

УДК 675.043.82

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ ДЛЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Черкашина Наталья Игоревна,
Романюк Дмитрий Сергеевич,
Сильченко Дарья Викторовна,
Серебряков Сергей Викторович,
Шрубченко Лариса Федоровна

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия

Аннотация. В данной работе рассмотрена возможность использования сельскохозяйственных отходов, а именно лузги гречихи, в качестве наполнителя для создания биоразлагаемых полимерных материалов с высокими качественными показателями. Применение шелухи гречихи решит не только экологическую проблему утилизации отходов, а также будет экономически выгодным для производства полимерных изделий. В ходе проведения сканирующей электронной микроскопии, анализа инфракрасного спектра, рентгенофазовый и термического анализа можно сделать вывод, что за счет мелкодисперсного помола и хорошей диффузии гречневой шелухи с полимером, можно будет создать биоразлагаемый полимерный композит. Данный композиционный материал можно будет применять в различных областях.

Ключевые слова: шелуха гречихи, биоразлагаемый композит, полимер, наполнитель, лузга

ОЛТУРГУЧТАР ҮЧҮН ГРЕЧКА КАБЫГЫН КОЛДОНУУ ПОЛИМЕРДИК КОМПОЗИТТЕР

Черкашина Наталья Игоревна,
Романюк Дмитрий Сергеевич,
Сильченко Дарья Викторовна,
Серебряков Сергей Викторович,
Шрубченко Лариса Федоровна

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Орусия

Аннотация. Бул эмгекте Айыл чарба калдыктарын, тактап айтканда, гречканын кабыктарын жогорку сапаттагы көрсөткүчтөрү менен биологиялык ажыроочу Полимердик материалдарды түзүү үчүн толтургуч катары колдонуу мүмкүнчүлүгү каралды. Гречка кабыгын колдонуу калдыктарды утилдештирүүнүн экологиялык көйгөйүн гана чечпестен, полимер буюмдарын өндүрүү үчүн экономикалык жактан пайдалуу болот. Сканерлөөчү электрондук микроскопияны, инфракызыл спектрди талдоону, рентгенофазаны жана термикалык анализди жүргүзүүдө гречка кабыгынын полимер менен жакшы диффузиясы менен биологиялык ажыроочу полимердик композитти түзүүгө болот деген тыянак чыгарууга болот. Бул курама материал ар кандай тармактарда колдонулушу мүмкүн.

Негизги сөздөр: гречканын кабыгы, биоажыралуучу композит, полимер, толтургуч, лузга

USING BUCKWHEAT HUSKS FOR FILLERS POLYMER COMPOSITES

Cherkashina Natalia Igorevna,
Romanyuk Dmitry Sergeevich,
Silchenko Darya Viktorovna,
Serebryakov Sergey Viktorovich,
Shrubchenko Larisa Fyodorovna

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Belgorod, Russia

Abstract. This paper considers the possibility of using agricultural waste, namely buckwheat husk, as a filler for the creation of biodegradable polymeric materials with high quality indicators. The use of buckwheat husk will not only solve the environmental problem of waste utilization, but will also be economically beneficial for the production of polymeric products. In the course of scanning electron microscopy, infrared spectrum analysis, X-ray fluorescence and thermal analysis, it can be concluded that due to fine grinding and good diffusion of buckwheat husk with polymer, it will be possible to create a biodegradable polymer composite. This composite material will be able to be used in various applications.

Keywords: buckwheat husk, biodegradable composite, polymer, filler, husk

Введение

Гречиха (*Fagopyrum*) – род травянистых растений семейства Гречишные (Polygonaceae). При очистке зерна гречихи остается шелуха как побочный продукт. Большие объемы создают проблемы, как с утилизацией, так и с загрязнением окружающей среды, хотя шелуха может дать ценные продукты.

Значительное количество отходов переработки выбрасывается предприятиями сельскохозяйственной промышленности по всей цепочке производства [1], что вносит значительный вклад в загрязнение окружающей среды, экономическое неравенство и изменение климата [2]. В последние годы исследования направленные на поиск устойчивых подходов к использованию отходов сельскохозяйственного и агропромышленного комплекса набирают обороты.

Сельскохозяйственные побочные продукты в настоящее время рассматриваются как источник функциональных ингредиентов, таких как антиоксиданты и пищевые волокна. Кроме того, пищевая промышленность и рынок создают остатки, которые можно использовать повторно, поскольку они являются хорошим источником пищевых волокон, функциональных олигосахаридов и фитохимических веществ. Также возможно использование шелухи в качестве наполнителя композитных материалов, что способствует уменьшению использования сырья нефтепереработки [3–5].

