

УДК 541.64:678.84

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНАМИ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2019 г. С. З. Роговина^{а,*}, Э. В. Прут^а, А. А. Берлин^а

^аИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

* e-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

Рассмотрены вопросы, связанные с получением композиционных материалов на основе синтетических полимерных матриц, армированных природными волокнами разного класса. Приведены характеристики основных природных волокон растительного и животного происхождения, используемых для создания полимерных композитов, а также описаны свойства самих композитов. Обсуждены преимущества и недостатки применения природных волокон для получения полимерных композиционных материалов различного назначения.

DOI: 10.1134/S2308112019040084

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность создания биоразлагаемых полимерных композитов, которые могут разрушаться под действием окружающей среды, связана с одной стороны с необходимостью утилизации полимерных изделий после окончания сроков использования, а с другой — в долгосрочной перспективе отказом от нефти как источника углеводородного сырья для получения полимеров. Как следствие, создание биоразлагаемых полимеров и композитов рассматривается в настоящее время как важная часть глобальных усилий по преодолению серьезных экологических проблем [1–5].

Постепенное замещение синтетических волокон природными волокнами как растительного, так и животного происхождения для армирования синтетических матриц должно привести к уменьшению расходов на синтез полимеров, получаемых из нефтяного сырья, и снижению нефтяной зависимости [6].

Именно этими обстоятельствами объясняется активизация работ, направленных на производство композиционных материалов с использованием различных волокон природного происхождения в качестве армирующих компонентов.

Большое количество монографий, обзоров, статей и материалов многочисленных конференций, посвященных данной проблематике, отражает растущий интерес и осознание важности использования натуральных волокон для создания композитов [3–7].

Тем не менее, в опубликованных обзорах, как правило, не затрагиваются вопросы взаимосвязи структуры и свойств полимерных композиций и влиянию природы волокон на комплекс свойств получаемых композиционных материалов. Кроме того, утилизация полимеров и полимерных композиций, представляющая собой проблему, затрагивающую большинство стран и требующую разработки различных подходов к ее решению, в этих обзорах не рассматривается. Поскольку создание биоразлагаемых полимерных композиций является альтернативным способом утилизации полимеров, в настоящем обзоре приведено описание существующих способов утилизации и анализируются их преимущества и недостатки.

Необходимо отметить, что сравнительно недавно появились фундаментальные проекты, направленные на разработку биоразлагаемых композиционных материалов, армированных природными волокнами, и таким образом способствующие замедлению истощения природных ресурсов. Считается, что вопрос использования в них волокон природного происхождения в ближайшее столетие будет являться ключевым.

Настоящий обзор наряду с рассмотрением вопросов, касающихся строения и классификации полимерных композитов, а также способов их утилизации, содержит и подробный сравнительный анализ полимерных композитов, армированных природными волокнами.

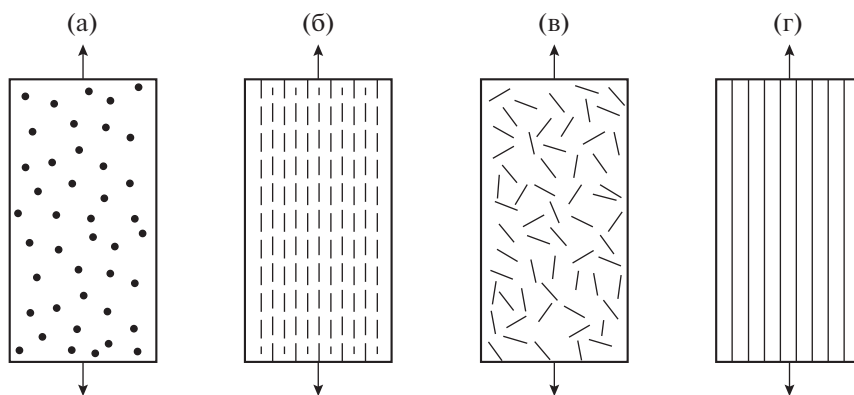


Рис. 1. Структура композитов разного типа: а — композит, наполненный случайно распределенными частицами; б — композит, наполненный однонаправленными дисперсными волокнами; в — композит, наполненный случайно ориентированными дисперсными волокнами; г — композит, наполненный однонаправленными непрерывными волокнами [8].

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Создание техники нового поколения, обладающей высокими эксплуатационными характеристиками и отличающейся высокой надежностью и долговечностью, неразрывно связано с использованием новых композиционных полимерных материалов. Композиты играют определяющую роль в развитии авиастроения, ракетной техники, судостроения, автомобилестроения, машиностроения и других отраслей, поскольку обладают рядом преимуществ по сравнению с такими традиционными материалами как металлы, керамика, полимеры и т.д.

Под композиционным материалом понимают материал, состоящий из двух или нескольких компонентов, отличающихся по своей природе или химическому составу и объединенных в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными компонентами. Варьируя природу и соотношение компонентов, можно влиять на комплекс физико-химических и механических свойств, а также на цену получаемого композита и таким образом получать материал с новыми свойствами, отличными от свойств исходных компонентов.

Матрица композита представляет собой компонент, непрерывный во всем объеме композиционного материала. Дискретные элементы, находящиеся в объеме матрицы, являются армирующими компонентами или наполнителями, в значительной степени определяющими свойства композита.

Все композиционные полимерные материалы могут быть условно классифицированы по следующим признакам: материалу матрицы, типу армирующих компонентов и их ориентации, а также способу получения композитов и изделий на их основе.

В качестве матриц полимерных композиционных материалов используются как термопластичные, так и термореактивные полимеры. Армирующими компонентами или наполнителями чаще всего являются различающиеся по форме два типа наполнителей — тонкодисперсные минеральные наполнители в виде частиц или пластинок (слюда, каолин и т.д.) и волокна различной природы (например, стеклянные, углеродные, арамидные и борные) с существенно более высокими механическими характеристиками, чем матрица. Уникальные преимущества этих волокон — большая удельная прочность и высокая вязкость разрушения.

В то же время в связи с ухудшением экологической обстановки актуальной становится проблема использования при создании композиционных материалов наряду с синтетическими волокнами волокон природного происхождения, таких как различные виды целлюлозных волокон, а также волокон животных (шелк, шерсть, кератин). Хотя в общем случае механические характеристики природных волокон ниже, чем синтетических, свойства биоразлагаемых композиционных материалов, получаемых с их использованием, часто оказываются достаточными для практического применения.

В зависимости от вида армирующего компонента композиты разделяются на два основных типа: дисперсно-наполненные (дисперсными частицами или пластинчатыми наполнителями) и волокнистые (непрерывные или дисперсные волокна), которые отличаются механизмом образования, структурой и прочностью. Примеры композиционных материалов разного типа представлены на рис. 1.

Характеристики наиболее часто используемых для армирования волокон приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики волокон

Волокно	Плотность ρ , кг/м ³	Модуль упругости E , ГПа	Прочность при растяжении σ_p , ГПа	Удельный модуль E/ρ , МПа м ³ /кг	Удельная прочность σ/ρ , МПа м ³ /кг
Е-стекло	2540	77	3.4	28	1.34
S-стекло	2490	90	4.4	35	1.65
Углеродное*	1860–1900	230–440	3.4–5.4	123–232	1.8–2.9
Арамидное**	1450	130–185	3.4–4.0	90–127	2.34–2.76
Сверхвысокомолекулярные ПЭ***	970	120–170	2.6–3.0	124–175	2.68–3.1
Борное****	2650	390	3.5	147	1.32
Сталь	7800	210	1.0	27	0.18
Титан	4500	172	1.15	38.2	0.26
Алюминий	2800	70	0.5	25	0.18

* Марки Торнел (США), Карбонол (Япония); ** Кевлар (США), Армос (Россия); **** "Spectra" (США), "Dyneema" (Европа);
*** Avco (США), Toshiba (Япония).

Композиционные материалы, состоящие из высокопрочных волокон и полимерной матрицы, нашли широкое применение в различных областях.

Несмотря на то, что композиты, армированные стекловолокном, благодаря низкой стоимости и достаточно высокой прочности в течение многих лет наиболее часто используются при создании композиционных материалов, их применение вызывает серьезные экологические проблемы, с которыми в настоящее время сталкивается большинство стран.

Следует отметить, что при создании полимерных композиционных материалов руководствуются главным образом практическими соображениями, и эмпирический поиск опережает развитие теории. Однако лишь научно обоснованный подход к выбору состава композитов и выяснению закономерностей изменения макроскопических свойств материала в зависимости от его структуры дает возможность получать полимерные композиты с заранее заданными свойствами.

В этой связи проведение теоретических и экспериментальных исследований, позволяющих разработать принципиально новые пути получения материалов с требуемыми свойствами, создание и применение в промышленности безотходных, энергоэффективных и экологически чистых технологий представляют собой актуальные задачи, стоящие перед производителями современных полимерных композиционных материалов.

