 12 мес (температура воздуха 23 ± 2 °С) и по результатам химического поглощения кислорода (ХПК) единицей площади композита при окислении его раствором дихромата калия в кислой среде [17]. Растворы дихромата калия (0,1 моль-экв./л), соли Мора (0,05 моль-экв./л), N-фенилантрапиловой кислоты готовили в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.100-97. Для создания кислотной среды использовали серную кислоту «ч.д.а.». Кипячение композитов проводили в термостойкой колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. Окислительный раствор содержал 15 мл 0,1 моль-экв./л дихромата калия в присутствии 5 мл серной кислоты (96 %). Остаточную концентрацию $K_2Cr_2O_7$ определяли титрованием раствором соли Мора с N-фенилантрапиловой кислотой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, все синтетические полимеры можно разделить по строению их главной цепи на карбоцепные и гетероцепные. Последние содержат гетероатомы в главной цепи, именно в этих участках цепи начинается процесс биоразложения. Разложение полимеров, происходящее под каталитическим влиянием бактерий и других биологических объектов, лучше всего происходит в присутствии влаги. Поэтому к числу биоразлагаемых относятся гидрофильные полимеры, поверхность которых хорошо смачивается водой. Такими являются, прежде всего, природные гетероцепные полимеры целлюлоза и крахмал, а также синтетические полиамиды, сложные и простые полиэфиры [17].

В состав сухой лузги в зависимости от сорта семян подсолнечника входят целлюлоза (40-60%), пентозан (28-30%), лигнин (26-30%), а также минеральные вещества (1,6-2,5%) [15, 18]. Поэтому ее перспективно использовать в качестве наполнителя в полиолефины при производстве биоразлагаемых упаковочных пленок. Важной задачей при этом является достижение термодинамической совместимости между всеми компонентами полимерной смеси [17]. Для ее решения обычно используют компатибилизаторы. В качестве последнего

целесообразно использовать функционированный методом щелочного алкохолиза сэвилен СЭВА Ф [16]. Выбор в качестве полимерной матрицы комбинации полиэтиленов объясняется необходимостью обеспечения хорошего комплекса упруго-прочностных показателей (за счет ПЭНД 273-83), повышения технологичности расплава (за счет ПЭВД 15303-003). Согласно ранее проведенным исследованиям [19], соотношение между ПЭНД 273-83 и ПЭВД 15303-003 целесообразно использовать равным 1:1 по массе.

Содержание лузги семян подсолнечника в композите варьировали в диапазоне 5–30% по массе. Ранее на примере наполнителя крахмала было показано, что оптимальное содержания компатибилизатора (СЭВА Ф) в композите должно составлять 10% по массе [16]. В качестве пластификатора в композит вводили 1% полиэтиленгликоля (ПЭГ-115 (4000)).

Зависимость физико-механических характеристик от содержания наполнителя в композитах представлена в табл. 1. Видно, что по мере увеличения содержания лузги семян подсолнечника (до 25%) модуль упругости E и предел прочности σ практически не изменяются. Относительное удлинение композита при растяжении L превышает 100% при содержании наполнителя до 15% по массе.

Таблица 1

Физико-механические характеристики композитов на основе, СЭВА(Ф) (10%), подсолнечная лузга (5-30%), ПЭГ (1%), ПЭНД:ПЭВД 1:1(Остальное) (n = 5, P = 0,90)

Table 1. Physical and mechanical characteristics of composites based on SEVA (F) (10%), sunflower husk (5-30%), PEG (1%), HDPE: LDPE 1: 1 (Rest) (n = 5, P = 0.90)

ПЛ, %	E , МПа	σ , МПа	L , %
5	244 ± 2	12,92 ± 0,15	254 ± 35
10	248 ± 9	13,15 ± 0,25	172 ± 29
15	238 ± 14	12,94 ± 0,11	129 ± 25
20	242 ± 13	12,52 ± 0,15	73 ± 20
25	245 ± 6	12,11 ± 0,21	37 ± 12
30	229 ± 8	11,44 ± 0,26	18 ± 10

Введение растительных наполнителей и модификаторов сказывается на технологических характеристиках перерабатываемых композиций. Так в работе [20] отмечено, что с увеличением наполнения полипропиленовой матрицы лузгой подсолнечника происходит рост комплексной вязкости.

