

УДК 691.175.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.193383

Дослідження хімічної природи та поверхневих властивостей дисперсних наповнювачів рослинного походження

Ю. М. Данченко, В. А. Андронов, А. І. Карєв, Г. М. Черкашина,
В. В. Лебедєв, Т. В. Школьнікова, О. В. Бурлуцький, А. Г. Коссе,
Ю. В. Луценко, Д. Г. Яворська

Досліджено хімічну природу та поверхневі властивості дисперсних наповнювачів рослинного походження: гречаного (ГЛ) та вівсяного (ВЛ) лушпиння, деревного (ДБ) та хвойного (ХБ) борошна. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що у складі компонентів наповнювачів переважають кисневмісні атомні групи $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$. Виявлено, що на поверхні повітряно-сухих наповнювачів присутній гідроксильно-гідратний шар функціональних груп. Методом потенціометричного титрування водних суспензій за способом Паркса – Бобиренка встановлено, що усі наповнювачі відносяться до типу «поліфункціональне тверде тіло». Показано, що гідроксильно-гідратний поверхневий шар складається з функціональних груп, які мають близькі величини кислотно-основних характеристик. На поверхні наповнювачів додатково виявлені функціональні групи кислотного характеру: на поверхні ГЛ групи з $pK_a \approx 4,37-5,66$, на поверхні ХБ групи з $pK_a \approx 4,49-4,90$, а на поверхні ДБ групи з $pK_a \approx 3,91-4,30$. В результаті потенціометричного титрування показано, що кислотність поверхні наповнювачів знижується у ряду $\text{ДБ} > \text{ХБ} > \text{ГЛ} > \text{ВЛ}$, який співпадає з рядом, в якому зменшується сумарний вміст целюлози і лігніну та зростає стійкість наповнювачів до термоокислювальної деструкції. Виявлено, що швидкість гідролітичних процесів у водних суспензіях на межі поділу фаз зменшується у ряду $\text{ВЛ} > \text{ХБ} > \text{ГЛ} > \text{ДБ}$ та оберненопропорційно залежить від концентрації функціональних груп на поверхні наповнювачів, а також, що зміна швидкості гідролітичних процесів на межі поділу фаз в залежності від вмісту наповнювачів описується ступеневими функціями. Встановлено, що для ефективного застосування досліджуваних дисперсних відходів у композиційних матеріалах та в якості адсорбентів для вилучення забруднюючих речовин з рідин необхідні дисперсійні середовища з наступними діапазонами водневого показника: для ГЛ – $pH > 4,4$; ВЛ – $pH > 6,4$; ДБ – $pH > 3,9$; ХБ – $pH > 4,5$. Отримані результати дозволяють прогнозувати та регулювати кислотно-основні міжфазні взаємодії, а також обґрунтовано підходити до розробки нових ефективних технологій

Ключові слова: рослинні відходи, поверхня, хімічна природа, функціональна група, кислотно-основні характеристики

1. Вступ

Останнім часом при розробці «зелених» технологій і матеріалів набуло популярності використання дисперсних наповнювачів рослинного походження. Особливо актуальним є застосування відходів і продуктів переробки сільсько-

господарської та деревообробної промисловості. Серед них дисперсні продукти переробки багатотоннажних зернових культур: лушпиння рису [1–3], гречки [4–12], вівса [9, 10, 13], пшениці [13]. Продукти та відходи переробки деяких рослинних культур: лляне волокно [14], стебла бавовни [15] і соняшника. Відходи деревообробки: борошно хвої [9, 10], пальмове [16] і ананасове листя [17].

Відомо, що вплив на фізико-механічні, реологічні, експлуатаційні та інші характеристики композиційних матеріалів пов'язаний з багатьма властивостями дисперсних наповнювачів рослинного походження. Найважливішими з них є хімічний склад, розмір і морфологія поверхні частинок, спосіб попередньої обробки, умови зберігання, вміст та спосіб додавання у композит. Вплив цих факторів на характеристики наповнених композитів вивчаються багатьма дослідниками [1, 9, 12]. Проте, хімічна природа та кислотно-основні характеристики поверхневих функціональних груп частинок дисперсних наповнювачів рослинного походження, які безпосередньо впливають на міжфазні взаємодії у композитному матеріалі і зумовлюють більшість властивостей, досліджені недостатньо. В свою чергу хімічна природа і характеристики, в тому числі і кислотно-основні, функціональних груп поверхневого шару частинок, очевидно, зумовлені хімічним складом, умовами зберігання, способом попередньої хімічної, фізичної або механічної обробки дисперсних наповнювачів [2, 9, 12, 18].

Дисперсні наповнювачі рослинного походження є багатокомпонентними аморфними матеріалами, мають складну хімічну будову і, очевидно, нестабільні структуру і поверхневі властивості. Особливої уваги потребує вивчення кислотно-основних властивостей поверхні. Кислотно-основні характеристики важливі у зв'язку з тим, що під час утворення композитів на поверхні поділу фаз відбуваються кислотно-основні взаємодії між функціональними групами поверхні наповнювачів та матриці. Це підтверджується теоретичними та експериментальними дослідженнями щодо кислотно-основної природи міжфазних взаємодій у композиційних матеріалах [19, 20]. Інформація про кислотно-основні характеристики поверхневих функціональних груп дозволяє прогнозувати взаємодії на поверхні поділу фаз та регулювати властивості наповнених композитів [21].

Дослідження властивостей поверхневого шару перспективних дисперсних наповнювачів рослинного походження є однією з невирішених хіміко-технологічних задач. Для визначення хімічної природи та попередньої оцінки поверхневих властивостей частинок наповнювачів у більшості випадків використовуються хімічні та фізико-хімічні методи. Для інтерпретації і встановлення природи поверхні частинок особливо важливим дослідження якісного і кількісного хімічного складу наповнювачів та визначення кореляційних зв'язків в системі «хімічний склад – властивості поверхні». При цьому з'являється можливість встановлення природи певних окремих атомів або атомних груп, які входять до складу молекул і потенціально можуть розташовуватись на поверхні та зумовлювати як локальну, так і загальну кислотно-основну характеристику. Наприклад, у складі функціональних груп окремі атоми кисню $:O=$, нітрогену $:N\equiv$, сульфору $:S=$ зумовлюватимуть лужність, а атоми металів Me^{n+} , карбону $\equiv C^+$, силіцію $\equiv Si^+$ зумовлюватимуть кислотність поверхні за Льюїсом. В той же час, окремі функціональні групи: гідроксильні $-OH$, карбоксильні $-COOH$,

альдегідні –СОН, зумовлюватимуть кислотність або лужність поверхні за Бренстедом. Крім того, за аналогією з наповнювачами неорганічної природи [19–21], на поверхні можуть адсорбуватись молекули води, які формують гідроксильно-гідратний шар функціональних груп Бренстеда (ОН-груп) з широким спектром кислотно-основних характеристик. Тому, при дослідженні поверхневих властивостей першочерговою задачею є встановлення якісного і кількісного хімічного складу дисперсних наповнювачів рослинного походження.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Хімічний склад та поверхневі властивості деяких дисперсних матеріалів рослинного походження вивчені у роботах [22–27].

Так, хроматографічним аналізом водних, оксалатних і лужних екстракційних розчинів встановлено, що відходи переробки гречки (лушпиння і солома) містять гетероланцюгові природні полімери – полісахариди, а також уронові кислоти та деякі метали [22]. Сумарний вихід полісахаридів коливається в інтервалі 3,2–6,3 % для лушпиння і 7,6–12,2 % – для соломи. Виявлені в лужних екстрактах полісахариди мають складний моносахаридний склад і містять залишки рамнози, арабінози, ксилози, маннози, глюкози та галактози в залежності від виду відходів. Уронові кислоти містяться в усіх отриманих полісахаридах і представлені здебільшого галактуроновою кислотою.

В результаті хроматографічного аналізу водно-спиртових екстракційних розчинів досліджено амінокислотний склад лушпиння рису, гречки та соняшника [23]. Визначено, що загальна кількість вільних амінокислот в перерахунку на абсолютно суху речовину складає: у лушпинні рису – 0,06 мас. %, гречки – 0,05 мас. %, соняшника – 0,08 мас. %. Якісний склад незамінних амінокислот лушпиння представлений: рису і соняшника – валіном та лейцином, гречки – лейцином. Якісний склад замінних амінокислот лушпиння представлений: рису – аспарагіною та глютаміною кислотами, гречки – серином, фосфосерином та аспарагіною кислотою, соняшника – аспарагіном, глютаміною та γ -аміномасляною кислотами. Крім того, аналіз отриманих результатів показує, що лушпиння усіх досліджуваних культур містить також сечовину в кількості $4 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$ г/кг у лушпинні рису, гречки та соняшника відповідно.

Авторами [24, 25] досліджені якісний і кількісний хімічний склад неорганічних компонентів лушпиння і соломи рису, вівса, соняшника та гречки. Визначено, що загальна кількість золи, отриманої після випалу відходів при температурі 400–650 °С складає: вівса – 3,5–5,1 мас. %, рису – 6–22 мас. %, гречки – 1,7–5,8 мас. %. Авторами відмічається, що основним компонентом золи відходів рису і вівса є SiO_2 , а зола відходів гречки і соняшника складається здебільшого з карбонатів лужних і лужноземельних металів. З точки зору кислотно-основних характеристик, цікавим є вміст оксидів різної хімічної природи у золі відходів (табл. 1).

З табл. 1 випливає, що за вмістом неорганічних оксидів у золі найбільшою кислотністю характеризуються лушпиння і солома рису та вівса, відходи гречки мають лужні властивості, а лушпиння і солома соняшника мають амфотерний або слабколужний характер.