Наполненные полимеры (композиты), обладающие уникальными физико-механическими свойствами, благодаря которым они широко используются в различных областях техники, строительстве и других отраслях экономики, являются широко востребованным типом полимерных

композиционных материалов (рис. 1а, 1в). Наполнители вводят в полимеры с целью создания новых полимерных материалов, обладающих комплексом ценных эксплуатационных свойств, улучшения их технологических параметров и перерабатываемости, удешевления стоимости, а также решения экологических задач путем придания им способности к разложению при утилизации отходов. Этот класс композитов наиболее широко применяется в силу своей доступности и дешевизны. Высокие прочностные характеристики, долговечность, технологичность и широкий ассортимент изделий на их основе позволяют выбрать материал, удовлетворяющий современным техническим требованиям практически для любых областей их потенциального использования.

Особенность структуры волокнистых композитов заключается в равномерном распределении высокопрочных высокомодульных волокон в полимерной матрице и анизотропии свойств, обусловленных ориентацией волокон (рис. 1б, 1г). Поэтому механические характеристики волокнистых композитов определяются высокой прочностью армирующих волокон, свойствами матрицы и прочностью связи на границе матрица–волокно. От соотношения указанных параметров зависит комплекс механических свойств материала и механизм его разрушения. Такие синтетические волокна как стеклянные, углеродные, арамидные, сверхмолекулярный ПЭ и борные волокна широко используются при получении композитов для автомобильной и авиакосмической промышленности [8–11].

Для большинства армированных волокнами композитов удельная прочность улучшается при включении жестких, но хрупких волокон в более мягкую пластичную матрицу. Материал матрицы

обеспечивает передачу напряжения в полимерном композите от матрицы на волокна, которые несут большую часть приложенной нагрузки. При этом матрица также обеспечивает защиту волокон от внешних нагрузок и атмосферного воздействия.

Длина волокон, их ориентация, объемная доля и направление внешней нагрузки определяют механические свойства композитов. Если свойства композита при увеличении длины используемых волокон не меняются, это значит, что композит армирован длинными волокнами. В противном случае при использовании коротких волокон изменение их длины влияет на свойства композита [12].

Механические характеристики армированных волокнами композитов также в значительной мере зависят от механизма передачи напряжения в полимерном композите от матрицы на волокна.

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Необходимость создания биоразлагаемых полимерных материалов неразрывно связана с проблемой утилизации твердых промышленных и бытовых отходов, значительную долю которых составляют полимеры. Постоянно возрастающее загрязнение окружающей среды происходит вследствие непрерывного увеличения количества и вида изделий, производимых в том числе на основе различных классов полимеров, причем в XXI веке эта тенденция будет только усиливаться. Данное обстоятельство требует создания эффективных комплексных и экономически обоснованных безотходных методов их переработки и уничтожения, включая получение полимеров и полимерных композиционных материалов, способных распадаться под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества.

В общем случае переработка отходов полимеров и полимерных композиций является сложной задачей, что обусловлено наличием большого количества полимерных материалов разного типа [13–16].

Большинство отходов представляют собой смеси различных несовместимых друг с другом полимеров, не поддающихся разделению. При этом некоторые полимеры при переработке смесей вызывают деструкцию других компонентов, например ПВХ несовместим с ПЭТФ, вызывая его разложение. В то же время сшитые полимеры нельзя расплавлять и перерабатывать вторично.

Дополнительную сложность создают разноцветные изделия, поскольку при их смешении расплавы окрашиваются в грязно-серый или коричневатый цвет.

Оказалось, что такие преимущества синтетических полимеров как разнообразие, стабильность, способность образовывать пространственные сетки и т.д. существенно затрудняют их вторичную переработку.

В настоящее время утилизация изделий после окончания срока службы осуществляется несколькими способами, основными из которых являются закапывание в почву, сжигание в печах, пиролиз и вторичная переработка.

Закапывание в почву представляет собой широко используемый способ утилизации, однако некоторые изделия в силу присущих им свойств в принципе не подходят для захоронения. В частности, полимерные материалы при попадании в почву устойчивы к воздействию микроорганизмов и не разлагаются под действием окружающей среды, что приводит к значительному ухудшению экологии.

Этот метод уничтожения отходов осложняется тем, что их разложение в земле длится десятки лет. Следовательно, захоронение отходов возможно только для стран с достаточно большой территорией, поскольку переполнение свалок ведет к необходимости расширения их площадей, которые на длительное время выводятся из хозяйственной деятельности. Последующая рекультивация земли сопряжена с большими финансовыми затратами и технологическими трудностями, так как отходы длительное время не подвергается заметному старению.

Мировой и отечественный опыт свидетельствует, что наиболее распространенным методом утилизации отходов является их сжигание, сопровождающееся выделением энергии. При этом также выделяются различные ядовитые летучие вещества и образуются твердые остатки, очистка и нейтрализация которых в большинстве случаев делает процесс сжигания экономически невыгодным. Наибольшую опасность представляет образование серосодержащих газов, окислов азота, диоксида и фуранов; из тяжелых металлов наиболее вредные — кадмий и свинец. Затраты на очистку выделяемых газов, разделение жидких продуктов и обезвреживание твердых остатков делают все предлагаемые процессы нерентабельными. В большинстве случаев работы заканчиваются созданием пилотных установок, хотя существуют и промышленные процессы. Тем не менее, сравнительная простота процесса сжигания определяет довольно широкое его распространение на практике. В Европе объем сжигаемых пластиковых отходов с получением энергии составляет около 14% от общего объема уничтожаемого мусора.

Пиролиз представляет собой высокотемпературное разложение органических соединений при нагревании, осуществляемое в различных

условиях. При пиролизе полимерных отходов образуются продукты, имеющие практическое применение: керосин, жидкие углеводороды и т.д. Пиролиз — высокоэффективный метод рециклинга гетерогенных материалов, таких как смесь отходов или измельченные остатки композитов.

Однако сжигание в печах и пиролиз не всегда являются рациональным и экономичным методом утилизации, поскольку указанные процессы сопровождаются выделением вредных продуктов окисления в атмосферу и попаданием токсичных солей тяжелых металлов в почву и водную среду.

Полимерные композиты занимают значительную долю в общем объеме производимых полимерных материалов. Область применения полимерных композитов непрерывно расширяется, что стимулирует производство материалов на их основе, однако при этом неизбежно увеличивается количество отходов, возникающих либо на стадии производства, либо после окончания срока службы готовых изделий.

Методы переработки композитов зависят от природы полимерной матрицы и армирующего компонента [17, 18]. Развитие технологий вторичной переработки композитов востребовано как с позиций охраны окружающей среды, так и с экономической точки зрения.

Основными способами утилизации полимерных композитов являются механические и химические методы, а также сжигание, пиролиз и другие.

К механическим методам относятся дробление, измельчение, резание, истирание и т.д., к химическим — каталитическое разложение и окисление в псевдосжиженном слое.

Термореактивные полимеры придают материалам на их основе высокую термическую и химическую стойкость, что, однако, существенно усложняет их вторичную переработку. Из-за наличия шитой матрицы композиты на основе термореактивных матриц не могут перерабатываться путем плавления или растворения. В то же время специфической особенностью изготовления изделий из термореактивных композитов, отличающей его от процесса получения изделий из термопластичных композитов, является большое количество образующихся отходов, а также обрезков и производственного брака вследствие проведения ручных операций. Поэтому такие материалы предварительно подвергают измельчению, а затем гранулированные термореактивные композиты используют в качестве наполнителей в термореактивных и в термопластичных матрицах. Однако на практике при утилизации волокнистых термореактивных композитов волокна восстанавливаются в форме коротких волокон вследствие дробления. Подобные короткие во-

локна могут использоваться только при изготовлении композитов определенного типа [6].

В работе [17] показано, как отходы фенольных смол, содержащие стекло- и углеродные волокна, использовались в качестве наполнителей после измельчения в крупный порошок. Композиты на основе органических полимеров также могут утилизироваться с помощью пиролиза. Процесс проводился в закрытой системе, в результате чего исключалась возможность загрязнения окружающей среды. Данный процесс может лежать в основе рециклинга стекловолокон и углеродных волокон, армирующих композит. Восстановленные волокна практически не содержат на своей поверхности следов полимера, а структура поверхности и механические свойства волокна не отличаются от аналогичных показателей первичных волокон.

Низкотемпературный пиролиз (ниже 200°C) позволяет восстанавливать волокна из композитов, не вызывая разрушения самих волокон. Из полимерной матрицы композита выделяется лишь небольшое количество различных углеводородов, в то время как высокотемпературный пиролиз (выше 700°C) сопровождается образованием сложной смеси продуктов.

Метод рециклинга, подробно описанный в работе [18], предполагает преобразование односторонних композитов на основе термопластов, армированных углеродными волокнами, в коротковолокнистые термопластичные композиты, пригодные для переработки методом литья под давлением. В данном случае на первой стадии образцы измельчаются до небольших фрагментов, а затем на второй стадии смешиваются с исходным полимером. В результате получается композит, армированный короткими волокнами.

Первичная переработка предполагает восстановление отходов в исходный или близкий по свойствам материал. При вторичной переработке материал используется в областях, не требующих от него свойств оригинального материала. Третичная переработка заключается в разделении материала на химические блоки с последующей отдельной переработкой субпродуктов. Цель четвертичной переработки — извлечение энергии, высвобождающейся при сжигании мусора или других продуктов утилизации [17].