Для сравнительной оценки технологичности полученных компаундов проведены реологические исследования при температурах 150, 160, 170, 180 °С, отвечающих процессам получения пленок методом плоскощелевой экструзии [17].

Реологические испытания расплавов композитов в динамическом режиме проводили на реометре *Haake MARS III*. Согласно соотношениям Кокса-Мерца, такие испытания эквивалентны испытаниям с вращающимся ротором, если угловая скорость осциллирующего ротора соответствует скорости сдвига расплава, достигаемой при вращении ротора [21, 22]. При обработке результатов, полученных для различных температур, использован принцип температурно-временной суперпозиции Больцмана, позволивший получить кривые зависимости динамического модуля сдвига G' и комплексной вязкости μ^* от угловой скорости осциллирующего ротора ω в более широком диапазоне изменения угловой скорости [19].

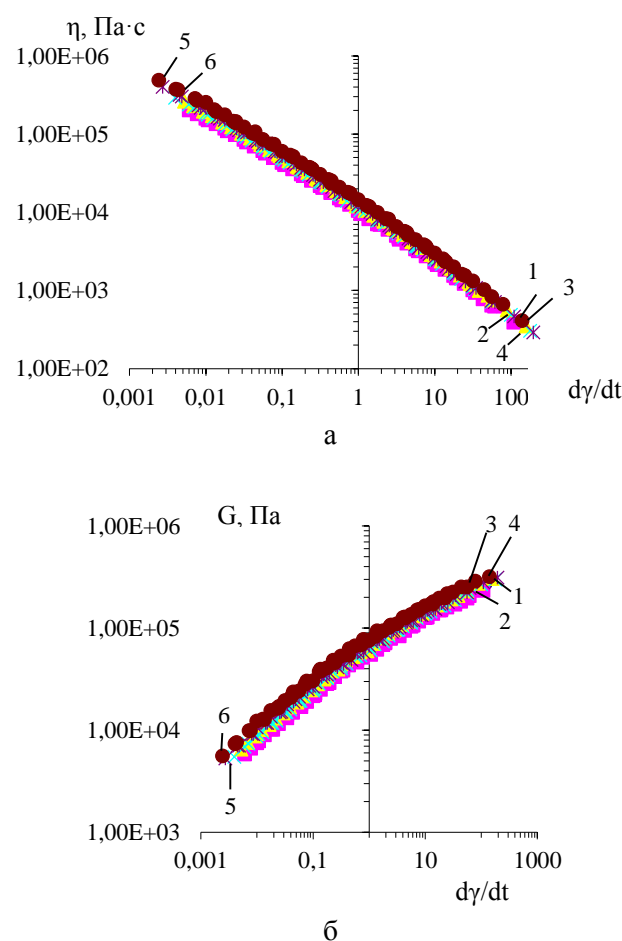


Рис. Зависимости комплексной вязкости (а) и динамического модуля сдвига (б) расплавов композитов от угловой скорости ротора, приведенные к $T_0 = 150$ °С, для различных концентраций подсолнечной лузги (цифры у кривых, 1 - 5%; 2 - 10%; 3 - 15%; 4 - 20%; 5 - 25%; 6 - 30%); dy/dt – угловая скорость сдвига
Fig. The dependences of the complex viscosity (a) and the dynamic shear modulus (б) of the composite melts on the angular velocity of the rotor, reduced to $T_0 = 150$ °С, for various concentrations of sunflower husk (figures on the curves, 1 - 5%; 2 - 10%; 3 - 15%; 4 - 20%; 5 - 25%; 6 - 30%); dy/dt is the angular shear rate

На рисунке представлены зависимости комплексной вязкости и динамического модуля сдвига, характеризующего упругость расплава, при температуре приведения 150 °С от скорости сдвига (угловой скорости осцилляций ротора при амплитуде 0,001 рад.) для пяти концентраций наполнителя. Как видно из графиков, комплексная вязкость и модуль сдвига рассматриваемых расплавов с различным содержанием наполнителя находятся практически на одном уровне. При этом введение лузги семян подсолнечника до 30% и компатибилизатора способствует снижению вязкости и упругости расплавов, что является свидетельством существенного улучшения технологичности композиций по сравнению с ПЭНД 273-83.