Таблиця 1

Хімічний склад золи дисперсних органічних наповнювачів (за даними [24])

Оксид	Вміст оксиду в лущинні та соломі, мас. %			
	гречки	рису	вівса	соняшника
Кислотні оксиди				
SiO ₂	1,7–4,0	91,7–95,5	62,1–69,8	1,5
Сумарний середній вміст кислотних оксидів	2,9	93,6	66,0	1,5
Оксиди лужних і лужноземельних металів				
K ₂ O	22,0–43,0	4,3–7,3	2,4–4,1	29,9
Na ₂ O	0,1–0,7	0,1–0,6	0,2–0,6	1,9
CaO	1,0–2,9	0,2–1,0	3,2–11,7	10,4
MgO	6,2–16,7	0,4–0,6	3,5–4,6	11,4
Сумарний середній вміст лужних оксидів	11,6	1,8	15,3	13,4
Оксиди амфотерних елементів				
Fe ₂ O ₃	0,1–0,4	0,1–0,2	0,1–1,8	0,2
Al ₂ O ₃	0,2–0,3	0,1–0,2	0,1–2,0	0,1
MnO	0,1–0,3	0,1–0,2	0,1–0,2	0,3
ZnO	0,06–0,12	0,01–0,03	0,02–0,06	0,06
CuO	0,004–0,030	0,001–0,002	0,004–0,008	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02–0,03	–	–	0,004
Ni ₂ O	0,005–0,009	–	–	–
Сумарний середній вміст амфотерних оксидів	0,03	0,12	0,47	0,12

В роботах [22, 24] досліджено хімічний склад неорганічних компонентів екстрактів відходів гречки та вівса. У водних, оксалатних і лужних екстрактах лущиння та соломи гречки знайдені іони лужних і лужноземельних металів Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺ (1–1000 мг/см³) та перехідних елементів Mn²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Si⁴⁺, Al³⁺ (0,04–9 мг/см³) [22]. Водні екстракти характеризуються високим вмістом іонів K⁺ (120–1060 мг/см³), Na⁺ (7–20 мг/см³), Ca²⁺ (1–2 мг/см³), Mg²⁺ (20–70 мг/см³), Zn²⁺ (1–4,5 мг/см³), Mn²⁺ (0,7–8,5 мг/см³), Fe³⁺ (0,2–6,2 мг/см³). У водних і кислотних екстрактах лущиння та соломи вівса знайдені усі вищезазначені іони. Водні екстракти характеризуються високим вмістом іонів K⁺ (80 мг/см³), Mg²⁺ (3 мг/см³), Ca²⁺ (5 мг/см³), Na⁺ (6 мг/см³) і невеликими кількостями іонів Si⁴⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ [24]. Необхідно відзначити, що в порівнянні з водою, при використанні 0,1н та 1н водних розчинів сильних кислот (HCl, H₂SO₄), кількість речовин, що потрапляють у екстракт, зростає у 2–5 разів. При цьому кислотність екстрагенту практично не впливає на кількість вилучених іонів Si⁴⁺, K⁺, Na⁺. В той же час наявність іонів сильних кислот дозволяє збільшити у 10–30 разів кількість вилучених іонів Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺,

Al³⁺. Зростання концентрації кислотного екстрагента також сприяє збільшенню вмісту вилучених речовин у екстрактах.

Авторами роботи [26] у водних екстрактах соломи вівса виявлені розчинні амінокислоти, аскорбінова і фолієва кислоти, рибофлавін, нікотинамід.

Відомо, що у відходах переробки гречки присутні органічні забарвлюючі речовини складної хімічної будови, які, очевидно, суттєво впливають на кислотно-основний характер поверхні частинок. Авторами [27] розроблена ефективна комплексна технологія для вилучення з лушпиння гречки органічних забарвлюючих і біологічно активних речовин складними водними кислотними екстрагентами з використанням зрідженого вуглекислого газу. Встановлено, що ступінь вилучення суттєво збільшується при підвищенні температури та зростанні ступеня дисперсності відходів.

Основними компонентами відходів переробки сільськогосподарських рослин є полісахарид целюлоза (30–50 %) і суміш ароматичних полімерів лігнін (20–30 %) [9, 18, 28, 29]. При використанні нескладних технологій одержують природні полімерні матеріали – технічну целюлозу, гідролізний лігнін, які можуть використовуватись у якості наповнювачів та адсорбентів [11, 12, 30, 31]. Целюлоза та лігнін не розчиняються і не гідролізуються у воді внаслідок великої молекулярної маси та утворенню численних внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків. Полімерні молекули містять велику кількість різноманітних функціональних груп з широким спектром кислотності, які при виході на поверхню зумовлюють кислотно-основну характеристику.

Інформаційним непрямим методом встановлення характеру поверхні є дослідження сорбційних властивостей дисперсних частинок наповнювачів по відношенню до речовин різної хімічної природи [32–36]. Наявність функціональних груп та кислотно-основний характер поверхні дисперсних відходів рослинного походження встановлено в роботі [32], в якій досліджені сорбційні властивості гречаного і лушпиння соняшника по відношенню до різних органічних і неорганічних реагентів. Виявилось, що попередня обробка кислотно-лужним способом, збільшує адсорбційну ємність частинок лушпиння обох видів у 2–3 рази. У роботах [33, 34] розглядаються кінетичні закономірності адсорбції на поверхні дисперсних матеріалів. В усіх вище перелічених роботах вивчена хімічна природа органічних та неорганічних сполук, які входять до складу багатьох популярних рослинних відходів. І завдяки цим дослідженням можна скласти доволі повну картину про хімічний склад дисперсних матеріалів рослинного походження. Але, при використанні відходів у якості наповнювачів для композиційних матеріалів вкрай необхідною є інформація про властивості поверхні дисперсних частинок, а саме, кислотно-основний характер поверхневих функціональних груп, що можуть взаємодіяти з матрицею матеріалу. Проте, в представлених дослідженнях, це питання не розглядається. Можливо, це пояснюється складністю інтерпретації результатів експериментальних досліджень вищевказаних дисперсних наповнювачів відомими фізико-хімічними методами. Це пов'язано з тим, що у зв'язку з природним походженням рослинних відходів, хімічний склад та поверхневі властивості частинок наповнювачів суттєво залежать від багатьох факторів, таких як кліматичні умови вирощування рослин, методи хімічної обробки (пестициди,

добрива, гербіциди та ін.), особливості технології переробки з метою отримання цільового продукту, умови зберігання та способи підготовки відходів для вторинного використання. Також відсутність вищевказаних досліджень може пояснюватись тим, що при розробці наповнених композиційних матеріалів часто нехтують нехімічними міжфазними взаємодіями, які, як вважається, на характеристики композитів впливають не суттєво.

Раніше в роботі [18] були досліджені хімічний склад, фізико-хімічні, морфологічні і поверхневі властивості дисперсних наповнювачів на основі рослинної сировини: гречаного і вівсяного лушпиння, деревного борошна і борошна хвої. Потенціометричним методом А. П. Нечипоренко вивчені кислотно-основні властивості поверхні частинок. Встановлені закономірності зміни поверхневих кислотно-основних властивостей від хімічного складу та фізико-хімічних характеристик наповнювачів. Але отримані результати дозволили надати лише узагальнену грубу оцінку кислотно-основних властивостей поверхні наповнювачів і не дають уявлення про хімічну будову та властивості функціональних поверхневих груп. Крім того, отримані результати не враховують тому поверхню наповнювачів, тобто не надають уявлення про концентрацію функціональних груп на одиниці площі поверхні дисперсної частинки.

Таким чином, невирішеним залишається питання дослідження хімічної природи і кислотно-основних характеристик поверхневих функціональних груп дисперсних наповнювачів рослинного походження. Також маловивченим є зв'язок між кислотно-основними характеристиками поверхневих функціональних груп, хімічною природою і кількісним вмістом органічних і неорганічних компонентів наповнювачів.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є дослідження хімічної природи і кислотно-основних характеристик поверхневих функціональних груп дисперсних наповнювачів на основі рослинної сировини гречаного (ГЛ) і вівсяного лушпиння (ВЛ), деревного (ДБ) і борошна хвої (БХ). Це надасть можливість прогнозувати і регулювати кислотно-основні взаємодії між поверхнею наповнювачів і дисперсійним середовищем.

Для досягнення мети роботи сформульовані наступні задачі:

– за допомогою методу ІЧ-спектроскопії встановити хімічну природу функціональних груп та з використанням потенціометричного титрування водних суспензій дослідити кислотно-основні властивості поверхні дисперсних наповнювачів рослинного походження;

– дослідити взаємозв'язок між кислотно-основними властивостями поверхневих функціональних груп, хімічною природою і кількісним вмістом органічних і неорганічних компонентів у наповнювачах;

– сформулювати практичні рекомендації для ефективного використання дисперсних наповнювачів рослинного походження.

4. Матеріали та методи дослідження

У якості матеріалів для дослідження були обрані дисперсні відходи переробки багатотоннажної сільськогосподарської продукції та деревообробної проми-

словості. Це гречане і вівсяне лушпиння. Для порівняльної характеристики обрані деревне і борошно хвої. Матеріали подрібнювались за допомогою млина та висушувались в однакових умовах у сушильній шафі при температурі 105 °С.

Для дослідження хімічної будови компонентів наповнювачів використовувався метод ІЧ-спектроскопії. Спектрограми отримувались на спектрофотометрі марки SPECORD 75 UR (Германія) при температурі 293–298 К в діапазоні хвильових чисел 4000–500 см⁻¹ при наступних налаштуваннях приладу: ширина щілини монохроматора – 3 нм, час запису – 13,2 хвилин, стала часу відхилення пера самописця – 1 секунда. Зразки для ІЧ-спектрів одержувались у вигляді пігулок з порошку наповнювача і КВг з масовим вмістом наповнювача близько 1 %.

Потенціометричне титрування водних суспензій наповнювачів за способом Паркса-Бобиренка [37] проводилось при кімнатній температурі 293–298 К за допомогою портативного рН-метра марки SX 711 (Китай) з точністю вимірювання водневого показника ±0,001 рН. У відповідності до методики, досліджувалась закономірність зміни значень рН суспензії в процесі титрування. Враховуючи той факт, що досліджувані наповнювачі характеризуються кислотою або слабкокислою поверхнею [18], в якості електроліту обраний лужний розчин КСl, а в якості титранта – 0,1М розчин НСl. Спочатку проводився холостий дослід. У потенціометричну комірку зі скляним і хлоридсрібним електродами додавалось 25·10⁻⁵ дм³ вихідного лужного електроліту (0,1М водний розчин КСl з рН₀≈10, величина якого регулювалась додаванням 0,1М розчину NaOH). Після стабілізації потенціалу скляного електрода (через 2–3 хвилини при безперервному перемішуванні магнітною мішалкою) розчин титрувався 0,1М розчином НСl до досягнення кінцевої точки титрування. При цьому титрант додавався малими порціями по 2·10⁻⁵ дм³ кожні 2–3 хвилини після стабілізації величини рН суспензії. Після цього проводилось робоче титрування. У потенціометричну комірку додавалось 25·10⁻⁵ дм³ 0,1М водного розчину КСl та наважка досліджуваного наповнювача (0,10; 0,25; 0,50 г). Суспензія перемішувалась магнітною мішалкою до стабілізації значення рН і фіксувалось значення рН_{суп.}. Після цього проводилось титрування суспензій як і в холостому досліді.