Тем не менее, описанные выше методы утилизации полимеров и полимерных композитов не позволяют в полной мере уничтожать изготавливаемые изделия вследствие присущих каждому из методов определенных недостатков.

Радикальным решением проблемы утилизации бытовых отходов является создание биоразлагаемых полимерных материалов на основе природного сырья, способных при соответствующих

условиях распадаться на безвредные для живой и неживой природы вещества [19].

В настоящее время существует три основных направления создания биоразлагаемых полимерных материалов: синтез биоразлагаемых полиэфиров гидроксикарбоновых кислот; введение в структуру полимеров фрагментов молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимеров [20]; разработка композиций на основе многотоннажных синтетических полимеров и полимеров природного происхождения.

Синтетические биоразлагаемые полиэферы, получаемые из мономеров природного происхождения химическим (полилактиды) или микробиологическим (полигидроксиалканоаты) путем, пока дороже традиционных синтетических полимеров. Но даже если их стоимость будет сравнима, синтетические полимеры, особенно полиолефины, еще долго будут занимать ведущие позиции в производстве пластиков.

Несмотря на активное развитие двух первых направлений, наиболее эффективным и экономически выгодным является получение композиций на основе синтетических крупнотоннажных полимеров (матрица) и природных полимеров (волокон).

Согласно существующим представлениям, биодеструкция композиций на основе синтетической матрицы и природного компонента протекает следующим образом: под воздействием факторов внешней среды (солнечный свет, вода и т.д.) происходит окислительная деструкция природных полимеров (в частности, целлюлозы, являющейся основным компонентом природных волокон). Деструкция идет с образованием свободных радикалов и приводит к разрушению поверхности композита, что инициирует радикальный распад синтетической матрицы. При попадании материала в почву его деструкция вызывается также находящимися в почве микроорганизмами, в результате чего происходит фрагментация и разрушение синтетической матрицы с образованием олигомеров и, в конечном итоге, безвредных для природы веществ (углекислый газ и вода) [21].

Примером “зеленых” композитов, в которых оба компонента получены из природного сырья, могут являться композиты на основе полилактида или полиоксиалканоатов, армированные натуральными волокнами. Вследствие высокой цены этих полимеров их использование для производства изделий промышленного назначения в настоящее время весьма ограничено.

В последние годы появились патенты, посвященные созданию таких композитов, причем особенно активно исследования в этом направлении ведутся китайскими учеными, что, по-види-

мому, объясняется относительно невысокой ценой, производимых в Китае полилактида и полигидроксibuтирата.

В патенте [22] получены композиты на основе полилактида, армированные бамбуком, которые предназначены для внутренней отделки автомобилей, а в патенте [23] описано получение композитов, где матрицей являются полилактид и поликапролактон, а армирующим компонентом — шелковые волокна в количестве от 15 до 65%.

В патенте [24] экструзионным способом получены негорючие композиты на основе полилактида, армированные одним или несколькими видами растительных волокон (лен, рами, сисаль, джут, конопля, бамбук) и содержащие антипирены на основе фосфора. В патенте [25] “зеленые” композиты получали в виде слоистых материалов, состоящих из чередующихся слоев полигидроксibuтирата или полигидроксиалканоата или сополимера полигидроксibuтирата с полигидроксиалканоатом и тканей из джута или льна.

На основе полилактида, армированного бамбуковыми волокнами, были разработаны новые композиты [26], а в работах [27, 28] было показано, что теплопроводность этих композитов ниже, чем композитов, армированных древесными волокнами.

Биоразлагаемые композиционные материалы, получаемые смешением полилактида и полисахаридов, широко применяются при производстве изделий различного назначения (пленки, изделия одноразового использования и т.д.), поскольку добавление полисахаридов значительно повышает биоразлагаемость полилактида [29], однако эти материалы не являются армированными композитами. Кроме того, полилактид и полиоксиалканоаты часто используются при создании композиций с другими полимерами природного происхождения (обычно с хитозаном, целлюлозой и другими) как носителей лекарственных веществ, обеспечивающих их пролонгированную адресную доставку [30].

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ ПРИРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Благодаря способности к биодеструкции, высокой степени ориентированности, хорошей прочности, гибкости и значительной удельной жесткости, природные волокна представляют большой потенциальный интерес для их применения в качестве армирующих компонентов. Дополнительным преимуществом использования природных волокон в композиционных материалах является их нетоксичность, неплохие изоляционные свойства, низкий износ, возобновляемость и т.д.

Таблица 2. Механические характеристики и влагопоглощение стеклянных и природных волокон различного происхождения

Волокно	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение при растяжении, %	Модуль упругости, ГПа	Влагопоглощение, %
Е-стекло	3100–3500	4.5–4.9	76–78	—
S-стекло	4400–4600	4.5–4.9	88–91	—
Лен	300–1500	1.3–10	24–80	7
Джут	200–800	1.16–8	10–55	12
Сизаль	80–840	2–25	9–38	11
Кенаф	295–1191	3.5	2.86	—
Ананас	170–1627	2.4	60–82	—
Банан	529–914	3	27–32	—
Волокна из кокоса	106–175	14.21–49	4–6	10
Пальмовое масло	130–248	9.7–14	3.58	—
Рами	348–938	1.2–8	44–128	12–17
Конопля	310–900	1.6–6	30–70	8
Шерсть	120–174	25–35	2.3–3.4	—
Хлопок	264–800	3–8	5–12.6	8–25
Шелк	875–972	17–18	11–13	8
Кератин	100–200	—	3–10	—

При создании композитов с природными волокнами необходимо учитывать особенности их структуры, геометрического строения, а также относительно невысокие механические характеристики, слабое взаимодействие гидрофильных волокон и гидрофобной матрицы и низкую теплостойкость.

Детальное изучение механических, термических, электрических и физико-химических свойств таких композитов, а также их способности к водопоглощению позволяет целенаправленно создавать армированные композиции, обладающие необходимым комплексом требуемых свойств.

Волокна растительного происхождения, традиционно используемые как наполнители для термореактивных полимеров, оказались также перспективными компонентами при разработке композиций на основе термопластов. Особенно часто они применяются для армирования полипропиленовых или полиэфирных матриц.

Полимерные композиты, армированные природными волокнами, получают с помощью технологических методов, разработанных для получения традиционных полимерных композитов и термопластов, армированных синтетическими волокнами. Эти методы включают в себя литье под давлением, вакуумную инфузию, прессование, прямую экструзию, компаундирование. В общем случае технология выбирается исходя из формы волокон и типа матрицы.

Правильный выбор условий и параметров проведения процесса (температура, давление, время) позволяет получать композиции, обладающие оптимальным набором требуемых характеристик [31, 32]. Механические свойства композиционных материалов детально обсуждаются в работах [33, 34]. Компьютерное моделирование, позволяющее предсказывать свойства армированных композиций, проводилось в работах [35, 36].

В табл. 2 представлены наиболее важные физические характеристики стеклянных и природных волокон, используемых для получения композиционных материалов [1–3, 13, 14]. Свойства композиций зависят от типа волокна и матрицы, характера добавок, а также самого процесса получения. Прочность природных волокон существенно ниже, чем стекловолокон. Однако удельная прочность природных волокон сравнима с прочностью синтетических волокон. Так, удельная прочность льняных волокон и стекловолокон приблизительно одинакова. Преимуществами природных волокон перед производимыми в большом количестве стеклянными волокнами являются их невысокая стоимость, низкая плотность (примерно 0.5 от плотности стеклянных волокон) и большая энергия разрушения.

Две основные проблемы, возникающие при использовании природных волокон для создания композитов, связаны с их влагопоглощением и совместимостью матрицы и волокон.

Способность к влагопоглощению зависит от природы волокон. Хлопок и рами демонстрируют

высокое поглощение влаги, в то время как влагопоглощение конопли и льна значительно ниже. Проникновение влаги в композитные материалы происходит тремя различными путями: диффузией через полимерную матрицу, диффузией по границе раздела матрица–волокно и адсорбцией в порах и трещинах. Для удаления избыточной влаги обычно проводят предварительную сушку волокон.

Природные гидрофильные волокна несовместимы с гидрофобной полимерной матрицей и имеют тенденцию к агломерации, что влияет на качество получаемого композита.

Механические характеристики композитов могут быть повышены за счет улучшения границы раздела между волокнами и матрицей, обеспечивающей прочность материала.

Чтобы компенсировать несовместимость на границе раздела, часто прибегают к модификации поверхности волокон. Однако при этом возникает ряд технологических проблем, создающих определенные ограничения для использования природных волокон при создании композиционных материалов.

Предварительная обработка волокон играет ключевую роль, поскольку от нее зависит величина межфазного взаимодействия между компонентами. Модификация волокон, приводящая к изменению их структуры и улучшению межфазной адгезии между волокном и матрицей, может осуществляться как физическими, так и химическими методами.

Среди физических методов, направленных на изменение свойств природных волокон, наибольшее распространение получили электрический разряд (холодная плазма) и микроволновое излучение, приводящие к изменению структуры поверхности и появлению функциональных групп, которые способны реагировать с функциональными группами полимерной матрицы. Тем не менее, в литературе представлено незначительное число исследований, посвященных изучению влияния микроволнового излучения и плазменной обработки на прочность волокон и адгезию между волокном и матрицей.