Шелуха зерновых в основном состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Пшеничная лузга содержит 36% целлюлозы, 18% – гемицеллюлозы, 16% – лигнина. Рисовая шелуха состоит из 35% целлюлозы, 25% – гемицеллюлозы, 20% – лигнина [6]. Кукурузная шелуха, ячменная шелуха и просяная шелуха также содержат в качестве основных компонентов целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин [7]. Соответственно шелуха гречихи будет обладать схожим составом. Шелуха зерновых отделяется как отходы на предприятиях по переработке зерновых, когда зерно очищается, шелушится и перемалывается в различную зерновую муку. Эти побочные продукты ежегодно производятся в виде отходов предприятий по переработке зерновых в количестве около 70–80 млн т во всем мире.

Поскольку выделение пищевых компонентов из шелухи растений энергозатратно, следовательно, проще использовать биоразлагаемые материалы для производства композитных материалов, чем пластик, учитывая проблемы окружающей среды.

Возможность использования отходов растительного происхождения, а также сельскохозяйственной деятельности описана во множестве работ. Одной из таких является работа «Композитная пленка на основе пектина: влияние концентрации волокон кукурузной шелухи на ее свойства», где были получены однородные композитные пленки со сплошной матрицей. В данной работе использовались остатки кукурузной шелухи в качестве источника волокон для разработки материалов [8]. В работе «Сравнительный анализ термопластичных биокомпозитов из целлюлозного волокна рисовой шелухи и армированных частицами каолина термопластичных биокомпозитов из крахмала маниоки с использованием метода литья из раствора» представлен потенциал биоразлагаемых упаковочных материалов из термопластичного крахмала маниоки, армированного волокнами целлюлозы рисовой шелухи и частицами каолина с использованием метода литья из раствора [9]. Данные работы подтверждают актуальность растительных использования отходов в качестве наполнителя композитных материалов.

Целью данного исследования является оценка возможности создания композиционного материала на основе биоразлагаемого компонента наполнителя порошка шелухи гречихи, позволяющая уменьшить экологическую нагрузку от использования компонентов нефтеперерабатывающей отрасли, а так же решить проблему утилизации отхода шелухи гречихи.

Методы и материал

Материал

В качестве исходного материала используется сельскохозяйственный отход шелуха гречихи.

Оборудование и методы исследования

В исследовании для микроскопии использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan MIRA 4-го поколения с катодом Шоттки. Прибор позволяет получить качественные СЭМ снимки поверхностей материала, проводить тест элементарного состава в реальном времени.

Для измерения спектра поглощения и определения наличия функциональных групп в материале использовали ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 (Bruker Optik GmbH, Германия). Спектры поглощения связаны с молекулярными колебаниями, характеризующими определенное вещество.

Кристаллическое состояние определяли методом рентгенофазового анализа на рентгеновском аппарате ДРОН-3 (НПП Буревестник, Санкт-Петербург, Россия).

Термическое сопротивление композиционного материала определялось с помощью прибора STA 449F1 Jupiter® (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Термические свойства изучали в атмосфере аргона (Ar), в диапазоне температур от 20 до 1000 °С.

Обработка материала

Изначально исходный материал просушивали в сушильной печи при 80 °С в течение 15 минут, для удаления избыточной влаги. Далее просушенный материал подвергался помолу в шаровой мельнице в течение 15 минут. Полученную фракцию просеивали через сито 0,64 мкм, далее полученная фракция была исследована, для определения дальнейшего применения.