За результатами титрування кількість надлишково адсорбованих ОН-іонів на поверхні наповнювачів ($\Delta\Gamma$, моль/м²) розраховувалась за удосконаленою формулою:

$$\Delta\Gamma = \Delta pH \cdot \Delta V \cdot C / m \cdot S, \quad (1)$$

де $\Delta pH = pH_0 - pH_{суп.}$ – зміна рН суспензії в результаті гідролітичної адсорбції;

ΔV – об'єм доданого титранта, дм³; C – концентрація розчину НСl (титранта), моль/дм³; m – наважка наповнювача, г; S – питома поверхня наповнювача, м²/г (множник, який був доданий, для врахування концентрації функціональних груп на одиниці площі поверхні наповнювача); величини питомої поверхні наповнювачів прийняті 0,68; 0,75; 1,20 та 0,92 м²/г для ГЛ, ВЛ, ДБ та БХ відповідно [18].

За побудованими графіками залежності $pH_{суп.} = f(V)$ та $\Delta\Gamma = f(pH_0)$ визначались наступні характеристики та величини:

1) за характером графіку залежності $\Delta\Gamma=f(pH_0)$ оцінювалась хімічна природа поверхневих функціональних груп згідно класифікації [37]: поліфункціональне тверде тіло, монофункціональний сильний луг, біфункціональна поверхня з сильною та слабкою лужними групами; тверде тіло з слабколужною поверхнею

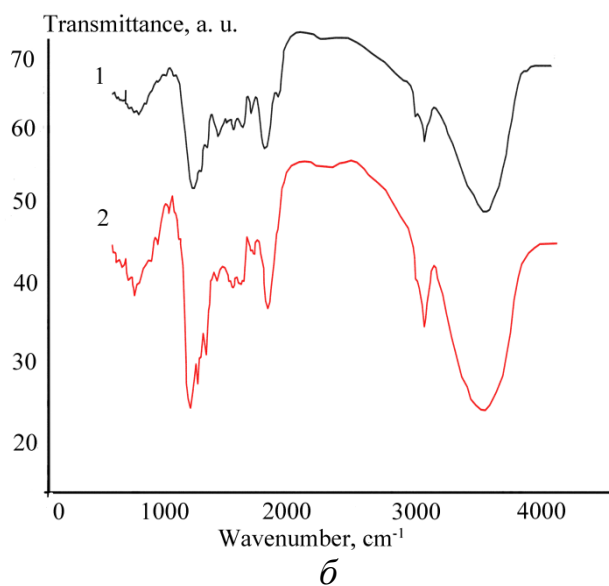
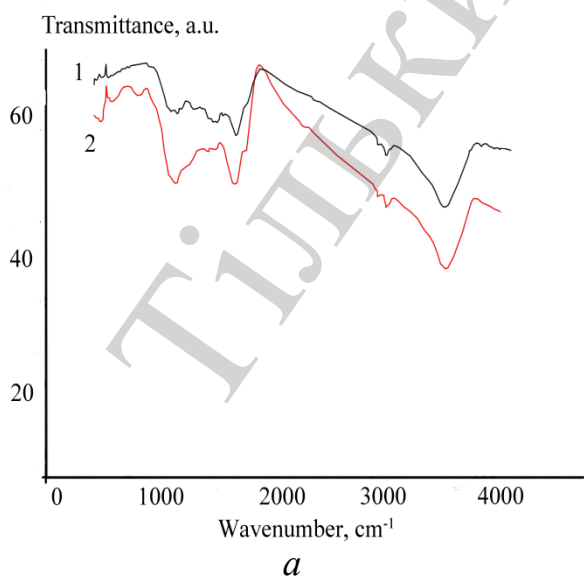
2) $pH_{\text{рівн.}}$ – величина рН суспензії, за якого відбувається адсорбція однакової кількості іонів H^+ та OH^- на поверхні наповнювача; визначалось як точка перетину кривих потенціометричного титрування розчину електроліту (холостий дослід) та суспензії (робоче титрування) на графіку $pH_{\text{сусп.}}=f(V)$;

3) $pH_{\text{ІТ}}$ – величина рН суспензії в ізоадсорбційній (ізоіоній) точці, яке вказує на перевагу поверхневих функціональних груп з певною кислотно-основною характеристикою (pK_a); визначалось як точка перетину трьох графіків $pH_{\text{сусп.}}=f(V)$ для різних наважок наповнювача та, для отримання більш точного значення, як точка перетину графіку $\Delta\Gamma=f(pH_0)$ з віссю абсцис, тобто при $\Delta\Gamma=0$; вважалось, що $pH_{\text{ІТ}}$ вказує на перевагу поверхневих функціональних груп з pK_a , тобто $pH_{\text{ІТ}}\approx pK_a$;

4) ν – величина обмінної здатності поверхневих функціональних груп наповнювача (характеристика швидкості гідролітичних процесів на межі поділу фаз), визначалась як тангенс кута нахилу прямої $\Delta\Gamma=f(pH_0)$, тобто значення множника k у рівнянні $\Delta\Gamma=k\cdot pH_0\pm b$.

5. Експериментальні результати дослідження хімічної природи компонентів та кислотно-основних поверхневих властивостей дисперсних наповнювачів рослинного походження методами ІЧ-спектроскопії та потенціометричного титрування водних суспензій

З використанням методу ІЧ-спектроскопії досліджена хімічна будова функціональних груп, які входять до складу сполук – компонентів наповнювачів до і після термічної обробки при $T=523$ К протягом 2 годин. Отримані спектрограми наповнювачів представлені на рис. 1.



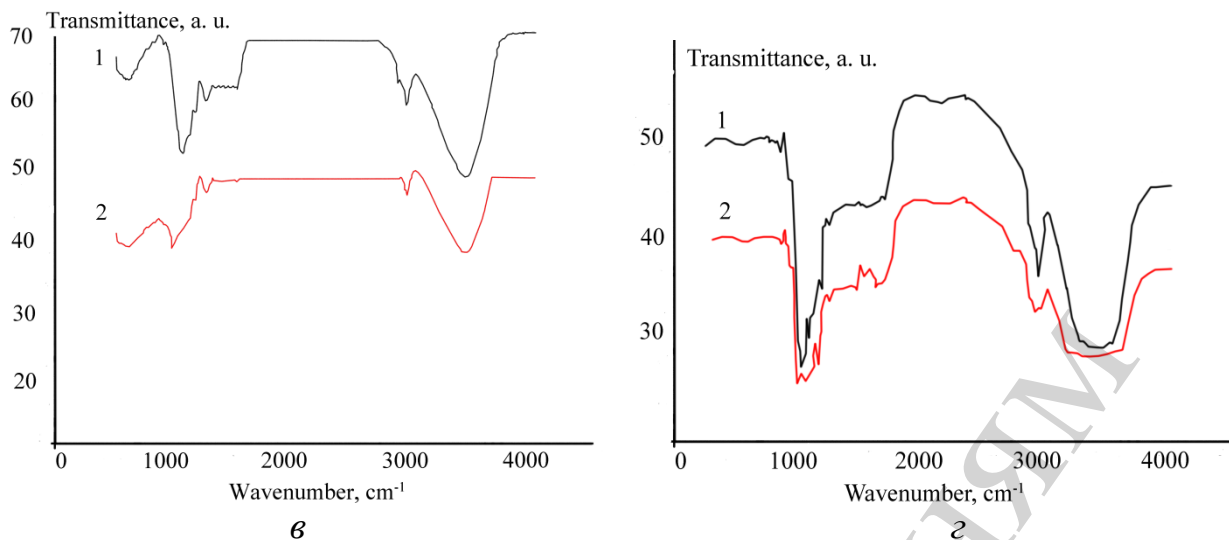


Рис. 1. Спектрограми: *a* – ГЛ, *б* – ВЛ, *в* – ДБ, *г* – БХ: 1 – без обробки, 2 – після термічної обробки

Як відмічалось раніше [18], для оцінки міри інтегральної (загальної) кислотності поверхні твердого тіла доволі зручним є використання теорії про «ізостан поверхні». Ізостан поверхні визначається як рівноважний стійкий стан інертності поверхні твердого тіла у суспензії, який характеризується відсутністю масопереносу заряджених іонів на межі поділу фаз [37]. Кількісно ізостан визначається ізоточкою, в якій певний час зберігається рівновага між іонами твердої поверхні та іонами рідкої фази. З точки зору маси виникає ізоадсорбційний стан (точка нульового заряду ТНЗ), а з точки зору заряду – ізоелектричний стан (ізоелектрична точка ІЕТ). Значення рН в ізоточці вказує на перевагу поверхневих функціональних груп з певною кислотно-основною характеристикою, яку відображає показник pK_a .

В роботі [18] потенціометричним методом за способом А. П. Нечипоренко були досліджені ізоадсорбційний стан та величина рН водних суспензій в ізоіонній точці для гречаного лушпиння (ГЛ), вівсяного лушпиння (ВЛ), деревного борошна (ДБ) і борошна хвої (БХ). Встановлено, що на поверхні ГЛ присутні два типи функціональних груп: слабо-кислотні і нейтральні. Поверхня ВЛ має характер близький до нейтрального. Поверхні ДБ та БХ мають загальний слабо-кислотний характер. Встановлено, що загалом інтегральна кислотність поверхні наповнювачів зменшується у ряду: БХ > ДБ > ГЛ > ВЛ. Виявлено, що за включенням БХ, кислотність поверхні прямопропорційно залежить від сумарного вмісту целюлози і лігніну у складі наповнювачів.

Для розширення уявлення про властивості ізоадсорбційного стану водних суспензій та встановлення кислотно-основних характеристик поверхневих функціональних груп вищезгаданих наповнювачів, проведені дослідження методом потенціометричного титрування Паркса–Бобиренка. З використанням удосконаленої формули (1) розрахована кількість надлишково адсорбованих ОН-іонів на поверхні.

На рис. 2–5 представлені графіки залежностей $pH_{\text{суп.}}=f(V)$ та $\Delta\Gamma=f(pH_0)$, які отримані в результаті титрування водних суспензій наповнювачів.