Более часто применяют химическую модификацию волокон. Поскольку природные волокна с большим содержанием целлюлозы обладают высокой степенью кристалличности, то кристаллические области агрегируют между собой с образованием сильных внутримолекулярных водородных связей, что затрудняет их взаимодействие с термопластичными полимерными матрицами. Кристаллическая структура целлюлозы может быть разрушена путем замещения ее гидроксильных групп в результате химических реакций на другие функциональные группы, играющие роль пластификатора. Протекающие при этом процес-

сы декристаллизации способствуют улучшению термопластичности целлюлозы и, как следствие, повышению адгезии волокно–матрица. Именно в этом и заключается смысл химической модификации поверхности природных волокон, которая может включать в себя обработку щелочью, перекисью, силанами (обычные аппреты для стеклянных волокон), прививку виниловых мономеров, цианэтилирование, ацетилирование и т.д., приводящие к улучшению прочности волокон, повышению их эластичности и увеличению адгезии с матрицей [37, 38].

Щелочная обработка волокон является распространенным методом получения высококачественных волокон [37, 38]. При этом такие параметры, как природа реагента, концентрация щелочного раствора, температура и время термообработки существенно влияют на прочность получаемого материала.

Например, в работе [39] показано, что обработанные щелочью полиэфирные композиты, содержащие 5% сизаля, продемонстрировали рост прочности при растяжении на ~20%.

Силаны также активно используются для модификации волокон и значительно улучшают свойства композиций. Благодаря наличию химически активных реакционноспособных алкильных групп, они способны реагировать с функциональными группами матрицы и усиливать адгезию. Силаны, не имеющие реакционноспособных алкильных групп, не образуют химических связи, и в таких случаях адгезия, по-видимому, повышается из-за улучшения межфазной совместимости. Обработка поверхности целлюлозных волокон силаном в композитах с полипропиленом приводит к возрастанию адгезии, что способствует повышению прочности и улучшению механических свойств композитов.

Добавление небольших количеств бензоилпероксида или пероксида дикумила в композиции целлюлозы с полиэтиленом улучшает их механические свойства, благодаря протеканию иницированной пероксидом привитой сополимеризации полиэтилена на поверхности целлюлозы.

Исследование влияния химической обработки на растяжение и динамические механические свойства композитов сизаля с ПЭНП при низком содержании сизаля показало, что обработка диизоцианатом уменьшает гидрофильный характер поверхности волокон сизаля и улучшает эластичность композитов [40]. Аналогичные результаты были получены при обработке данных композиций пероксидом и перманганатом калия.

Изучение морфологии поверхности льняных волокон, обработанных силаном, перекисью бензоила и перекисью водорода, показало, что использование этих реагентов способствует увеличению адгезии между матрицей и волокном, в ре-

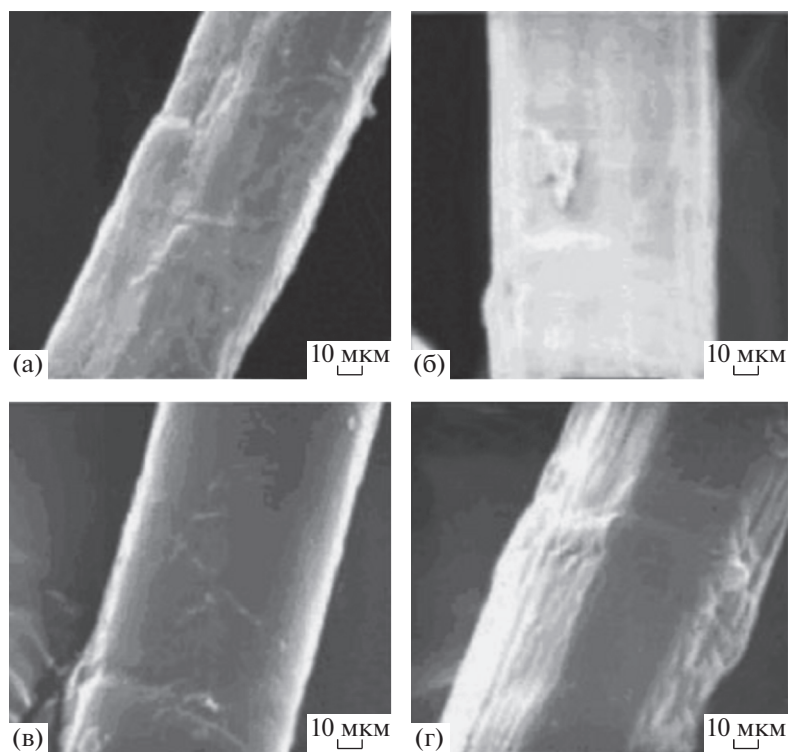


Рис. 2. СЭМ микрофотографии поверхности волокон льна после химической обработки: а — необработанный образец, б–г — образцы, обработанные силаном (б), бензойной кислотой (в) и пероксидом дикумила (г) [41].

в результате чего улучшаются свойства композитов при растяжении по сравнению с композитами, в которых используется необработанный лен [41].

Микрофотографии поверхности волокон льна после химической обработки этими реагентами приведены на рис. 2. Видно, что структура поверхности обработанных волокон зависит от природы использованного модификатора.

Однако в некоторых случаях при химической обработке ухудшаются механические свойства получаемых композитов. Так, щелочная обработка джутовых волокон приводила к падению прочности и модуля Юнга на растяжение, что связано

с повреждением клеточных стенок и чрезмерной экстракцией лигнина и гемицеллюлоз, способствующих упрочнению волокон [42].

Механические характеристики исходных и химически обработанных волокон пальмового масла представлены в табл. 3. Видно, что обработка волокон способствует увеличению разрывного удлинения волокон, причем его величина зависит от природы используемого модификатора.

Данные, приведенные в табл. 4, демонстрируют влияние модификаторов на механические характеристики различных композитов, армированных природными волокнами. Как следует из

Таблица 3. Механические характеристики исходных и химически обработанных волокон пальмового масла [42]

Волокно	Прочность при растяжении, МПа	Модуль Юнга, МПа	Разрывное удлинение, %
Необработанное	248	6700	14
Мерсеризованное	224	5000	16
Ацетилированное	143	2000	28
Обработанное пероксидом	133	1100	24
Обработанное перманганатом	207	4000	23
Обработанное силаном	273	5250	14
Обработанное акрилатами	275	11100	26
С привитым акрилонитрилом	95	1700	24

Таблица 4. Влияние сшивающих агентов на механические характеристики композиций, армированных натуральными волокнами [43]

Композиция	Сшивающий агент	Увеличение прочности при растяжении, %	Увеличение модуля Юнга, %
Джут—эпоксидная смола	Акриловая кислота	Без изменений	—
Джут—ненасыщенный полиэфир и эпоксидная смола	Полиэфирамидный полиол	10	10
Сизаль—эпоксидная смола	Силан	25	—
Целлюлоза—ненасыщенный полиэфир	Диметанолмеламин	Без изменений	—
Целлюлоза—полистирол	Изоцианат	30	Без изменений
Целлюлоза—полипропилен	Стеариновая кислота	30	15
	Сополимер малеинового ангидрида с полипропиленом	100	Без изменений
Лен—полипропилен	Силан	Без изменений	50
	Малеиновый ангидрид	50	100

таблицы, химическая обработка в ряде случаев способствует увеличению механических характеристик композитов.

Постепенный переход в автомобилестроении от стали к полимерным композитам, армированными стеклянными волокнами, и далее к композитам, армированными натуральными волокнами, был ожидаем, поскольку автомобильные компании заинтересованы в поиске материалов с хорошим звукопоглощением и сниженным весом, что важно для уменьшения расхода топлива. Вместо композитов, армированных стеклянными волокнами, для внутренней отделки автомобилей (например, дверных панелей) уже в настоящее время успешно применяются композиты, армированные природными волокнами. Для авиационного, аэрокосмического и автомобильного машиностроения разработаны биоразлагаемые и огнестойкие полимерные композиты с использованием конопли, льна и сои. Предполагается, что в недалеком будущем природные полимеры и волокна, а также полимерные композиты с их использованием будут составлять 15% от веса автомобиля [2, 8–10, 33].

Природные волокна особенно востребованы в развивающихся странах, поскольку позволяют использовать собственные природные ресурсы при создании материалов нового поколения. Армированные натуральными волокнами биоразлагаемые композиционные материалы с невысокими механическими характеристиками могут применяться также как упаковочные материалы, в строительстве и т.д. [33, 34, 44].

ВИДЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Свойства растительных волокон в общем случае зависят от вида растений, степени созревания,

географического места произрастания, погодных условий и т.д. В отличие от регенерированных волокон характеристики природных волокон невозможно воспроизводить, поэтому в каждом отдельном случае свойства армированных композитов неизбежно будут различаться.

Волокна на основе натурального сырья разделяются на природные и искусственные. В свою очередь природные волокна в зависимости от происхождения делятся на три вида: растительные, минеральные и волокна животного происхождения. Однако волокна животного происхождения, такие как шелк или шерсть, не получили большого распространения в качестве армирующих волокон. В то же время такие растительные волокна, как природная и регенерированная целлюлоза, активно используются для армирования композитов.