Все процессы биодеструкции полимерных материалов под действием факторов окружающей среды протекают в присутствии влаги и кислорода воздуха. Поэтому для сравнительной оценки исследованы влагопоглощения, ХПК и потеря массы композитов в лабораторном грунте при экспозиции в течение 12 месяцев. Представленные в табл. 2 результаты показывают, что по мере увеличения содержания наполнителя способность композитов к биодеструкции усиливается.

ВЫВОДЫ

Таким образом, применение в качестве наполнителя лузги семян подсолнечника при полу-

чении биоразлагаемых композиционных материалов позволяет значительно улучшить реологические характеристики, при этом физико-механические характеристики изменяются незначительно. Кроме того, показатель химического потребления кислорода единицей площади поверхности образца является более производительной и воспроизводимой оценкой в сравнении с традиционными способами оценки разлагаемости композиционных материалов [17].

Таблица 2

Величины влагопоглощение (ВП), ХПК, и потери массы в грунте (12 мес.) (ПМ) образцов композитов на основе, СЭВА(Ф) (10%), подсолнечная лузга (5-30%), ПЭГ (1%), ПЭНД:ПЭВД 1:1(Остальное) (n =5, P = 0,90)

Table 2. Moisture absorption (MA), COD, and mass loss in soil (12 months) (ML) of composites based on SEVA (F) (10%), sunflower husk (5-30%), PEG (1%), HDPE: LDPE 1: 1 (Rest) (n = 5, P = 0.90)

ПЛ, %	ВП, %	ХПК, мг О /дм ²	ПМ, %
5	0,24 ± 0,02	2,0 ± 0,7	1,1±0,2
10	0,36 ± 0,03	5,3 ± 0,6	2,5±0,5
15	0,38 ± 0,03	13,2 ± 2,2	5,3±0,6
20	0,40 ± 0,05	19,3 ± 2,2	6,4±0,6
25	0,53 ± 0,02	26,1 ± 1,2	7,5±0,7
30	0,62 ± 0,04	31,9 ± 1,6	8,3±0,7

ЛИТЕРАТУРА

1. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А., Дробышевская Е.Н., Урецкая О.В. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор). *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого*. 2015. № 2 (61). С. 31-41.
2. Во Тхи Хоай Тху, Аксенова Т.И., Сдобникова О.А., Самойлова Л.Г., Ананьев В.В. Свойства композиционных полимерных материалов, наполненных крахмалом. *Изв. вузов. Пробл. полиграфии и издат. дела*. 2008. № 5. С. 15-18.
3. Sherieva M.L., Shustov G.B., Beslaneeva Z.L. Biodegradable composites based on high-density polyethylene and starch. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 2008. 35(10). P. 23–26. DOI: 10.1177/0307174x0803501005.
4. Knitter M., Dobrzyńska-Mizera M. Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Modified with Thermoplastic Potato Starch. *Mechanics of Composite Materials*. 2015. 51. P. 245–252. DOI: 10.1007/s11029-015-9496-5.
5. Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П. Биоразлагаемые композиты на основе полиэтилена и кератина. *Вестн. Твер. гос. ун-та. Химия*. 2017. № 2. С. 39-44.
6. Глухих В.В., Шкуро А.Е., Гуда Т.А., Стоянов О.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор). *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. Т. 15. № 9. С. 75-82.
7. Севастьянов Д.В., Сутубалов И.В., Дасковский М.И., Шейн Е.А. Полимерные биокомпозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами (обзор). *Авиат. матер. и технологии*. 2017. № 4. С. 42-50. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50.