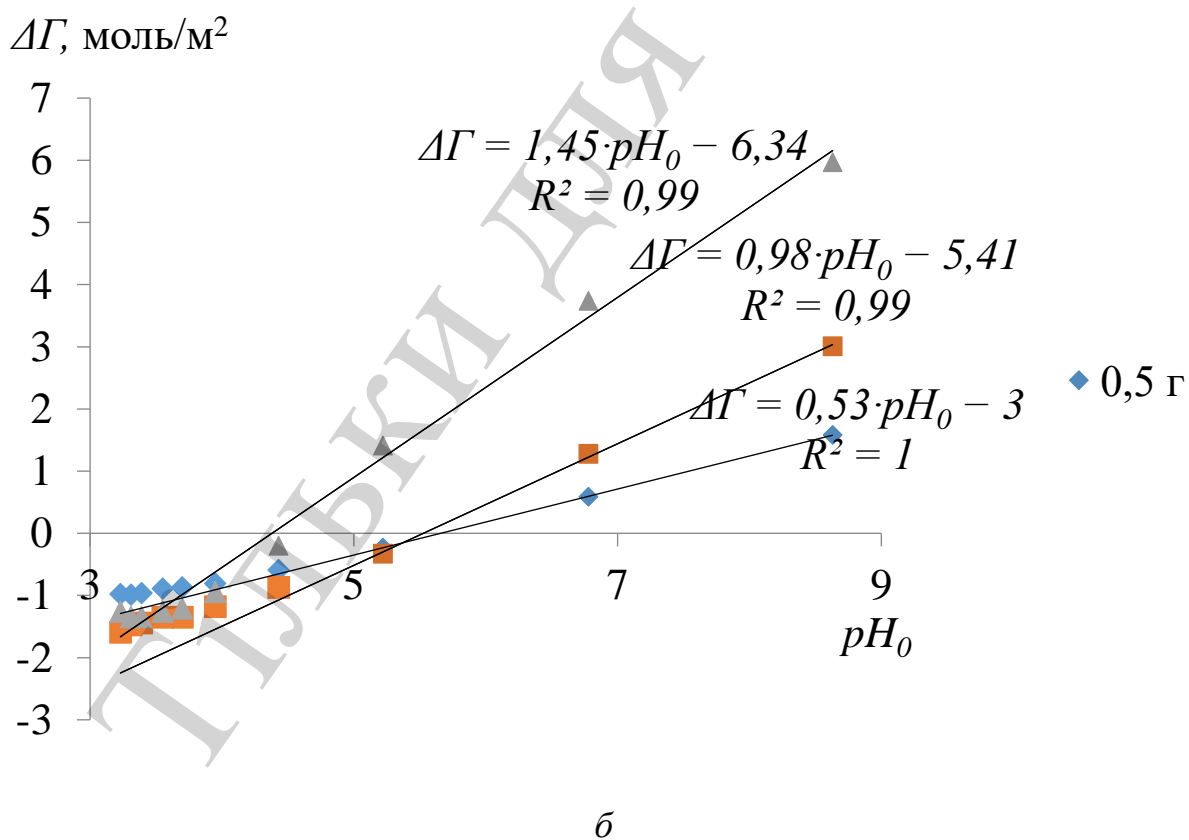
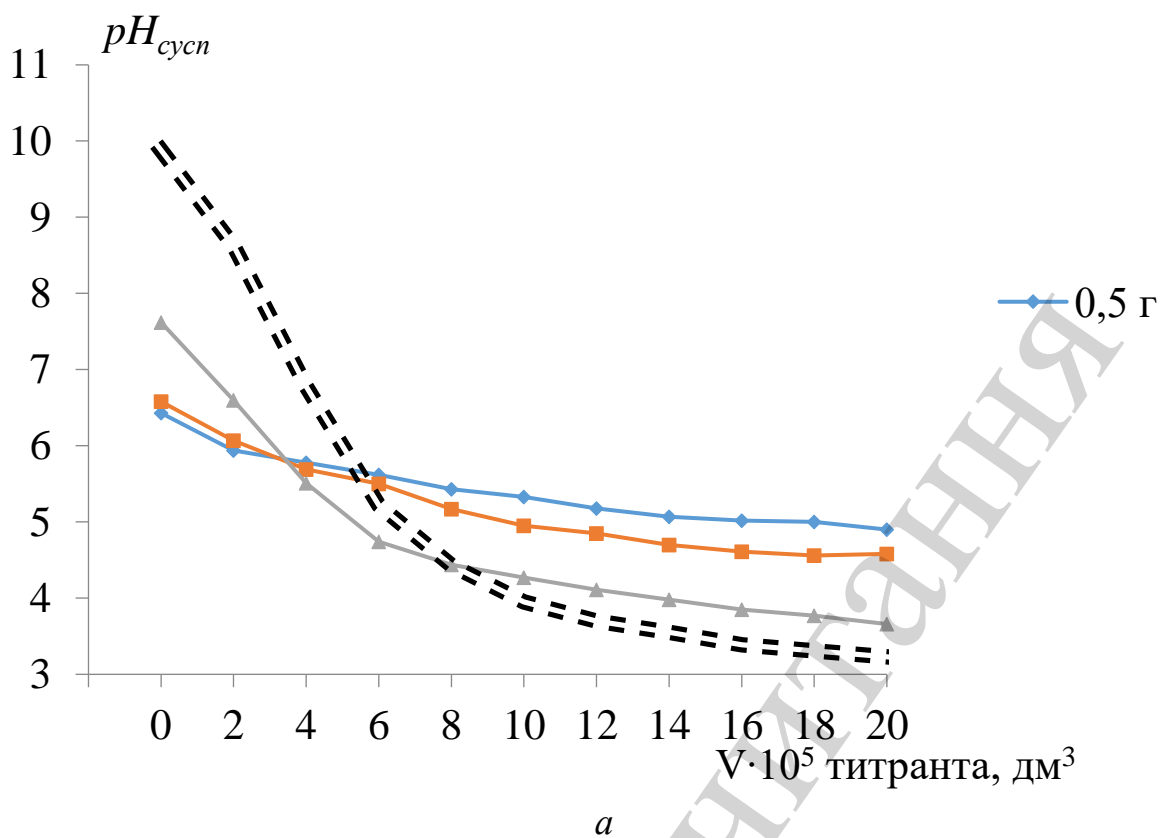
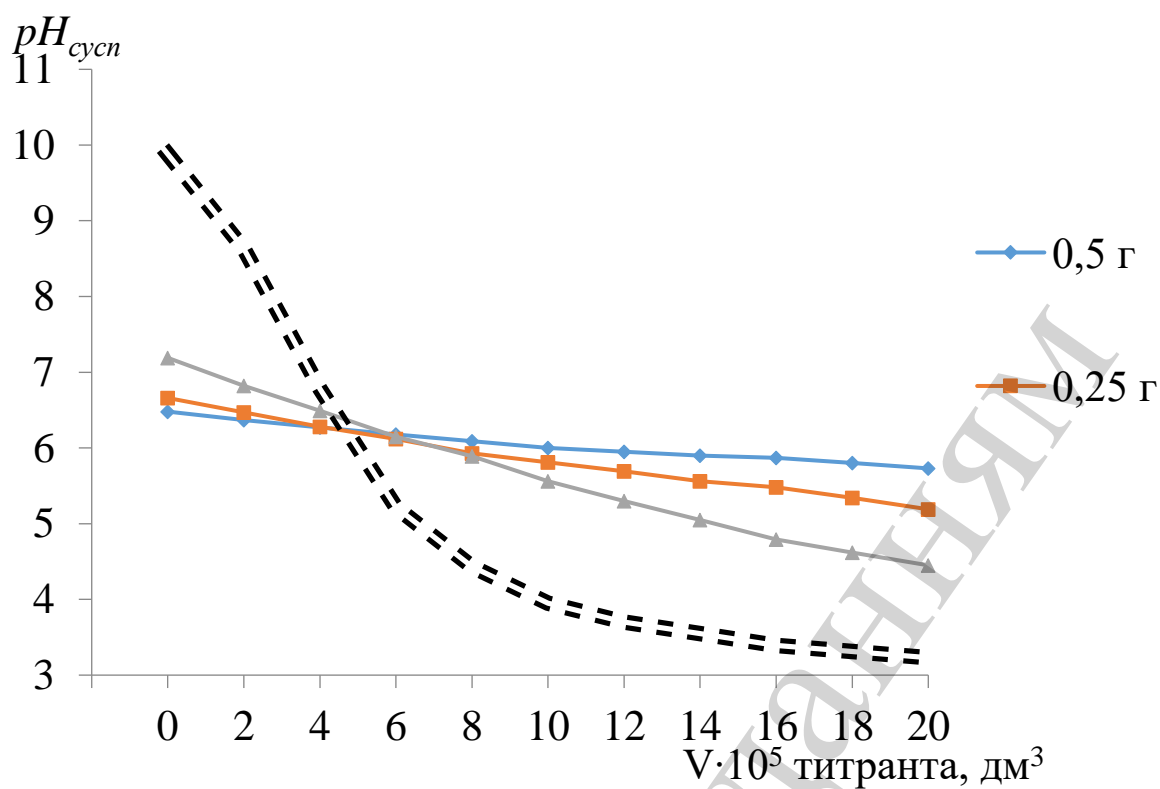
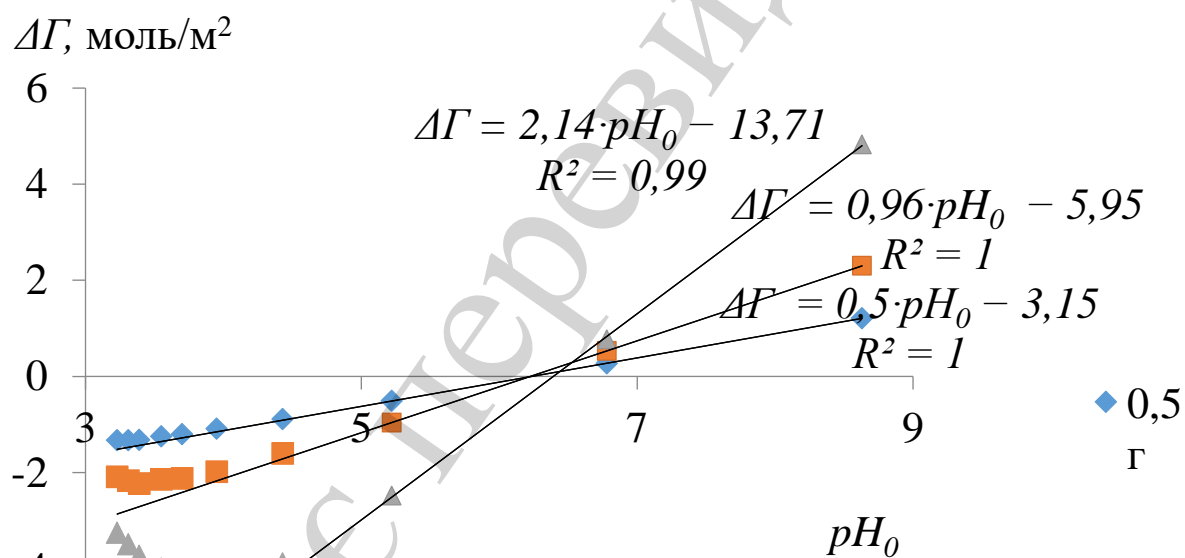