Растительные волокна могут быть подразделены на шесть типов: лубяные волокна (джут, кенаф, рами), волокна из листвы (абака, ананас, сисал), семенные волокна (хлопок), волокна из шелухи (кукуруза, рис, пшеница), травяные волокна (бамбук) и древесные волокна (мягкая и твердая древесина) [45–48].

Основными компонентами растительных волокон являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, причем их соотношение зависит от вида растения, его возраста, а также той части растения, из которой оно получено (табл. 5).

Механические характеристики некоторых природных и искусственных волокон, определяемые перечисленными выше факторами, приведены в табл. 2. Здесь же представлены характеристики стеклянных волокон, используемые для армирования полимерных материалов. Высокая

Таблица 5. Химический состав и физические характеристики растительных волокон [45–48]

Волокно	Целлюлоза : гемицеллюлоза : лигнин	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм
Джут	33.4 : 22.7 : 28.0	1.3	20–200
Абака	(56–63) : (20–25) : (7–9)	1.5	—
Лен	71 : (18.6–20.6) : 2.2	1.5	—
Сахарный тростник	(32–48) : (19–24) : (23–32)	1.2	—
Конопля	68 : 15 : 10	1.48	—
Кенаф	72.0 : 20.3 : 9.0	1.2	—
Рами	(68.6–76.2) : (13–16) : (0.6–0.7)	1.5	—
Бамбук	(26–43) : 30 : (21–31)	0.6–1.1	—
Банан	(60–65) : (6–8) : (5–10)	1.35	—
Сизаль	73.11 : 13.33 : 11.0	1.5	50–200
Ананас	(70–82) : 18.0 : (5–12)	0.8–1.6	—
Волокна кокоса	(36–43) : (0.15–0.25) : (41–45)	1.2	100–450
Хлопок	89.0 : 4.0 : 0.75	1.5–1.6	—

ориентация природных волокон наряду с относительно небольшим диаметром и большой величиной отношения длины к диаметру волокна обеспечивает хорошие механические свойства композитов, однако, как уже отмечалось, натуральные волокна гидрофильны и содержат значительное количество воды, что влияет на их механическую прочность. Тем не менее, благодаря низкой плотности и удовлетворительным значениям жесткости и прочности эти волокна находят свое применение в ряде специальных областей. Стоимость же природных волокон значительно меньше стоимости синтетических, стальных и стеклянных волокон, а показатель цена/модуль у природных волокон в несколько раз ниже, чем у искусственных. Поэтому вклад волокон природного происхождения в общий рынок волокон постоянно растет.

Как видно из данных табл. 2, наиболее высокой прочностью, сравнимой с прочностью искусственных волокон, обладают волокна кенафа и рами, а низкой – волокна кокоса, что определяется соответственно большим и малым содержанием в них целлюлозы.

Ниже приводится краткое описание волокон, представленных в табл. 2, и описываются композиции с их использованием.

Лен [49–54]

Успешное использование льна для армирования композитов обусловлено большим содержанием в нем целлюлозы и высокой степенью кристалличности, что придает ему жесткость, превышающую аналогичные показатели других лубяных волокон. Обнаружено, что волокна, выделенные из середины стебля, обладают более

высокими значениями прочности и модуля жесткости [49]. Наличие дефектов в стенках волокон, их диаметр, а также другие факторы значительно влияют на прочностные характеристики волокон.

Для получения непрерывных изделий из композитов на основе полипропилена и льняных волокон, обладающих высокими механическими характеристиками, в работе [50] был использован метод пултрузии. Этот метод, заключающийся в предварительной пропитке армирующих волокон термореактивными или термопластичными смолами и их последующей протяжкой через систему фильер, применяется для получения высоконаполненных волокнами длинных композитных профилей постоянного сечения.

Конопля [55–60]

На сегодняшний день конопля используется при производстве текстильных волокон, бумаги, масла, воска, биотоплива и т.д. Благодаря теплomu климату коноплю выращивают в Чили, Индии, Японии, Афганистане, США и многих других странах. Вариативность химического состава приводит к различию механических свойств конопляных волокон. Также большое влияние на прочностные характеристики оказывает возраст растения: найдено, что у полностью созревшего растения разрывная прочность выше, чем у частично созревшего. В настоящее время компания “Bayerische Motoren Werke” (BMW) приступила к производству автомобильных деталей из композитов, армированных коноплей [59].

В работе [60] проведена серия экспериментов для всестороннего изучения зависимости прочности полимерных композитов от природы используемых армирующих растительных волокон.

Было обнаружено, что прочность на растяжение композита, армированного волокнами конопли (30 об. %), на 73% лучше, чем у композитов, армированных кенафом, сизалем и джутовым волокнами.

Джут [61–67]

Джут является одним из наиболее дешевых и важнейших после хлопка природным волокном. Производство джута считается древнейшим в мире. Его получают из тропических растений, в частности в Китае и Индии. Британская Восточная Компания начала в XIX веке его экспорт в Англию и положила начало производству джутовых волокон в промышленном масштабе. В настоящее время производство джутовых волокон составляет примерно 2300 тыс. тонн и сосредоточено главным образом в Индии, Китае и Бангладеш.

Джут применяется для армирования полипропиленовых [61], эпоксидных [62], полилактидных [63], полиамидных [64] и фенольных [65, 66] матриц. Влияние длины волокон на ударную прочность армированных джутом композитов изучали в работе [66].

В работе [61] было показано, что прочность на разрыв уменьшается, а модуль Юнга, прочность на изгиб и ударная вязкость композитов из полипропилена, армированных джутовыми волокнами, возрастают с повышением содержания джутового волокна. В то же время установлено, что разрывное напряжение композитов крахмала с джутом по сравнению с исходным крахмалом увеличилось более чем на 150%.

При разработке композитов на основе полиуретана и эпоксидной смолы, армированных джутовыми волокнами, как и для композиций, армированных льняными волокнами, был использован метод пултрузии. Эти композиты обладали повышенными механическими характеристиками.

Описан [63] также полученный методом пултрузии композит, представляющий собой полилактид, армированный джутовой прядельной нитью и имеющий хорошие механические свойства. С использованием этого метода на основе пряжи джут–полилактид и стекловолоконных нитей были разработаны композитные трубы. Джутовые волокна было диагонально ориентированы под определенным углом к стекловолоконным, находящимся в плетеном нитях вдоль продольного направления. Качество пропитки оценивали изучением поперечных сечений с помощью микроскопа. Механические характеристики композита были измерены с помощью метода четырехточечного изгиба.

В настоящее время наблюдается интенсивное использование композиций, армированных джу-

том, при производстве дверных автомобильных панелей. Доступность джутовых волокон делает их привлекательными в основном для немецких автомобильных компаний.

Кенаф [68–74]

Кенаф произрастает в центральной и южной Африке, Индии и Бангладеш. Кенаф является быстрорастущим растением, способным прибавлять по 10 см/день, достигая высоты в 3 м и диаметра 3–5 см. Производство кенафа имеет ряд экологических и экономических преимуществ: так, для получения 1 кг кенафа расходуется 15 МДж, в то время как для получения стеклянных волокон – 54 МДж, при этом цена кенафа значительно ниже [68]. По своим свойствам кенаф близок к джутовым волокнам, а его структура аналогична структуре других натуральных волокон. Согласно данным табл. 5, кенаф характеризуется самым низким содержанием целлюлозы и самым высоким содержанием лигнина среди лубяных волокон, что обеспечивает его высокие механические характеристики. Кенаф применяется для армирования как термопластичных, так и термореактивных матриц [69–73].

Интерес к кенафу обусловлен высокими механическими характеристиками армированных им композитов, сопоставимых с соответствующими характеристиками традиционных полимерных композитов, армированных стекловолокнами. Для придания огнестойкости композициям, армированным кенафом, в них вводили различные антипирены [74]. Показано, что добавление монтмориллонита, наноглины, графена, нанотрубок, полифосфата аммония, оксида металла и алюминия диэтилфосфоната значительно улучшает термическую стабильность и огнестойкость композитов, не влияя на их механические свойства и жесткость.

Рами [6, 75–80]

Рами относится к лубяным волокнам и растет в Азии, однако в настоящее время его выращивают и в Китае, где он называется китайской травой, а также в Бразилии. Урожай рами снимают 3–5 раз в год, рами растет 7–20 лет, его высота достигает 1.0–2.5 м. Объем производимых волокон невелик (100×10^3 тонн), в связи с чем рами не может рассматриваться как потенциальное армирующее волокно, хотя и обладает наибольшей жесткостью среди лубяных волокон (прочность при растяжении 400–938 МПа, модуль Юнга 61.4–128 ГПа).

Тем не менее, в работе [75] были получены композиты на основе малеинизированного полипропилена, армированного короткими волокнами рами, обладающие хорошими механическими свойствами.