REFERENCES

1. Poddenezhny E.N., Boyko A.A., Alekseenko A.A., Drobyshevskaya E.N., Uretskaya O.V. Progress in obtaining biodegradable starch-based composite materials (review). *Vestn. Gomel. Gos. Tekhn. Un-ta im. P.O. Sukhogo*. 2015. N 2 (61). P. 31-41 (in Russian).
2. Vo Thi Hoai Thu, Aksenova T.I., Sdobnikova O.A., Samoilova L.G., Ananyev V.V. Properties of composite polymer materials filled with starch. *Izv. Vuzov. Probl. Poligraf. Izdat. Dela*. 2008. N 5. P. 15-18 (in Russian).
3. Sherieva M.L., Shustov G.B., Beslaneeva Z.L. Biodegradable composites based on high-density polyethylene and starch. *Int. Polym. Sci. Technol.* 2008. 35(10). P. 23–26. DOI: 10.1177/0307174x0803501005.
4. Knitter M., Dobrzyńska-Mizera M. Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Modified with Thermoplastic Potato Starch. *Mechan. Compos. Mater.* 2015. 51. P. 245–252. DOI: 10.1007/s11029-015-9496-5.
5. Prut E.V., Smykovskaya R.S., Kuznetsova O.P. Biodegradable composites based on polyethylene and keratin. *Vestn. Tver. Gos. Un-ta. Khim.*. 2017. N 2. P. 39-44 (in Russian).
6. Glukhikh V.V., Shkuro A.E., Guda T.A., Stoyanov O.V. Obtaining, properties and application of biodegradable wood-polymer composites (review). *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta*. 2012. V. 15. N 9. P. 75-82 (in Russian).
7. Sevastyanov D.V., Sutubalov I.V., Daskovsky M.I., Shein E.A. Polymer biocomposites based on biodegradable binders reinforced with natural fibers (overview). *Aviats. Mater. Technol.* 2017. N 4. P. 42-50 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50.