Рис. 2. Графіки залежностей: а – $pH_{\text{сусп.}}=f(V)$, б – $\Delta\Gamma=f(pH_0)$ для титрування водної суспензії ГЛ

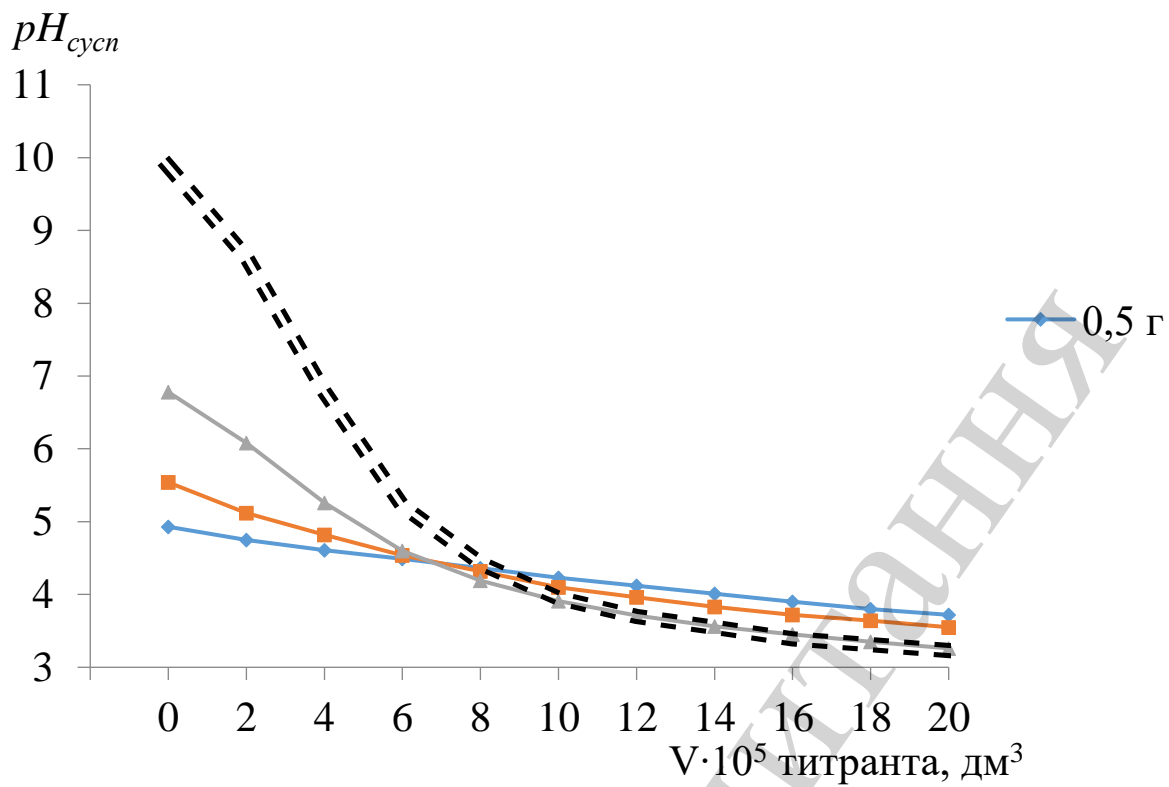


a

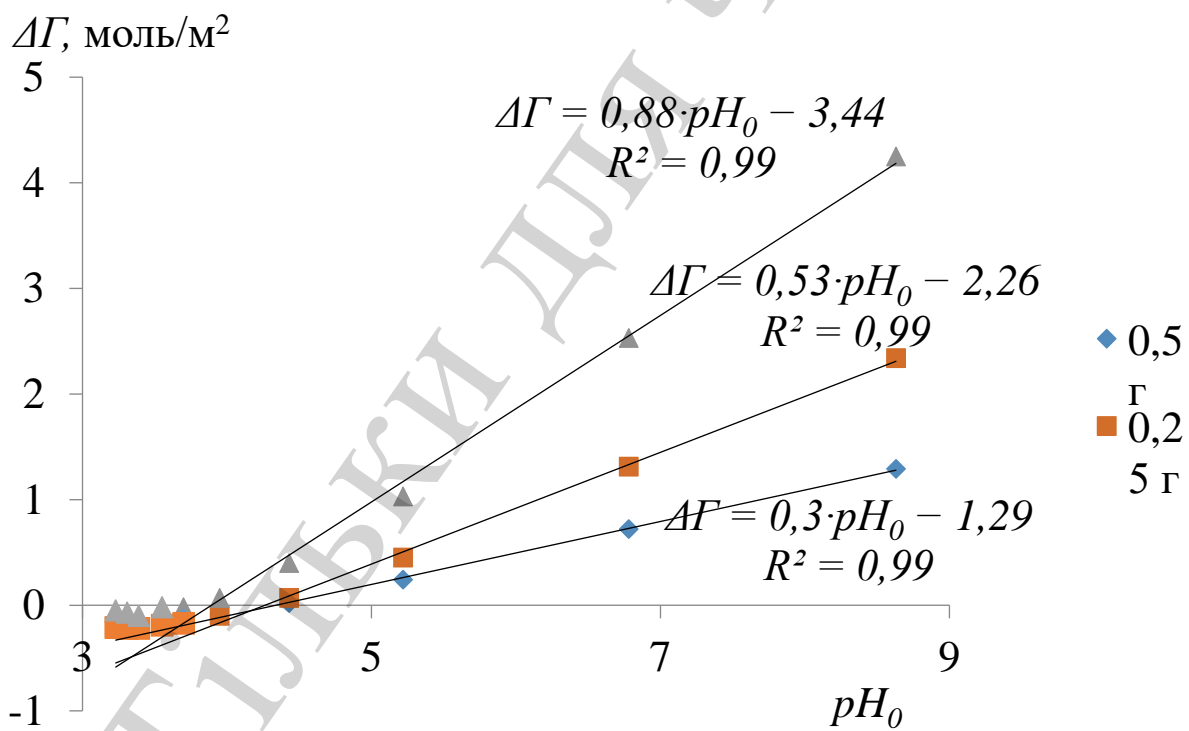


b

Рис. 3. Графіки залежностей: а – $pH_{\text{сусп.}}=f(V)$, б – $\Delta\Gamma=f(pN_0)$ для титрування водної суспензії ВЛ