Абака [81–86]

Абака принадлежит к семейству банановых и распространена в основном в Эквадоре, Коста-Рике и на Филиппинах. Продолжительность жизни абаки составляет 10 лет, ее урожай снимают 2–3 раза в год, однако волокна абаки подвержены воздействию патогенов, которые серьезно влияют на рост растений. Химический состав абаки схож с составом других природных волокон; она используется как армирующий материал. Кроме того, благодаря стойкости в соленой воде абака применяется для производства морских канатов. В работах [85, 86] проведено сравнительное исследование композиций абака–полипропилен, джут–полипропилен и флакс–полипропилен и показано, что лучшими механическими свойствами обладают композиции полипропилена, армированного волокнами абаки.

Сизаль [87–94]

Сизаль или агава сицилианская растет главным образом в Танзании и Бразилии, а также культивируется в Китае и Кении. Время жизни растений составляет 7–10 лет. После созревания волокна экстрагируют из листьев, причем они составляют лишь 4% от их общей массы. Волокна традиционно используются для изготовления веревок, плетей и текстиля. Размеры волокон сизаля и их механические свойства были изучены в работе [87], а в работах [87–89] исследованы диэлектрические характеристики, водопоглощение и морфология композитов, армированных сизалем. Обнаружено, что полая структура волокон сизаля приводит к уменьшению прочности композитов [90].

Волокна из кокоса [95–106]

Кокосовые волокна получают экстрагированием из кокосовой скорлупы в основном в Индии и Шри-Ланке. Кокосовые волокна являются сопутствующим продуктом кокоса и относительно недороги на местных рынках. Кокос относится к фруктам, имеющим твердую внешнюю оболочку и мягкую внутренность, при этом листва отделяется от кокоса с помощью специальных машин. Волокна незрелого кокоса имеют белую окраску (белые волокна), которые по мере созревания становятся коричневыми (коричневые волокна). Химический состав волокон зависит от степени созревания кокоса. Волокна кокоса характеризуются самым высоким содержанием лигнина среди природных волокон. Это единственный вид волокон, который относительно водостоек и абсорбирует малое количество соленой воды. Низкая способность к абсорбции связана, по-видимому, с невысоким содержанием целлюлозы. В различных работах изучались физико-механические [98, 102, 103], термические [95, 104], элек-

трические [99] свойства, а также способность к поглощению звука [105] и морфология [100, 106] композиций, армированных кокосовыми волокнами.

Однако композиты, армированные кокосовыми волокнами, имеют самую низкую прочность по сравнению с композитами, армированными другими природными волокнами.

Бамбук [107–120]

Бамбук принадлежит к семейству травяных и встречается в ряде азиатских стран (Индия, Китай, Индонезия). Среди известных природных волокон бамбук обладает наиболее благоприятным сочетанием низкой плотности и высокой механической прочности, т.е. имеет высокую удельную жесткость и прочность, что позволяет сравнивать его со стеклянными волокнами [107]. Существует более 1250 видов бамбука, причем удельная прочность некоторых из них в ряде случаев превышает прочность стали.

В общем случае бамбук подразделяется на два вида: натуральные бамбуковые волокна и волокна из бамбуковой массы (регенерированные бамбуковые вискозные волокна). Мировое производство бамбуковых волокон, используемых в текстильной и бумажной промышленности, достигает 30×10^6 тонн.

Механические свойства, кристаллизация и межфазная морфология композиций бамбук–полипропилен были изучены в работах [108–110]. В работе [111] исследовалась возможность использования бамбуковых частиц для армирования ПВХ.

Новый процесс получения длинных бамбуковых волокон для армирования композитов был предложен в работах [112–114]. Значения прочности на растяжение и модуль Юнга армированных ими композитов составляли 800 МПа и 43 ГПа соответственно. Необработанные и обработанные щелочью однонаправленные бамбуковые волокна были использованы, в частности, для армирования эпоксидных матриц. Испытания композиций на изгиб проводили с двумя типами образцов, ориентированных соответственно в продольном и поперечном направлениях. Оказалось, что прочность композитов на изгиб при ориентировании в продольном направлении выше, чем у необработанных волокон, в то время как обработка способствует увеличению жесткости при изгибе. При этом прочность образцов, армированных в поперечном направлении, увеличивается при использовании растворов с более низкой концентрацией щелочи. Жесткость полученных композитов равна 21 ГПа, что соответствует 95% от теоретического значения [115, 116].

Таким образом, бамбуковые волокна как армирующие элементы представляют собой альтернативу стекловолокнам.

Необходимо отметить, что в последнее десятилетие происходит рост числа патентов, посвященных получению композитов, армированных природными волокнами. Конечно, количество этих патентов несоизмеримо с числом существующих патентов, относящихся к разработке композитов, армированных синтетическими волокнами, однако такая тенденция просматривается весьма отчетливо. В качестве примеров ниже приводятся некоторые из патентов, позволяющие проследить основные направления практических работ в данной области.

В работе [117] предлагается получать композиты, армированные различными природными волокнами, включая лен, коноплю, сисаль, джут, кенаф, рами, бамбук и другие. Предпочтительным является использование волокон из льна и конопли. Такие композиты могут применяться для изготовления спортивного оборудования, например скейтбордов, теннисных и бадминтоновых ракеток, конструкций для домовых фасадов и окон, защитных щитов от шума, душевых кабин, мебельной фурнитуры, игрушек и т.д.

Разработанные композиты на основе полимерной матрицы, армированной лубяными волокнами с добавлением кокосовой стружки в качестве наполнителя, предлагается использовать в автомобильной промышленности [118]. Композиты, армированные шерстью [119], проявляют хорошие механические свойства и могут быть получены из растворов и расплавов. В основном для создания композитов, содержащих до 15% шерсти, применяют термопластичные матрицы, включая полиэтилен, полипропилен, полиэфир поликарбонат, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид и т.д., однако также могут быть использованы и термореактивные полимеры, такие как эпоксиды, полиимиды и виниловые эфиры.

В работе [120] описано получение хорошо выдерживающих нагрузку композиционных материалов на основе полиэфиров, полиолефинов и эпоксидной смолы, армированных бамбуковыми волокнами, которым можно придавать нужную форму. По своим свойствам они близки к изделиям из дерева и могут использоваться в виде балок, колонок, трубок и т.д. Композиты из полиэтилена низкой плотности, армированные волокнами конопли, получены методами экструзии и пултрузии для использования в качестве заменителей бумаги, текстиля и ряда пластиковых изделий [121].

Хлопок [122–129]

Хлопок является самым известным представителем природных волокон и используется главным образом в текстильной промышленности,

причем потребность в нем неуклонно возрастает. В процессе получения волокна хлопок подвергается сильной вытяжке, в результате которой длина волокон в 1000–3000 раз превышает их диаметр. Целлюлоза, получаемая из хлопка, характеризуется максимальным отсутствием примесей по сравнению с целлюлозой, выделяемой из других природных волокон [123–125]. Необходимо отметить, что сравнительное изучение механических свойств композиций, армированных волокнами, полученными из хлопка и древесины, показало, что с увеличением содержания хлопковых волокон в композите в отличие от древесных волокон их механические характеристики улучшаются. Этот факт связан с лучшим взаимодействием матрицы и хлопкового волокна по сравнению с древесными волокнами.

Поскольку требования к хлопковым волокнам, применяемым для армирования, постоянно повышаются, происходит их постепенное удорожание [128, 129].

Древесина [5, 130–143]

Особый интерес для использования в качестве армирующих волокон, благодаря своей низкой плотности, высоким значениям удельной прочности и модуля Юнга, а также низкой стоимости, представляют волокна, получаемые из древесины, которая в свою очередь подразделяется на мягкую и твердую. К твердой древесине относятся деревья, которые ежегодно теряют листву, в то время как деревья, которые классифицируются как мягкая древесина, покрыты листвой круглый год. Хотя твердая древесина плотнее, чем мягкая, производство мягкой древесины возрастает более высокими темпами. Оба вида древесины имеют широкое применение, однако твердая древесина востребована в большей степени.

К мягкой древесине относятся сосна и лиственница, к твердой — осина и береза. Содержание лигнина в этих двух видах древесины также различается и составляет 28% в хвойных породах (мягкая древесина) и 18% в осине (твердая древесина). Твердая древесина демонстрирует более высокие значения прочности при растяжении, ударной прочности и удлинения благодаря повышенному содержанию целлюлозы.

Из других видов наиболее часто используемой целлюлозы можно отметить лубяную целлюлозу и целлюлозу, выделяемую из листвы.

Твердая древесина имеет более сложное строение по сравнению с мягкой древесиной. В отличие от мягкой древесины проводимость воды в твердой древесине поддерживается различными ячейками, представляющими собой узкие трубки с открытыми концевыми отверстиями (порами), поэтому она называется пористой древесиной.

Древесина используется для армирования главным образом термопластичных полимеров, особенно полипропилена [131–137]. Сравнительное изучение полипропилена и полилактида, армированных древесными волокнами, показало, что в полилактидной матрице волокна распределены более равномерно.

В работе [144] была сделана попытка воспроизвести структуру природной древесины на основании коммерчески доступных нановолокон из ели и сосны с диаметром 2–5 нм и длиной до 700 нм. Используя процесс, называемый гидродинамической фокусировкой, нановолокна были сжаты потоком воды в более крупные волокна диаметром 6–8 мкм и длиной до одного метра.