Результаты и обсуждение

Микроскопия материала

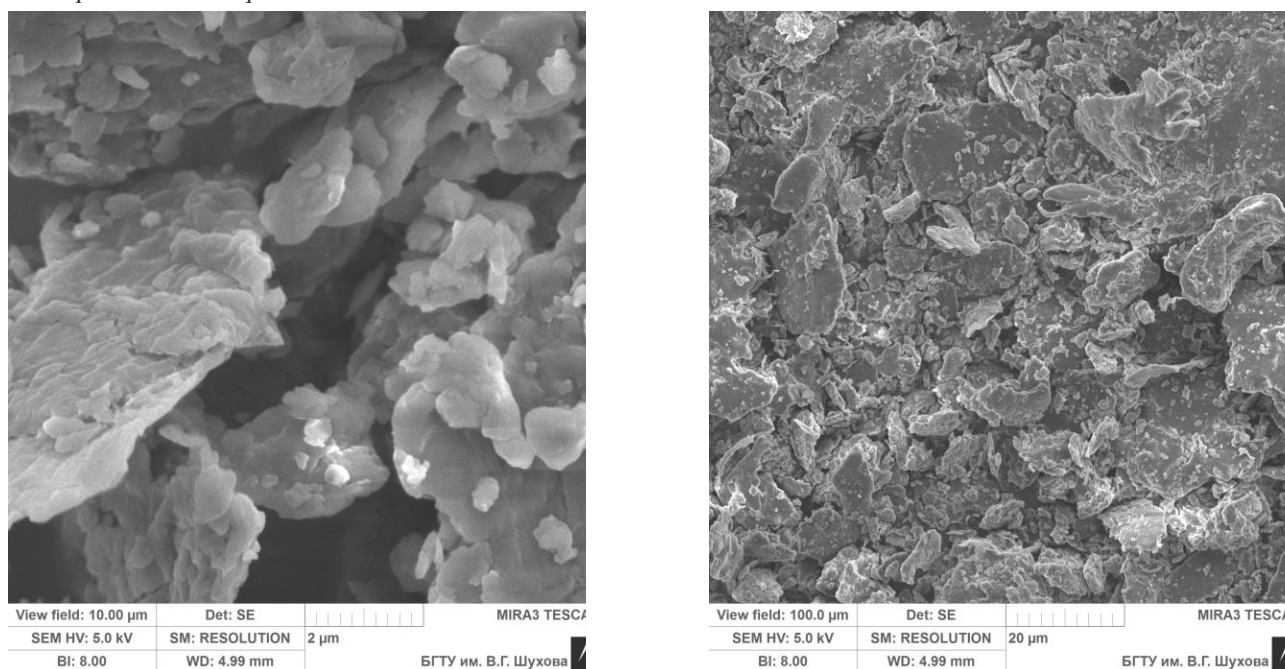


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц гречневой шелухи

На рис. 1 изображены микрофотографии шелухи гречихи после помола. Структура сырья шелухи гречихи после помола. Частицы чешуйчатой формы, имеющие рваные края, основная масса частиц имеет размер $20 \pm 0,1$ мкм, в структуре частиц заметно большое количество пустот, присутствуют агломераты размером 50 ± 10 мкм.

Анализ инфракрасной спектроскопии

На рис. 2 представлен ИК-Фурье спектр шелухи гречихи. Полосы поглощения в области $3500\text{--}3000$ см^{-1} и $\sim 1800\text{--}700$ см^{-1} характеризуются спектрами поглощения натурального наполнителя шелухи гречихи и относятся к функциональным ацетильным группам $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, колебания в данных областях также могут быть связаны с изменением карбонильных функциональных групп $\text{C}=\text{O}$. Полосы в области $2900\text{--}2800$ см^{-1} указывают на растяжение C-H , характерны для углеводов. Пики около 1640 см^{-1} связаны с валентными колебаниями воды. Полосы в диапазоне $1500\text{--}1400$ см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям CH_2 и CH_3 . Пики около $1230\text{--}1050$ см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C-O и C-O-C в углеводах и лигнине. Полосы поглощения в области $\sim 1200\text{--}900$ см^{-1} соответствуют спектрам диоксида кремния.