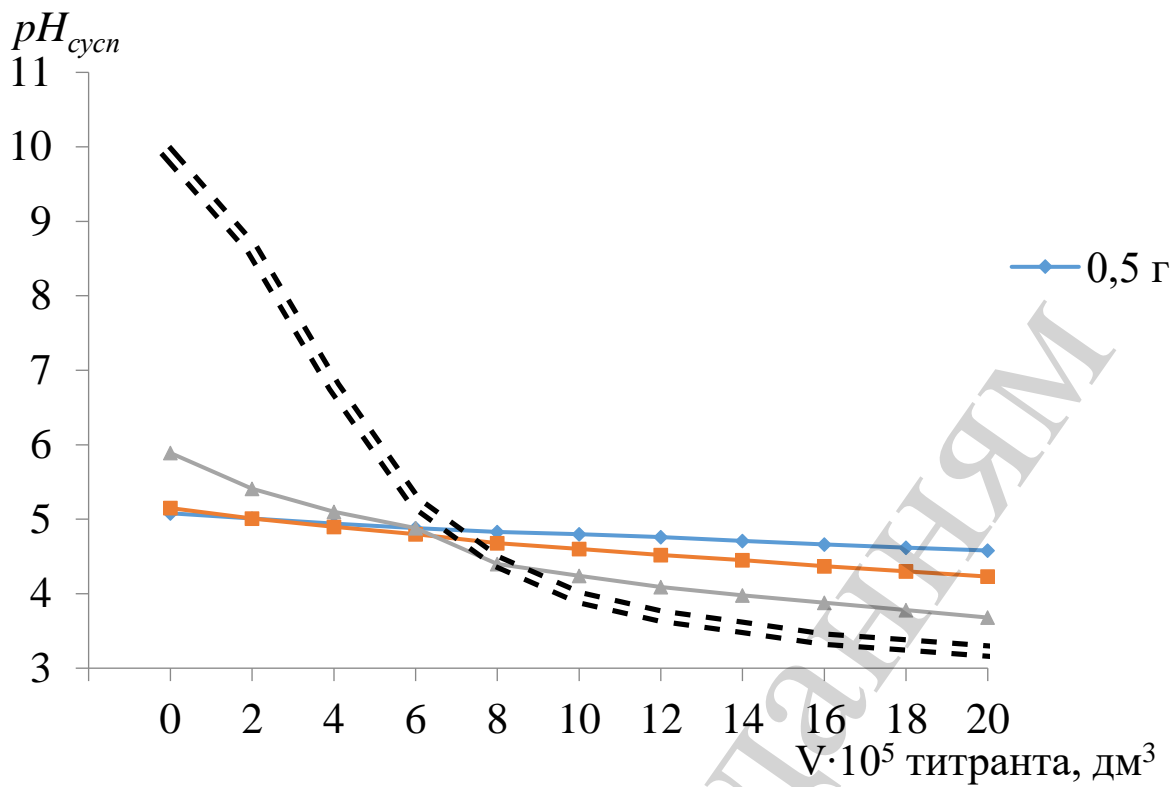


a

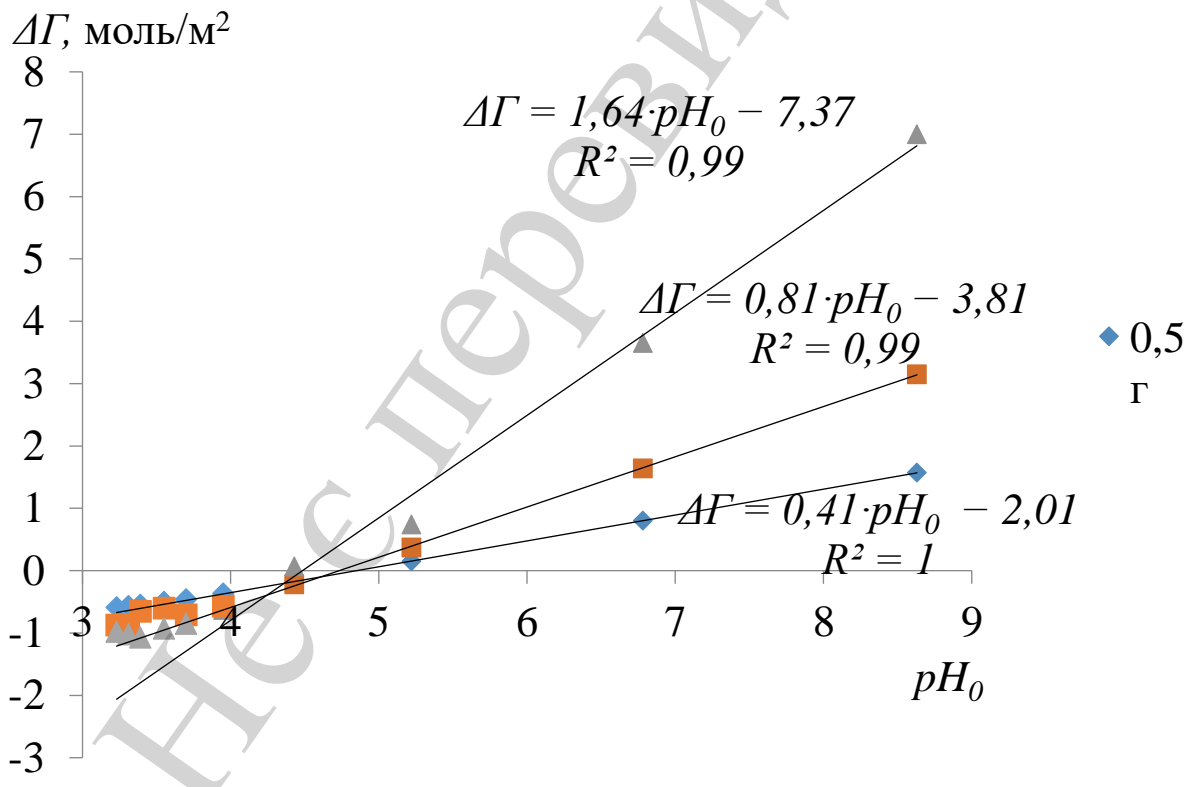


b

Рис. 4. Графіки залежностей: а – $pH_{\text{суп}} = f(V)$, б – $\Delta\Gamma = f(pH_0)$ для титрування водної суспензії ДБ



a



b

Рис. 5. Графіки залежностей: а – $pH_{\text{cusp}} = f(V)$, б – $\Delta\Gamma = f(pH_0)$ для титрування водної суспензії БХ

Графіки залежностей $pH_{\text{сусп.}}=f(V)$ (рис. 2–5, а) є кривими титрування, які відображають зміну водневого показника водних суспензій під час додавання порції титранту. Наведені криві побудовані за середніми значеннями $pH_{\text{сусп.}}$, розрахованими за результатами трьох паралельних дослідів.

6. Обговорення результатів дослідження хімічної будови та кислотно-основних властивостей поверхні дисперсних наповнювачів рослинного походження

В результаті аналізу ІЧ-спектрів усіх наповнювачів виявлені смуги поглинання, які характерні для целюлозовмісних матеріалів.

Так, інтенсивна смуга поглинання в області 3200–3500 см^{-1} викликана валентними коливаннями –ОН груп, залучених у водневі зв'язки, смуга при 3000–2800 см^{-1} – валентними коливаннями зв'язків в –СН і –СН₂ групах вуглеводнів, а при 1735–1740 см^{-1} – валентними коливаннями –С=О груп. Поглинання при 1160, 1107, 1060 і 1033 см^{-1} зумовлено валентними коливаннями –С–О– простих етерних зв'язків, а при 900 і 663 – деформаційними коливаннями –С–Н зв'язків. Поглинання при 1630 і 1650 см^{-1} викликано наявністю зв'язаної води в наповнювачах. Після термообробки спостерігається суттєве зменшення інтенсивності цієї смуги. Скелетні коливання ароматичного кільця лігніну проявляються при 1605, 1510 см^{-1} . Смуга поглинання з максимумом при 1033 см^{-1} , яка співвідноситься з деформаційними коливаннями зв'язку –С–О в целюлозі або геміцелюлозі однаково сильно виражена в спектрах вихідних зразків усіх наповнювачів.

Встановлено, що після термічної обробки спостерігається зниження інтенсивності смуг 3600–3100 см^{-1} , які відповідають за –ОН валентні коливання з максимумом при 3330 см^{-1} , залучених в систему водневих зв'язків і пов'язані з наявністю вологи на поверхні усіх наповнювачів. Таким чином, наявність гідроксильно-гідратного шару на поверхні частинок наповнювачів є очевидною. Очевидним також є той факт, що функціональні групи гідроксильно-гідратного поверхневого шару визначають кислотно-основні взаємодії на поверхні поділу фаз.

До відмінностей хімічної будови ГЛ та ВЛ в порівнянні з ДБ та ХБ можна віднести наявність широкої смуги скелетних коливань функціональних груп з ароматичними фрагментами в області 1614–1570 см^{-1} , які зумовлюють підвищення термічної стійкості цих наповнювачів. При цьому, для ГЛ загальна кількість ароматичної складової більша в порівнянні з ВЛ, що в свою чергу, можливо, зумовлює підвищену термостійкість: термодеструкція ГЛ починається тільки після $T > 493$ К, а ВЛ – після $T > 473$ К. В той же час термодеструкція ДБ та БХ починається вже при $T > 433$ – 443 К [18].

Таким чином, за результатами аналізу ІЧ-спектрів наповнювачів можна зробити наступні висновки:

– спектральним аналізом встановлено, що серед атомних груп, які входять до складу компонентів наповнювачів та, очевидно, обумовлюють кислотно-основні властивості, переважають оксигенвмісні групи –ОН, –С–О та –С=О; перелічені атомні групи в свою чергу можуть бути у складі більш складних функціональних груп, таких як, карбоксильні, складні етерні або альдегідні;

– з'ясовано, що у складі ГЛ та ВЛ присутні ароматичні сполуки, які підвищують термічну стійкість цих наповнювачів;

– зменшення після термообробки інтенсивності смуг що відповідають за валентні коливання –ОН груп з водневими зв'язками, свідчить про наявність на поверхні повітряно-сухих наповнювачів значної кількості адсорбційної води, яка формує гідроксильно-гідратний поверхневий шар функціональних груп Бренстеда;

– враховуючи різноманітний хімічний склад наповнювачів рослинного походження можна передбачити, що на поверхні частинок присутні функціональні групи Бренстеда з широким спектром кислотно-основних характеристик.

За характером графіків залежностей $\Delta G = f(pH_0)$ (рис. 2–5, б) та згідно класифікації [37], усі досліджувані наповнювачі відносяться до типу «поліфункціональне тверде тіло». Про це говорить характер графіку залежності, на якому спостерігається дві ділянки: лінійна ділянка позитивних значень ΔG і нелінійна ділянка від'ємних значень ΔG . Область позитивних значень характеризує процес адсорбції іонів OH^- на поверхні наповнювачів в суспензіях з певним водневим показником pH_0 . Кількість адсорбованих іонів прямопропорційно зростає з підвищенням pH_0 , тобто зі збільшенням концентрації іонів OH^- у розчині. Лінійність цієї ділянки графіку зумовлена тим, що при даних значеннях pH_0 в суспензіях переважно відбувається адсорбція іонів OH^- , швидкість якої є найбільшою в порівнянні з іншими гідролітичними процесами. Апроксимація здійснювалась саме для цих ділянок графіків. Після перетину з віссю абсцис у ізoadсорбційній точці ($pH_{\text{пт}}$) графік втрачає лінійність і виникає нелінійна ділянка від'ємних значень ΔG . Таким чином, можна стверджувати, що на ділянці позитивних значень ΔG процес адсорбції на поверхні наповнювачів у водних суспензіях є домінуючим і активно відбувається в діапазоні водневого показника суспензії $pH_0 > pH_{\text{пт}}$. Нелінійність графіку залежності в області від'ємних значень ΔG , очевидно, пов'язано з тим, що в суспензіях, окрім адсорбції іонів OH^- , набувають інтенсивності інші гідролітичні процеси. Процеси адсорбції іонів OH^- уповільнюються. При зростанні концентрації іонів H^+ , тобто зниженні водневого показника, виникають процеси десорбції іонів OH^- та конкурентної адсорбції іонів H^+ . Крім того, з підвищенням кислотності середовища можливі процеси екстракції, можливість яких зазначається у роботах [26, 27].

На твердих поверхнях «поліфункціонального твердого тіла» відсутні адсорбовані домішки, ступінь дисоціації яких перевищує ступінь дисоціації поверхневих функціональних груп самого наповнювача і можуть змінити хімічну рівновагу на поверхні поділу фаз [37]. Це означає, що усі гідролітичні процеси, які спостерігаються в процесі титрування суспензій, відбуваються на межі поділу фаз та відображають кислотно-основні характеристики поверхневих функціональних груп наповнювачів. Також, очевидно, що визначення досліджуваних наповнювачів як «поліфункціональних твердих тіл» свідчить про те, що на поверхні частинок присутній гідроксильно-гідратний шар функціональних груп з близькими значеннями констант кислотної дисоціації pK_a .

У табл. 2 представлені результати розрахунку характеристик водних суспензій наповнювачів за отриманими графіками потенціометричного титрування $pH_{\text{суп.}}=f(V)$ та $\Delta\Gamma=f(pH_0)$.