Методом СЭМ было показано, что полученная структура соответствует уникальной структуре древесных стенок и при этом даже характеризуется отсутствием дефектов.

Материал имел прочность на растяжение 1.57 ГПа, что превышает прочность самого высокопрочного из натуральных волокон драглайна, производимого пауками, и составляющей 0.6–1.3 ГПа. Прочность полученных нановолокон целлюлозы была в 1.2–1.5 раза выше, чем прочность углеродных нанотрубок и графена. Прочность на растяжение целлюлозных нановолокон составляла 86 ГПа, что в 8 раз выше соответствующих показателей для шелка драглайна и, таким образом, позволяет использовать их в искусственных суставах или хирургических швах, требующих использования эластичного, но прочного материала. Так, были получены нановолокна, обладающие более высокими значениями прочности, чем природные волокна. В будущем такие материалы могут использоваться для армирования в качестве деталей автомобилей и велосипедов, а также в тканевой инженерии, где требуется использование высокопрочных биосовместимых материалов.

Предложенный метод показывает наличие большого потенциала для создания структур, обеспечивающих достижение уникальных механических свойств материалов.

РЕГЕНЕРИРОВАННЫЕ ВОЛОКНА

Среди регенерированных целлюлозных волокон наибольший интерес для армирования композиционных материалов представляют вискоза, лиоцелл, район и модал. Недавно появились работы, в которых рассматривалось получение регенерированных шелковых волокон для использования в качестве каркасов в биомедицине.

Лиоцелл

Лиоцелл получают растворением древесной массы в N-метилморфолин N-оксиде. В работе

[145] предложен метод, позволяющий регенерировать растворитель, а в патенте [146] процесс проводился в твердой фазе в условиях сдвиговых деформаций экологически чистым методом. Лиоцелл обладает рядом уникальных характеристик, таких как мягкость, высокая способность к абсорбции влаги, прочность в мягком и сухом состоянии, а также проявляет хорошие эксплуатационные свойства. Лиоцелл превосходит другие волокна растительного и животного происхождения по таким показателям, как наличие примесей, однородность и воспроизводимость свойств.

Вискоза

Вискоза — другой важный представитель регенерированной целлюлозы, получаемой обработкой исходной целлюлозы щелочью и дисульфидом углерода; она используется главным образом при производстве шинного корда и текстиля. Подобно лиоцеллу вискоза обладает свойствами, присущими как синтетическим, так и природным полимерам.

Целлюлозная масса, применяемая для производства волокон, определяет их химический состав. Обычно для производства вискозы используют массу с высоким содержанием α -целлюлозы, не содержащую гемицеллюлозы. Кристалличность вискозных волокон (41%) ниже, чем у волокон лиоцелла (80%). Это является одной из причин более низких значений разрывного напряжения, модуля жесткости и более высокого удлинения вискозных волокон, чем у лиоцелла. Необходимо отметить, что термическая устойчивость вискозы также ниже, чем лиоцелла. Эти волокна успешно применяются для армирования различных композиций [147–150]. Сравнительное изучение композиций, армированных лиоцеллом и вискозой, показало, что поскольку лиоцелл обладает повышенными по сравнению с вискозой механическими характеристиками, армированные им композиции демонстрируют более высокие механические параметры.

Другие виды регенерированной целлюлозы, такие как район и модал (модифицированная вискоза с повышенной разрывной прочностью), также представляют потенциальный интерес в качестве армирующих материалов. Модал имеет более низкую кристалличность, чем лиоцелл [151, 152], поэтому абсорбция влаги волокнами модала выше, чем вискозой и лиоцеллом, а термическая устойчивость ниже.

Таким образом, природные растительные волокна представляют собой дешевую постоянно возобновляемую сырьевую базу. Именно эти обстоятельства, несмотря на более низкие механические характеристики по сравнению с синтетическими волокнами, обуславливают перспективность использования природных растительных

Таблица 6. Свойства шелка

Волокно	Степень кристалличности, %	Максимальная температура применения, °C	Температура деструкции, °C	Прочность при растяжении, ГПа	Удлинение при растяжении, %
Шелк <i>Bombyx mori</i>	38–66	170	250	0.6	18
Шелк драглайна Dragline Silk	20–25	150	234	11	30

волокон в качестве армирующих наполнителей при производстве полимерных композиционных материалов, применяющихся в многочисленных областях.

ВОЛОКНА ИЗ СЫРЬЯ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Волокна, выделяемые из сырья животного происхождения, такие как шелк, шерсть, кератин представляют собой второй наиболее важный тип природных волокон для армирования композитов. Химический состав, механические и термические свойства волокон животных играют решающую роль при их применении в качестве армирующих компонентов. В ряде работ [5, 153] были проанализированы потенциальные возможности использования этих волокон для создания композиционных материалов. Хотя шелк и шерсть широко применяются в текстильной промышленности, они достаточно дороги для того, чтобы являться армирующими компонентами композиционных материалов, в то время как отходы куриных перьев, содержащих кератин, представляют собой практически неисчерпаемый источник недорогого сырья [154].

Тем не менее, в работе [155] методом горячего прессования были получены композиты на основе полипропиленовой матрицы, армированной натуральными белковыми гибридными шелковыми и шерстяными волокнами. Было показано, что композит, содержащий 35% шелка, 15% шерсти и 50% полипропилена, характеризуется наилучшими механическими свойствами: его прочность на растяжение, изгиб и ударная вязкость составляют 30 МПа, 20 МПа и 0.7 Дж соответственно. При изучении теплопроводности и водопоглощения этих композитов установлено, что теплопроводность композита понижается с увеличением содержания шелка и шерсти, а поглощение воды при этом благодаря гидрофильной природе белковых волокон растет.

Полипропиленовые композиционные материалы, армированные смешанными волокнами из шелка и шерсти, потенциально могут являться заменителями эпоксидных композитов, армированных стеклянными волокнами и используемых

в качестве электроизоляционных материалов в печатных платах.

Шелк

Натуральный шелк благодаря уникальному комплексу свойств и себестоимости представляет собой ценнейшее сырье. Он состоит из высокоструктурированных белков и характеризуется высокими значениями разрывной прочности и удлинения, а также химической стойкостью. Шелк получают из нескольких источников, в связи с чем его свойства значительно различаются.

Натуральный шелк производится главным образом тутовым шелкопрядом *Bombyx mori*. Вторым по значимости является паутинный шелк на основе фиброинов, образуемый пауками; он существует примерно в 4000 видах.

Характеристики этих двух типов шелка представлены в табл. 6 [156].

Шелк *Bombyx mori* — единственный вид шелка, имеющий коммерческое применение. Его основными компонентами являются белок фибрион (волокно) и серицин (вязкое вещество), составляющий примерно одну треть от общей массы шелка.

Взрослая личинка шелкопряда формирует нити шелка, образующие кокон, представляющий собой волокнистую пористую структуру, в которой нити скреплены клейками, состоящими из серицина. Нить после отмывки серицина используется для последующей переработки в текстильные материалы и изделия.

В состав фиброина и серицина тутового шелкопряда *Bombyx mori* входит определенный набор аминокислот, приведенный в работах [157, 158] и представленный в табл. 7. Серицин имеет иной аминокислотный состав и менее регулярное строение. Молекулярная масса фиброина составляет примерно $(2.5–3.0) \times 10^5$.

Нити натурального шелка имеют аморфно-кристаллическую фибриллярную структуру, аналогичную структуре других видов химических волокон и нитей [5, 159–164] со степенью кристалличности 38–66%. Волокна могут использоваться при температурах без разложения до 170°C; термическая деструкция начинается при 250°C.

Основные характеристики элементарных нитей натурального шелка следующие: плотность 1.32–1.36 г/см³, линейная плотность менее 0.5 текс, прочность 25–35 сН/текс, удлинение при разрыве 18–25%, влажность 10–13%.

Разрывная прочность шелка составляет 0.6 ГПа, что выше, чем у большинства растительных волокон. Шелковые волокна устойчивы к воздействию многих химических веществ, в том числе слабых кислот, не растворимы в большинстве спиртов и ацетоне и, кроме того, поглощают мало воды.

Шелк используется в качестве армирующих волокон при создании композиций с полиэтиленом и натуральным каучуком.

В тканевой инженерии шелк применяется как биоматериал, способствующий процессу заживления костей, сухожилий и связок.

Свойства натурального шелка, образуемого различными видами шелкопряда и состоящими из фиброина различных аминокислотных составов, подробно изучены в работах [165, 166].

Пауки способны образовывать различные виды паутинного шелка. Процессы и механизмы формирования паутинных нитей принципиально близки к механизму образования натурального шелка. Формирование нитей происходит в результате фазового разделения раствора фиброина с одновременной ориентационной кристаллизацией и синерезисом [167, 168].

Скорость формирования паутинных нитей зависит от многих факторов. Особенно интересно образование нитей при свободном падении паука. Скорость падения, а соответственно и формирования нитей достигает 5 м/с и более, что сопоставимо со скоростью формирования химических нитей по сухому методу. Возможность достижения таких скоростей определяется высокой скоростью структурообразования при ориентационной кристаллизации, скорость которой может быть в 10³–10⁴ раз больше скорости обычных процессов кристаллизации [5].