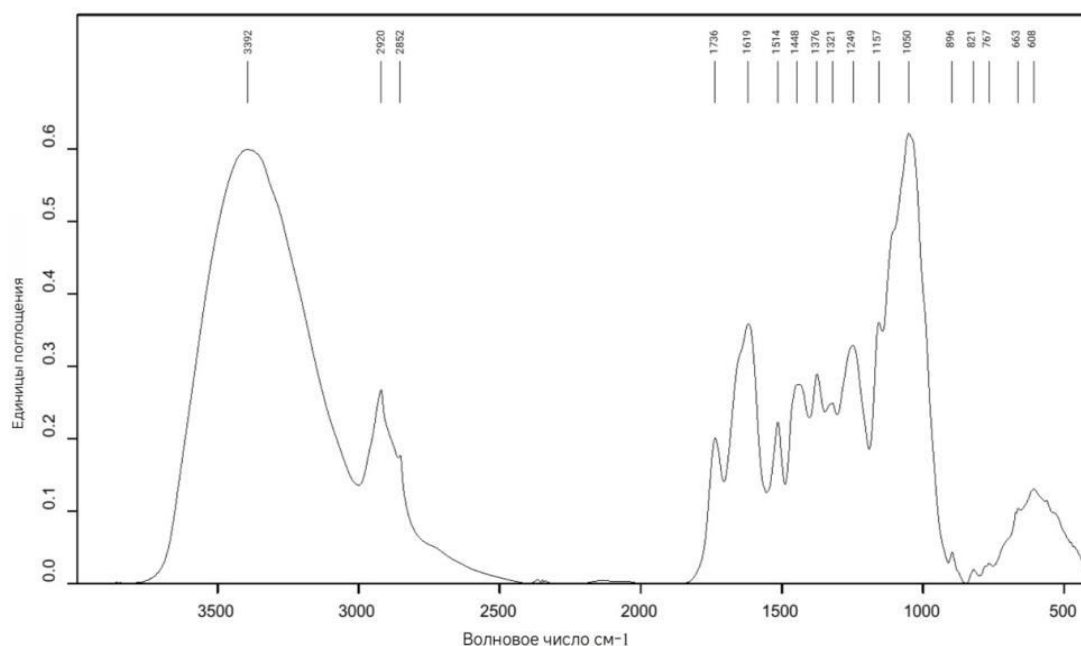


Рис. 2. ИК-Фурье спектр шелухи гречихи

Рентгенофазовый анализ

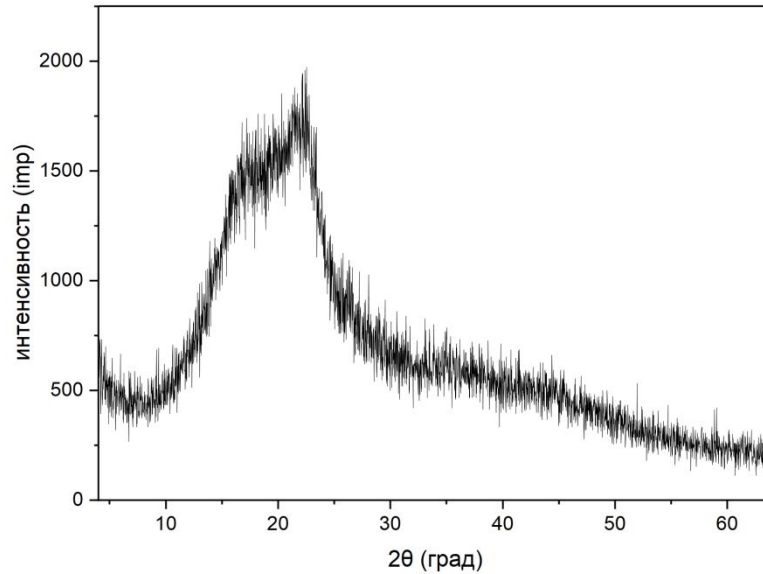


Рис. 3. Рентгеновская порошковая дифрактограмма шелухи гречихи

Рентгенофазовый анализ шелухи гречихи на рис. 3 показал, что соединения входящие в ее состава имеют кристаллическое состояние, на что указывает основной пик в диапазоне от 15° до 30° 2θ с максимумом около 20° . Широкий пик или холм в диапазоне от 10° до 40° 2θ может указывать на аморфную фазу или полукристаллический характер образца. Пик около 20° связан с наличием целлюлозы, которая часто имеет пик в этом диапазоне в растительных материалах.

Идентификация линий показала наличие следующих основных элементов: кальций (Ca), калий (K), магний (Mg), фосфор (P), и макроэлементов: железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), марганец (Mn).

Дифференциальный термический анализ

Для определения допустимых термических нагрузок на материал, был проведен термографический анализ рис. 4.