8. Колесникова Н.Н., Королева А.В., Лихачев А.Н., Луканина Ю.К., Пантюхов П.В., Попов А.А., Хватов А.В., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Абзалдинов Х.С. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена и древесной муки. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. Т. 16. № 21. С. 164-167.
9. Пантюхов П.В., Хватов А.В., Монахова Т.В., Попов А.А., Колесникова Н.Н. Деструкция материалов на основе ПЭВД и природных наполнителей. *Пласт. массы*. 2012. № 2. С. 40-42. DOI: 10.1177/0307174X1304000511.
10. Plackett D. Biodegradable polymer composites from natural fibres. *Biodegrad. Polymers for Indust. Appl.* 2005. P. 189-218. DOI: 10.1533/9781845690762.2.189.
11. Adrian C.P., Tofanica B.M., Gavrilescu D., Petrea P.V. Environmentally sound vegetal fiber-polymer matrix composites. *Cellulose Chem. and Technol.* 2011. 45(3). P. 265-274.
12. Голубев И.Г., Шванская И.А. Рециклинг отходов в АПК. М.: ФГБНУ «Росинформагротех». 2011. 296 с.
13. Базунова М.В., Чернова В.В., Салихов Р.Б., Кулиш И.И., Захаров В.П. Физико-химические свойства полимерных композитов на основе полиолефинов и лузги подсолнечника. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2018. Т. 23. № 1. С. 70-74. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2018.1.13.
14. Sui G., Fuqua M. A., Ulven C. A., Zhong W. H. A plant fiber reinforced polymer composite prepared by a twin-screw extruder. *Biores. Technol.* 2009. 100(3). P. 1246-1251. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.03.065.
15. Харьков В.В., Тунцев Д.В., Кузнецов М.Г. Термохимическая переработка лузги подсолнечника. *Вестн. Казан. гос. аграр. ун-та*. 2018. Т. 13. № 4 (51). С. 130-134. DOI: 10.12737/article_5c3de39d111083.70940804.
16. Шабарин А. А., Шабарин А.А., Водяков В.Н. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена и функционализированного методом алкоголиза сополимера этилена с винилацетатом. *Вестн. Мордов. ун-та*. 2016. № 2. С. 259-268. DOI: 10.15507/0236-2910.026.201602.259-268.
17. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н., Кузьмин А.М. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов и пивной дробины. *Вестн. Казан. гос. аграр. ун-та*. 2016. Т. 19. № 17. С. 67-70.
18. Феллер Е.Ю., Копылова О.И., Авдеева Д.А., Ефанов М.В., Беушев А.А., Коньшин В.В. Зависимость ростостимулирующих свойств от химического состава оболочек овса, лузги подсолнечника и торфа. *Ползунов. вестн.* 2019. № 1. С. 128-131. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.023.
19. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н., Кузьмин А.М. Получение биоразлагаемых упаковочных материалов на основе полиолефинов и свекловичного жома. *Техника и оборудование для села*. 2017. № 7. С. 14-19.
20. Лаздин Р.Ю., Аллаяров И.Р., Шуршина А.С., Захаров В.П. Реологические исследования полимерной композиции на основе полипропилена и лузги подсолнечника. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2017. Т. 22. № 4. С. 977-980.
21. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС. 2003. 312 с.
22. Куликовская К.А., Водяков В.Н., Шабарин А.А. Исследование физико-механических и реологических характеристик нанокмполитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 112-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5988.
8. Kolesnikova N.N., Koroleva A.V., Likhachev A.N., Lukaniina Yu.K., Pantyukhov P.V., Popov A.A., Khvatov A.V., Stoyanov O.V., Zaikov G.E., Abzaldinov Kh.S. Biodegradable composite materials based on polyethylene and wood flour. *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta*. 2013. V. 16. N 21. P. 164-167 (in Russian).
9. Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. Destruction of materials based on LDPE and natural fillers. *Plast. Massy*. 2012. N 2. P. 40-42 (in Russian). DOI: 10.1177/0307174X1304000511.
10. Plackett D. Biodegradable polymer composites from natural fibres. *Biodegrad. Polym. Indust. Appl.* 2005. P. 189-218. DOI: 10.1533/9781845690762.2.189.
11. Adrian C.P., Tofanica B.M., Gavrilescu D., Petrea P.V. Environmentally sound vegetal fiber-polymer matrix composites. *Cellulose Chem. Technol.* 2011. 45(3). P. 265-274.
12. Golubev I.G., Shvanskaya I.A. Waste recycling in agriculture. M.: FGBNU "Rosinformagrotekh". 2011. 296 p. (in Russian).
13. Bazunova M.V., Chernova V.V., Salikhov R.B., Kulish I.I., Zakharov V.P. Physical and chemical properties of polymer composites based on polyolefins and sunflower husk. *Vestn. Bashkir. Un-ta*. 2018.V. 23. N 1. P. 70-74 (in Russian). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2018.1.13.
14. Sui G., Fuqua M. A., Ulven C. A., Zhong W. H. A plant fiber reinforced polymer composite prepared by a twin-screw extruder. *Biores. Technol.* 2009. 100(3). P. 1246-1251. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.03.065.
15. Kharkov V.V., Tuntsev D.V., Kuznetsov M.G. Thermochemical processing of sunflower husk. *Vestn. Kazan. Gos. Agrar. Un-ta*. 2018. V. 13. N 4 (51). P. 130-134 (in Russian). DOI: 10.12737/article_5c3de39d111083.70940804.
16. Shabarin A.A., Shabarin A.A., Vodyakov V.N. Obtaining biodegradable composite materials based on polyethylene and alcohol-functionalized copolymer of ethylene with vinyl acetate. *Vestn. Mordov. Un-ta*. 2016. N 2. P. 259-268 (in Russian). DOI: 10.15507/0236-2910.026.201602.259-268.
17. Shabarin A.A., Shabarin A.A., Vodyakov V.N., Kuzmin A.M. Biodegradable composite materials based on polyolefins and beer grains. *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta*. 2016. V. 19. N 17. P. 67-70 (in Russian).
18. Feller E.Yu., Kopylova O.I., Avdeeva D.A., Efanov M.V., Beushev A.A., Konshin V.V. Dependence of growth-promoting properties on the chemical composition of oat shells, sunflower husks and peat. *Polzunov. Vestn.* 2019. N 1. P. 128-131 (in Russian).
19. Shabarin A.A., Shabarin A.A., Vodyakov V.N., Kuzmin A.M. Obtaining biodegradable packaging materials based on polyolefins and beet pulp. *Tekhn. Oborud. Sela*. 2017. N 7. P. 14-19 (in Russian).
20. Lazdin R.Yu., Allayarov I.R., Shurshina A.S., Zakharov V.P. Rheological studies of a polymer composition based on polypropylene and sunflower husks. *Vestn. Bashkir. Un-ta*. 2017. V. 22. N 4. P. 977-980 (in Russian).
21. Schramm G. Fundamentals of practical rheology and rheometry. M.: KolosS. 2003. 312 p. (in Russian).
22. Kulikovskaya K.A., Vodyakov V.N., Shabarin A.A. Investigation of physico-mechanical and rheological characteristics of nanocomposites of ultrahigh-molecular polyethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2019. V. 62. N 11. P. 112-116 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5988.

Поступила в редакцию (Received) 23.06.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 25.01.2021