Таблиця 2
Характеристики водних суспензій наповнювачів

Наповнювач	Наважка m , г	$pH_{\text{рівн.}}$ (метод Паркса-Бобиренка)	$pH_{\text{рівн.}}$ (метод Нечипоренко) [18]	$pH_{\text{ПТ}}$ (метод Паркса-Бобиренка)	$pH_{\text{ПТ}}$ (метод Нечипоренко) [18]	ν
ГЛ	0,10	4,43	5,53 6,16	4,37	5,83 6,30	1,45
	0,25	5,50		5,52		0,98
	0,50	5,62		5,66		0,53
ВЛ	0,10	6,49	6,15 6,30	6,41	6,18 6,32	2,14
	0,25	6,28		6,22		0,96
	0,50	6,27		6,30		0,50
ДБ	0,10	5,56	5,29	3,91	5,52	0,88
	0,25	5,93		4,26		0,53
	0,50	6,09		4,30		0,30
БХ	0,10	5,89	5,02	4,49	5,36	1,64
	0,25	6,12		4,70		0,81
	0,50	6,18		4,90		0,41

З даних, представлених у табл. 2, видно, що застосування методу потенціометричного титрування Паркса – Бобиренка в порівнянні з методом Нечипоренко дозволяє отримати уточнені значення $pH_{\text{рівн.}}$ та $pH_{\text{ПТ}}$. Метод дозволив додатково виявити на поверхні наповнювачів функціональні групи кислого характеру. Так, на поверхні ГЛ виявлені групи з $pK_a \approx 4,37-5,66$, на поверхні БХ групи з $pK_a \approx 4,49-4,90$, а на поверхні ДБ групи з $pK_a \approx 3,91-4,30$. Очевидно, це пов'язано з тим, що по-перше, метод Нечипоренко надає загальну (інтегральну) кислотно-основну характеристику, яка вказує на кислотність функціональних груп, які переважають на поверхні. Таким чином, можна стверджувати, що кількість виявлених груп кислого характеру на поверхні наповнювачів є невеликою і вплив цих груп на загальний кислотно-основний характер є незначним. По-друге, методом Нечипоренко була досліджена тільки одна наважка наповнювачів ($\sim 0,2$ г), а в методі потенціометричного титрування були використані три наважки (0,1; 0,25 і 0,5 г), що дозволило отримати уточнені результати. Загалом, за результатами потенціометричного титрування, кислотність поверхні наповнювачів зменшується у ряду ДБ>БХ>ГЛ>ВЛ. Цей ряд повністю збігається з рядом, в якому зменшується сумарний вміст целюлози і лігніну у досліджуваних наповнювачах та збільшується стійкість наповнювачів до термоокислювальної деструкції, які виявлені у роботі [18]. Таким чином, на основі вищевикладеного можна зробити висновок, що для дослідження кислотно-основних характеристик поверхні дисперсних наповнювачів рослинного походження більш інформативним є метод потенціометричного титрування Паркса – Бобиренка.

Потенціометричне титрування трьох наважок наповнювачів дозволило визначити величину обмінної здатності поверхневих функціональних груп наповнювачів, тобто характеристику швидкості гідролітичних процесів на поверхні v . Ця величина визначалась як тангенс кута нахилу прямої $\Delta\Gamma=f(pH_0)$ до осі абсцис або як величина множника k у рівнянні $\Delta\Gamma=k \cdot pH_0 \pm b$ (табл. 2). Отримані результати свідчать про те, що швидкість гідролітичних процесів на межі поділу фаз у водних суспензіях зменшується в ряду ВЛ>БХ>ГЛ>ДБ та залежить від концентрації функціональних груп на поверхні наповнювачів. Показано, що зі зменшенням концентрації функціональних груп зростає швидкість міжфазних гідролітичних процесів. Ці дані співвідносяться з величинами питомої поверхні наповнювачів та з часом встановлення рівноважного стану у суспензіях [18]. Питома поверхня і час встановлення рівноважного стану в суспензіях наповнювачів зменшуються в ряду ДБ>БХ>ВЛ>ГЛ.

Відомо, що швидкість адсорбційних процесів у водних суспензіях неорганічних адсорбентів в залежності від вмісту дисперсної фази змінюється за ступеневими функціями [34, 35, 38]. Апроксимація отриманих залежностей, навіть за наявності обмеженої кількості даних, виявила, що на поверхні дисперсних наповнювачів рослинного походження ця залежність також описується рівняннями ступеневих функцій (рис. 6).

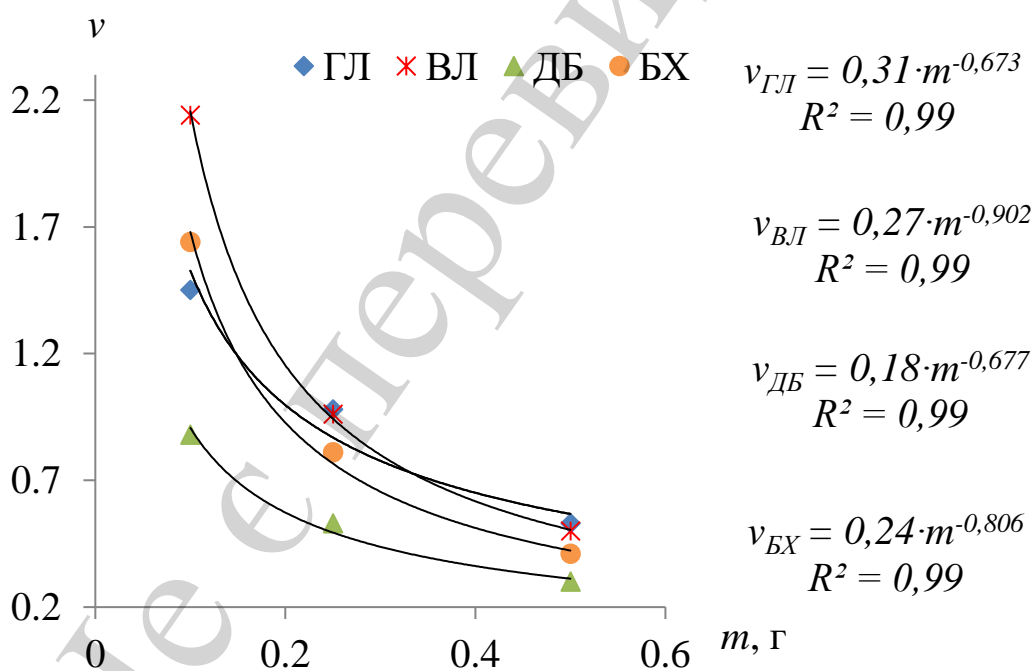


Рис. 6. Залежність швидкості гідролітичної адсорбції на межі поділу фаз від вмісту наповнювачів у водних суспензіях

Отримані графіки залежностей свідчать про те, що у водних суспензіях усіх досліджуваних дисперсних наповнювачів рослинного походження гідролітичні процеси на межі поділу фаз відбуваються за однаковими закономірностями. Швидкість гідролітичних процесів у водних суспензіях зменшується зі збі-

льшенням наважки (вмісту) дисперсних наповнювачів, що не протирічить результатам досліджень інших авторів [35, 38].

Таким чином, отримані результати надають більш повну інформацію про кислотно-основні властивості поверхні досліджуваних наповнювачів, що в свою чергу дозволяє прогнозувати і регулювати взаємодії на поверхні поділу фаз у дисперсних системах. Дисперсні відходи рослинного походження активно використовуються для створення композиційних матеріалів, як в бетонах на водній основі [4], так і в полімерах на органічній основі [1–7, 12–16]. Також ці відходи можуть застосовуватись як адсорбенти для вилучення забруднюючих речовин з водних та органічних рідких середовищ [32–36]. В обох випадках для створення ефективних технологій виникає необхідність достовірної інформації щодо можливих меж використання того чи іншого дисперсного матеріалу. Це зумовлено необхідністю забезпечити якомога більш інтенсивні кислотно-основні взаємодії на поверхні поділу фаз, що у першому випадку забезпечує поліпшені властивості композитів, а у другому – ефективне вилучення забруднювачів. Встановлено, що для ефективного застосування досліджуваних дисперсних відходів у композитах та в якості адсорбентів необхідні наступні діапазони водневого показника дисперсійних середовищ: для ГЛ – $pH > 4,4$; ВЛ – $pH > 6,4$; ДБ – $pH > 3,9$; БХ – $pH > 4,5$. При цьому необхідно зазначити, що чим вище значення водневого показника для дисперсійного середовища, тим більш інтенсивними є процеси на межі поділу фаз. Також, як показують отримані графіки, зазначені межі можуть дещо змінюватись з урахуванням вмісту наповнювачів у суспензіях і для встановлення цих меж необхідні подальші дослідження. Враховуючи особливості проведених експериментів (у водних суспензіях), ці рекомендації більш доцільно застосовувати у водних дисперсійних середовищах. З деякими припущеннями також можна використати й у органічних малополярних середовищах, але в цьому випадку для ефективного застосування необхідні додаткові експериментальні дослідження.

7. Висновки

1. Проведені експериментальні дослідження хімічної природи та поверхневих властивостей дисперсних наповнювачів рослинного походження – гречаного лушпиння, вівсяного лушпиння, деревного борошна та борошна хвої. ІЧ-спектроскопічні дослідження дозволили визначити характерні для целюлозовмісних матеріалів смуги поглинання. Встановлено, що серед атомних груп, які входять до складу компонентів наповнювачів та обумовлюють кислотно-основні поверхневі властивості, переважають оксигенвмісні групи $-OH$, $-C-O-$ та $-C=O$. Атомні групи в свою чергу можуть бути у складі більш складних функціональних груп, таких як карбоксильні, складні етерні або альдегідні. Встановлено, що на поверхні повітряно-сухих наповнювачів присутній гідроксильно-гідратний поверхневий шар функціональних груп Бренстеда з широким спектром кислотно-основних властивостей.

2. З використанням методу потенціометричного титрування водних суспензій за способом Паркса – Бобиренка досліджені кислотно-основні характеристики поверхневих функціональних груп наповнювачів. Встановлено, що всі

досліджувані наповнювачі відносяться до типу «поліфункціональне тверде тіло». Гідролітичні адсорбційні процеси, які спостерігаються в процесі титрування суспензій відбуваються на межі поділу фаз і відображають кислотно-основні характеристики поверхневих функціональних груп. Показано, що гідроксильно-гідратний поверхневий шар наповнювачів складається з функціональних груп з близькими значеннями констант кислотної дисоціації. На поверхні наповнювачів додатково виявлені функціональні групи кислого характеру: на поверхні ГЛ – групи з $pK_a \approx 4,37-5,66$, на поверхні БХ – групи з $pK_a \approx 4,49-4,90$, а на поверхні ДБ – групи з $pK_a \approx 3,91-4,30$. Загалом, за результатами потенціометричного титрування встановлено, що кислотність поверхні наповнювачів зменшується у ряду ДБ>БХ>ГЛ>ВЛ. Цей ряд повністю збігається з рядом, в якому зменшується сумарний вміст целюлози і лігніну та зростає стійкість наповнювачів до термоокислювальної деструкції. Виявлено, що зміна швидкості гідролітичних процесів у суспензіях на межі поділу фаз в залежності від вмісту (наважки) наповнювачів описується ступеневими функціями. Встановлено, що швидкість гідролітичних процесів зменшується в ряду ВЛ>БХ>ГЛ>ДБ та зворотньопропорційно залежить від концентрації функціональних груп на поверхні наповнювачів.