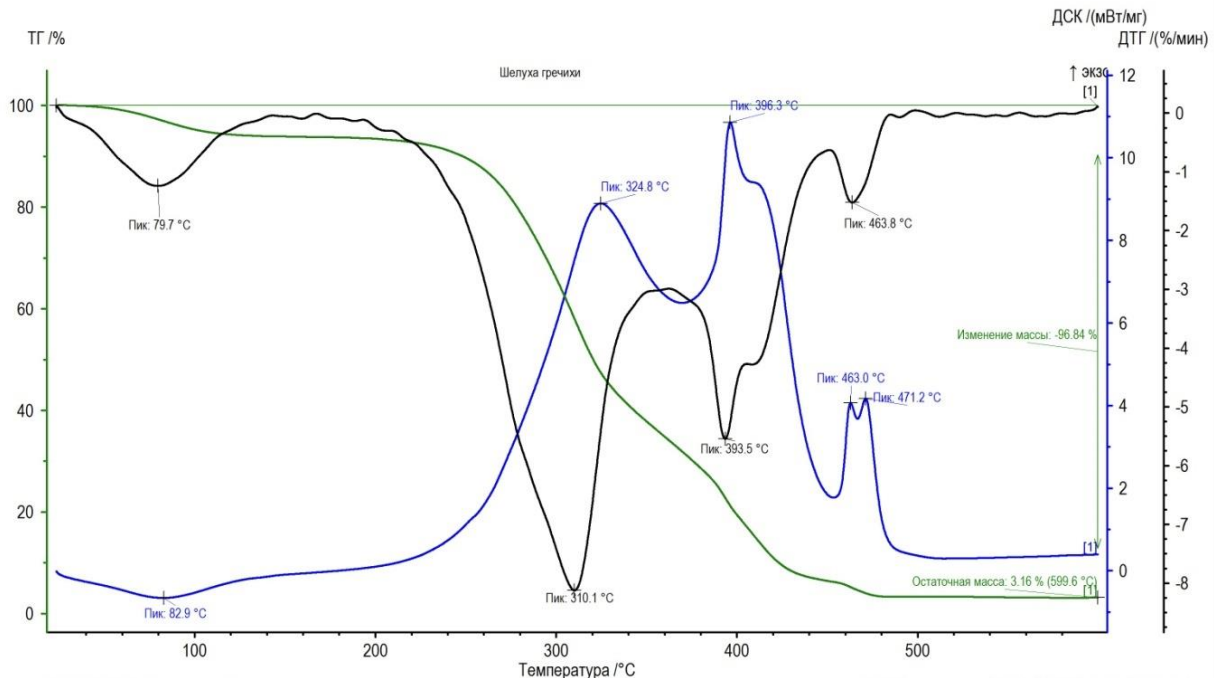


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТА и ДСК шелухи гречихи

В области $30\text{--}120^\circ\text{C}$ из шелухи гречихи происходит удаление абсорбированной воды, материала теряет около $2,5\text{--}5,0\%$ массы. В интервале $170\text{--}324,8^\circ\text{C}$ наблюдается активное выделение летучих веществ. В интервале $250\text{--}400^\circ\text{C}$ происходит существенная убыль массы (до $65\text{--}80\%$). Окончательное удаление органических веществ завершается при температуре 490°C . Остаточная масса составляет $3,16\%$. Согласно полученным данным шелуха гречихи способна выдерживать высокие температуры до 220°C без деструктивного разложения материала.

Вывод

В результате проведенных исследований измельченной шелухи гречихи можно сделать вывод, что за счет мелкодисперсных частиц, которые достигаются в процессе помола, данный материал можно будет использовать в качестве наполнителя для создания композиционных биоразлагаемых полимеров. В процессе смешивания материалов за счет хорошей диффузии будут образовываться прочные межмолекулярные связи полимера с частицами лузги гречихи. Композиционный материал с измельченной лузгой гречихи будет характеризоваться высоким показателем термостойкости – до 250 °С. Благодаря прочному взаимодействию материалов предполагаем, что композиционный материал будет обладать высокими физико-механическими показателями и сможет применяться в различных областях промышленности.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Использованная литература