3. Встановлено, що для ефективного застосування досліджуваних дисперсних відходів у композиційних матеріалах та в якості адсорбентів для вилучення забруднюючих речовин з рідин необхідні дисперсійні середовища з наступними діапазонами водневого показника: для ГЛ – $pH > 4,4$; ВЛ – $pH > 6,4$; ДБ – $pH > 3,9$; БХ – $pH > 4,5$. При цьому доцільно використовувати дисперсійні середовища з якомога більшими значеннями водневого показника.

Література

1. Zini, E., Scandola, M. (2011). Green composites: An overview. *Polymer Composites*, 32 (12), 1905–1915. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.21224>
2. Petchwattana, N., Covavisaruch, S. (2013). Effects of rice hull particle size and content on the mechanical properties and visual appearance of wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride). *Journal of Bionic Engineering*, 10 (1), 110–117. doi: [https://doi.org/10.1016/s1672-6529\(13\)60205-x](https://doi.org/10.1016/s1672-6529(13)60205-x)
3. Sadritdinov, A. R., Lazdin, R. Y., Zakharova, E. M., Shurshina, A. S., Zakharov, V. P., Kulish, E. I. (2018). Ways to improve physico-mechanical properties of polymer composites on the basis of secondary polypropylene and natural extenders. *Letters on Materials*, 8 (4), 406–409. doi: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-4-406-409>
4. Vaickelionis, G., Valančienė, V. (2016). Lightweight Concrete with an Agricultural Waste – Buckwheat Husk. *Materials Science*, 22 (1), 98–104. doi: <https://doi.org/10.5755/j01.ms.22.1.8662>
5. Andrzejewski, J., Barczewski, M., Szostak, M. (2019). Injection Molding of Highly Filled Polypropylene-based Biocomposites. Buckwheat Husk and Wood Flour Filler: A Comparison of Agricultural and Wood Industry Waste Utilization. *Polymers*, 11 (11), 1881. doi: <https://doi.org/10.3390/polym11111881>
6. Moreira, A. A., Mali, S., Yamashita, F., Bilck, A. P., de Paula, M. T., Mercı, A., Oliveira, A. L. M. de. (2018). Biodegradable plastic designed to improve

the soil quality and microbiological activity. *Polymer Degradation and Stability*, 158, 52–63. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.023>

7. Battezzato, D., Noori, A., Frache, A. (2018). Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials*, 53 (6), 783–797. doi: <https://doi.org/10.1177/0021998318791316>

8. Zaaba, N. F., Ismail, H. (2019). Thermoplastic/Natural Filler Composites: A Short Review. *Journal of Physical Science*, 30 (1), 81–99. doi: <https://doi.org/10.21315/jps2019.30.s1.5>

9. Данченко, Ю. М., Карев, А. І., Лебедев, В. В., Завінський, С. І., Трошин, О. Г. (2017). Створення екологічно безпечних матеріалів на основі вторинних поліолефінів та органічних дисперсних наповнювачів. *Інтегровані технології та енергозбереження*, 4, 94–97.

10. Карев, А. І., Данченко, Ю. М., Яворська, Д. Г., Лебедев, В. В., Завінський, С. І., Трошин, О. Г. (2017). Кислотно-основні властивості поверхні органічних наповнювачів для полімерних композитів. *Вісник НТУ «ХП»*, 41 (1263), 93–97.

11. Лим, Л. А., Макеич, Д. А., Прищенко, Н. А., Заболотная, А. М., Реутов, В. А., Ковалева, Е. В. (2015). Получение лигноцеллюлозных полимерных композитов на основе гречневой шелухи и полиэтилена. *Международный журнал прикладных и экспериментальных исследований*, 6, 514.

12. Реутов, В. А., Лим, Л. А., Заболотная, А. М., Прищенко, Н. А., Ануфриев, А. В., Пустовалов, Е. В. (2016). Влияние состава наполнителя на свойства лигноцеллюлозного полимерного композиционного материала. *Сб. материалов Второго междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы»*. М.: Интерконтактнаука, 69–71.

13. Шкуро, А. Е., Глухих, В. В., Мухин, Н. М. (2016). Получение и изучение свойств древесно-полимерных композитов с наполнителями из отходов растительного происхождения. *Лесной вестник*, 20 (3), 101–105.

14. Yan, L., Chouw, N., Jayaraman, K. (2014). Flax fibre and its composites – A review. *Composites Part B: Engineering*, 56, 296–317. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.014>

15. Bajwa, S. G., Bajwa, D. S., Holt, G., Coffelt, T., Nakayama, F. (2011). Properties of thermoplastic composites with cotton and guayule biomass residues as fiber fillers. *Industrial Crops and Products*, 33 (3), 747–755. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.01.017>

16. Binhussain, M. A., El-Tonsy, M. M. (2013). Palm leave and plastic waste wood composite for out-door structures. *Construction and Building Materials*, 47, 1431–1435. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.031>

17. Kengkhethkit, N., Amornsakchai, T. (2014). A new approach to “Greening” plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness. *Materials & Design*, 55, 292–299. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.005>

18. Danchenko, Y., Andronov, V., Kariev, A., Lebedev, V., Rybka, E., Meleshchenko, R., Yavorska, D. (2017). Research into surface properties of disperse fillers based on plant raw materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12 (89)), 20–26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.111350>

19. Danchenko, Y., Andronov, V., Teslenko, M., Permiakov, V., Rybka, E., Meleshchenko, R., Kosse, A. (2018). Study of the free surface energy of epoxy composites using an automated measurement system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (91)), 9–17. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.120998>
20. Danchenko, Y., Kachomanova, M., Barabash, Y. (2018). The Acid-Base Interaction Role in the Processes of the Filled Diane Epoxy Resins Structuring. *Chemistry & Chemical Technology*, 12 (2), 188–195. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht12.02.188>
21. Danchenko, Y. M., Popov, Y. V., Barabash, E. S. (2016). Influence of acid-base properties of the surface of polymineral fillers on the structure and characteristics of epoxy composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 3 (107), 53–60.
22. Земнухова, Л. А., Томшич, С. В., Шкорина, Е. Д., Клыков, А. Г. (2014). Полисахариды из отходов производства гречихи. *Журнал прикладной химии*, 77 (7), 1192–1196.
23. Земнухова, Л. А., Макаренко, Н. В., Тищенко, Л. Я., Ковалева, Е. В. (2009). Исследование аминокислотного состава в отходах производства риса, гречихи и подсолнечника. *Химия растительного сырья*, 3, 147–149.
24. Земнухова, Л. А., Будаева, В. В., Федорищева, Г. А., Кайдалова, Т. А., Куриленко, Л. Н., Шкорина, Е. Д., Ильясов, С. Г. (2009). Неорганические компоненты соломы и шелухи овса. *Химия растительного сырья*, 1, 147–152.
25. Земнухова, Л. А., Шкорина, Е. Д., Федорищева, Г. А. (2005). Исследование неорганических компонентов шелухи и соломы гречихи. *Журнал прикладной химии*, 78 (2), 329–333.
26. Митрофанов, Р. Ю., Золотухин, В. Н., Будаева, В. В. (2010). Изучение химического состава водного экстракта соломы овса (*AVENA SATIVA L.*) и исследование его росторегулирующих свойств. *Ползуновский вестник*, 4, 174–179.
27. Заболотная, А. М., Лим, Л. А., Реутов, В. А., Ануфриев, А. В., Руденко, А. А., Ярыгин, Д. В., Хребтов, А. А. (2015). Некоторые аспекты комплексной технологии переработки лужги гречихи. *Вестник Югорского государственного университета*, 2 (37), 99–101.
28. Nakamura, Y., Ono, Y., Saito, T., Isogai, A. (2019). Characterization of cellulose microfibrils, cellulose molecules, and hemicelluloses in buckwheat and rice husks. *Cellulose*, 26 (11), 6529–6541. doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02560-4>
29. Franco-Marquès, E., Méndez, J. A., Pèlach, M. A., Vilaseca, F., Bayer, J., Mutjé, P. (2011). Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chemical Engineering Journal*, 166 (3), 1170–1178. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.031>
30. Вураско, А. В., Дрикер, Б. Н., Мертин, Э. В., Близнякова, Е. И., Никофоров, А. Ф., Стоянов, О. В. (2012). Исследование свойств полимерных материалов из соломы и шелухи овса. *Вестник Казанского технологического университета*, 15 (2), 155–157.

31. Вураско, А. В., Дрикер, Б. Н., Мертин, Э. В., Сиваков, В. П., Никифоров, А. Ф., Маслакова, Т. И., Близнякова, Е. И. (2012). Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья. Вестник Казанского технологического университета, 15 (6), 128–132.
32. Ямансарова, Э. Т., Громько, Н. В., Абдуллин, М. И., Куковинец, О. С., Зворыгина, О. Б. (2016). Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям. Вестник Башкирского университета, 21 (1), 73–77.
33. Ивлева, А. Р., Канарская, З. А., Гематдинова, В. М. (2016). Адсорбционные свойства пищевой клетчатки, полученной из вторичных ресурсов переработки зерновых культур. Вестник технологического университета, 19 (16), 118–120.
34. Melnyk, L., Bessarab, O., Matko, S., Malovanyu, M. (2015). Adsorption of Heavy Metals Ions from Liquid Media by Palygorskite. Chemistry & Chemical Technology, 9 (4), 467–470. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.467>
35. Tomczak, E., Kamiński, W., Szczerkowska, D. (2013). Fractional Derivatives for Description of Sorption Kinetics in the Plant Sorbent - Metal Ions System. Ecological Chemistry and Engineering S, 20 (3), 499–506. doi: <https://doi.org/10.2478/eces-2013-0037>
36. Chen, J., Yang, P., Song, D., Yang, S., Zhou, L., Han, L., Lai, B. (2013). Biosorption of Cr(VI) by carbonized Eupatorium adenophorum and Buckwheat straw: thermodynamics and mechanism. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 8 (6), 960–966. doi: <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0612-2>
37. Иконникова, К. В., Иконникова, Л. Ф., Минакова, Т. С., Саркисов, Ю. С. (2011). Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 85.
38. Лы Тхи Иен, Хохлов, В. Ю., Селеменев, В. Ф., Бельчинская, Л. И. (2011). Кинетика и сорбционное равновесие ионов аммония на природном и кислотноактивированном алюмосиликатном сорбенте М45К20. Сорбционные и хроматографические процессы, 11 (3), 382–390.