1. Subhash Babu, Sanjay Singh Rathore, Raghavendra Singh, Sanjeev Kumar, Vinod K. Singh, S.K. Yadav, Vivek Yadav, Rishi Raj, Deviden Yadav, Kapila Shekhawat, Owais Ali Wani, Exploring agricultural waste biomass for energy, food and feed production and pollution mitigation: a review. *Bioresource Technology*. 2022; 360: 127566. DOI 10.1016/j.biortech.2022.127566.
2. V.C. Sethuramalingam, S. Prabakaran, K. Ganesan. Studies on influence of silica filler and rice husk ash on the mechanical properties of vulcanized hybrid rubber composite. *Materials Today: Proceedings*. 2021; 37 (2): 2207–2213. DOI 10.1016/j.matpr.2020.07.654.
3. Степанова, С. В. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы / С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев, С. В. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 6. С. 183–186.
4. M. Jałbrzykowski, Z. Oksiuta, S. Obidziński, U. Czyżewska, T. Osiecki, L. Kroll, M.J. Yildiz. Assessment of innovative PLA biopolymer compositions with plant waste fillers. *Engineering Failure Analysis*. 2022; 139: 106496. DOI 10.1016/j.engfailanal.2022.106496.
5. J. Andrzejewski, A. Krawczak, K. Wesoły, M. Szostak. Rotational molding of biocomposites with addition of buckwheat husk filler. Structure-property correlation assessment for materials based on polyethylene (PE) and poly (lactic acid) PLA, *Composites*. 2020, Part B: Engineering, vol. 202: 108410. DOI 10.1016/j.compositesb.2020.108410.
6. Syed Ali Hassan, Mueen Abbas, Waqar Mujahid, Waqar Ahmed, Saeed Ahmad, Abid Aslam Maan, Aamir Shehzad, Zuhaib F. Bhat, Rana Muhammad Aadil, Utilization of cereal-based husks to achieve sustainable development goals: Treatment of wastewater, bio-fuels, and biodegradable packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 2023; 140: 104166. DOI 10.1016/j.tifs.2023.104166.
7. Ariel Leong, J.J., Koay, S.C., Chan, M.Y., Choo, H.L., Tshai, K.Y., Ong, T.K. Composite Filament Made from Post-used Styrofoam and Corn Husk Fiber for Fuse Deposition Modeling. *Journal of Natural Fibers*. 2021; 19 (13): 7033–7048. DOI 10.1080/15440478.2021.1941488.
8. Dana C. Bernhardt, Carolina D. Pérez, Eliana N. Fissore, Maria D. De’Nobili, Ana M. Rojas, Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. *Carbohydrate Polymers*. 2017; 164: 13–22. DOI 10.1016/j.carbpol.2017.01.031.
9. Agyei-Tuffour B., Asante J.T., Nyankson E. et al. Comparative analyses of rice husk cellulose fiber and kaolin particulate reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites using the solution casting technique. *Polymer Composites*. 2021; 42: 3216–3230. DOI 10.1002/pc.26052.

УДК 664:663:578

ЧАКАН ИШКАНАДАГЫ ШАРАП ӨНДҮРҮҮНҮН БИОТЕХНОЛОГИЯСЫ

Ырысбек кызы Бермет (ORCID 0009-0000-3172-9484),

Смаилова Токтор (ORCID 0000-0003-0152-3586),

Баркыжокова Наргиза Султановна (ORCID 0000-0003-1938-4668)

Кыргыз улуттук агрардык университети,

Бишкек, Кыргыз Республикасы

E-mail: Smailova.51@mail.ru

Аннотация. Шарап ичимдиктерин чыгаруунун технологияларын өнүктүрүү жана ошол өндүрүштүн рентабелдүүлүгүн көтөрүү актуалдуу проблемалардын бири болуп эсептелинет. Изилдөөнүн максаты: шарап чыгаруунун биотехнологиясын чакан ишкананын шартында изилдөө. Шарап жасоонун биотехнологиясын изилдөө «Аталык» чакан ишканасында жүргүзүлдү. Аныктоо методикалары колдонулган адабият тизмесинде берилген. Изилдөөнүн жыйынтыктары жана талкуулоо. Жүзүмдөн шарапты алуу биотехнологиясы, анын ширесинен суслону даярдоо менен башталат. Мөмөлөрдөн керектүү суслону алуу үчүн арамашманын рН көрсөткүчүн регуляциялоо талап кылынат. Шарап чыгаруу технологиясында сахаромицет-ачыткылары колдонулат. Ачытуу процессинде пайда болгон газды чыгаруу мүмкүнчүлүгү болушу керек, ошондой эле сырттан аба такыр кирбеш керек. Сусло ачып жатканда субстраттын канты спиртке айланган учурда ачыткылардын клеткалары көмүр кычкыл газын иштеп чыгышат, ал улам көбөйүп, ички басымды жогорулатат, ошондуктан аны сыртка чыгаруу керек. Суслонун ачытуу процесси 18–20 °С өтөт жана ушул температура процесстин аягына чейин сакталышы керек. Ачытуу учурунда суслодо ферментация процесстери жүрөт. Ал кычкылдануу-калыбына келүү жана гидролиз процесстерине негизделген. Суслодо альдегиддер, спирттер, эфирлер жана кислоталар пайда болушуп, алынуучу продуктта белгилүү бир даам, аромат беришет. Алынган жаш шарап киргилт болот, аны тазалоо үчүн атайын даярдалган кошулмаларды кошушат. Бул процесс бөлүкчөлөрдүн курамындагы