Структурообразование происходит в процессе формирования, и, таким образом, особенности строения и свойства паутинного шелка, как и у личинки шелкопряда, закладываются на стадии синтеза фиброина. Характеристики паутинных нитей варьируются в широком диапазоне, поэтому шелк может применяться в различных областях.

Каркасный шелк (Нефила) — один из видов шелка, который производится пауком в течение его жизни. Это волокно состоит из двух повторяющихся белков: спидроина I и спидроина II и представляет собой частично кристаллический полимер с более низкой степенью кристалличности, чем у шелка, причем волокна сохраняют устойчи-

Таблица 7. Аминокислотный состав фиброина и серицина натурального шелка *Bombyx Mori* (приведены основные виды аминокислот в %) [157, 158]

Аминокислоты	Фибрион	Серицин
Глицин	40.0–44.5	8.0–14.0
Аланин	26.0–34.0	3.0–5.0
Серин	10.0–16.0	21.0–37.0
Тирозин	5.0–13.0	2.5–6.0
Валин	2.0–4.0	3.0–4.0
Аспаргиновая кислота	1.0–2.8	14.0–17.5
Глутаминовая кислота	1.0–1.7	3.5–6.0
Треонин	1.0–1.9	6.5–10.0
Аргинин	0.3–1.5	3.5–6.0
Лизин	0.3–1.5	2.5–4.0

вость до 150°C, после чего начинается их деструкция (табл. 6).

Диссипация энергии и механический гистерезис являются важными характеристиками волокна драглайн, и, как показывают результаты [5], 65–68% энергии растяжения рассеивается. Механические и термические свойства, а также морфология композитов с их использованием изучены в работе [169]. Высокие значения прочности и удлинения обуславливают перспективность их применения для армирования композитов, однако дороговизна и невозможность получения в больших объемах сдерживают широкое применение этого вида шелка в промышленных масштабах [5].

Крайне интересные результаты были получены израильскими исследователями (табл. 8) [170]. Методами генной инженерии им впервые удалось получить искусственную паутину с прочностью, превышающую прочность нейлона и сравнимую с прочностью стали (4000 и 5500 МПа), однако обладающую при этом гораздо более высокими значениями предельного удлинения (35 и 1%).

Сочетание этих двух свойств определяет высокие значения вязкости разрушения, которые превышают значения таких синтетических полимеров как нейлон и Кевлар (табл. 8).

Композиты на основе шелка

В работе [171] было показано, что биodeградируемые композиционные материалы могут быть изготовлены путем смешения серицина шелка с синтетическими полимерами, а в работе [172] установлено, что полиуретановая пена, содержащая серицин, обладает отличными влагопоглощающими свойствами и способностью поглощать запахи. Серицинсодержащий полиуретан с высокими механическими и тепловыми характеристиками был получен также в [173]. Серицин

Таблица 8. Механические свойства шелка, различных полимеров и стали [169]

Материал	Удлинение при разрыве, %	Прочность при разрыве, МПа	Вязкость разрушения, Дж/м ³
Паутина искусственная	35	4000	160
Шелк	18	1500	70
Найлон	20	3000	80
Каучук	600	100	100
Кевлар	5	4000	50
Сталь высокопрочная	1	5500	6

хорошо смешивается с водорастворимыми полимерами, особенно с поливиниловым спиртом. Исследование тонкой структуры и физических свойств пленок из композиций, полученных при смешении серицина и поливинилацетата, проводилось в работе [174]. Кроме того, в недавно опубликованном патенте [175] было описано получение гидрогелевой мембраны серицин–поливинилацетат, сшитой диметилмочевинной и обладающей высокими значениями прочности и влагопоглощения, а также долговечностью.

Шелковая фиброиновая пленка имеет хорошую проницаемость для растворенного кислорода во влажном состоянии, но она слишком хрупкая, чтобы использоваться в сухом виде.

Для улучшения механических свойств композиций на основе фиброина шелка часто применяют полисахариды. Так, в работах [176] и [177] получены композиты шелкового фиброина с хитозаном для биомедицинского применения и установлено, что их кристалличность и механические свойства значительно улучшаются с увеличением содержания хитозана.

Другим типом биокомпозитов являются композиты из шелкового фиброина губки с полисахаридом альгинатом натрия, используемые в качестве раневых повязок.

При исследовании биокомпозитов на основе сукцината шелка и полибутиленсукцината обнаружено, что механические свойства, в том числе прочность при растяжении, вязкость разрушения и ударная прочность, а также термическая стабильность композитов в значительной степени зависят от условий их получения [178, 179]. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружена хорошая адгезия между волокном шелка и полимерной матрицей.

В работе [180] показано, что использование шелкового волокна для армирования полилактида позволяет повысить модуль упругости и предельное удлинение получаемого композита на 40 и 53% соответственно; при этом также продемонстрировано, что биоразлагаемость композитов увеличивается с содержанием шелкового волокна.

Шерсть

Источником получения шерстяных волокон обычно служат овцы, козы, верблюды, кролики и некоторые другие млекопитающие, однако именно овечья шерсть наиболее часто используется в промышленном масштабе. Годовой объем мирового производства овечьей шерсти составляет около 1.2 млн тонн, из которых 90% потребляется текстильной промышленностью [181]. Основными производителями овечьей шерсти являются Австралия, Новая Зеландия и Китай. Шерсть, главным образом состоящая из животного белка кератина, очищается для удаления “шерстяной смазки” перед использованием ее в качестве текстильного волокна. Кератин более восприимчив к химическому воздействию и неблагоприятным условиям окружающей среды, чем целлюлоза, содержащаяся в растительных волокнах [182]. Гидрофильность шерстяных волокон сравнима с гидрофильностью растительных волокон: шерсть способна поглощать треть воды от собственного веса [183]. Теплопроводность тканей из шерстяных волокон ниже, чем тканей из хлопка и синтетических волокон, при этом шерстяные волокна характеризуются низкой скоростью распространения пламени и тепловыделения, а также невысокой теплотой сгорания.

Шерстяное волокно более грубое, чем такие текстильные волокна, как хлопок и шелк. Проницаемость, тепловыделение, структура, усадка и теплоизоляция шерсти подробно обсуждаются в работе [183]. Поскольку получение шерсти сопровождается образованием многочисленных отходов, которые могут применяться в качестве армирующих волокон или наполнителей при производстве композитов, в данной работе было предложено использовать в качестве армирующего компонента вместо исходной шерсти шерстяные отходы, что снижает стоимость получаемого композиционного материала.

В литературе представлен ряд работ, посвященных композициям, армированным шерстью. Так, в работе [184] композиты с однородным распределением волокон были получены путем армирования полипропиленовых волокон коротки-

ми волокнами шерсти, а в работе [185] — смешением в расплаве полиэфирной смолы с необработанной шерстью. Исследование морфологии, термических и механических свойств этих композиций, а также сопоставление полученных результатов с теоретическими моделями проводилось в работах [185, 186]. На основании полученных данных сделан вывод о перспективности использования шерстяных волокон в качестве армирующих компонентов при создании композитов.

Куриные перья

Куриные перья, миллионы тонн которых выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый источник недорогого сырья, которое можно использовать при производстве биоразлагаемых полимерных материалов. Большинство перьевых отходов, составляющих 5–7% от живой массы кур, подвергают захоронению или сжиганию, что приводит к загрязнению воздуха, почвы и воды [187].

При этом куриные перья в силу особенностей своего строения обладают такими ценными свойствами, как низкая плотность, хорошая тепловая, а также акустическая изоляция [188].

Основными элементами пера являются стержень и опахало (рис. 3). От стержня под углом в обе стороны отходят параллельные бородки, от которых перпендикулярно исходят лучи, сцепляющиеся с помощью крючков друг с другом, образуя сплошную и плотную поверхность опахала. В верхней части опахала бородки крепко скреплены между собой, в то время как у самых нижних бородок сцепление вообще отсутствует.

Куриные перья состоят главным образом из кератина — жесткого белка, который содержится также в волосах, копытах, рогах и шерсти животных. Кератин находится в верхнем слое эпидермиса, который в основном состоит из мертвых кератинизированных клеток. Кератины относятся к семейству фибриллярных белков, обладающих высокой механической прочностью, уступающей среди материалов биологического происхождения лишь хитину. Они чрезвычайно инертны в химическом отношении, а в природных условиях не поддаются расщеплению большинством протеаз.

Абсолютное количество кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн тонн/год, причем большая его часть в настоящее время не используется. Это обусловлено особенностями строения белка кератина, а также несовершенством методов переработки куриных перьев для получения усвояемых белковых форм.

По вторичной структуре в зависимости от способа спирализации, различают α - и β -кератины [189, 190]. У позвоночных кератины представле-



Рис. 3. Строение пухового пера (а) и контурного пера (б).

ны α -спиралями полипептидных цепей, стабилизируемых большим количеством водородных связей. В первичной структуре α -кератинов содержится мало аминокислот, нарушающих α -спираль. β -Кератины имеют полипептидные цепи, уложенные в виде зигзагообразных β -спиралей параллельно друг другу. В отличие от α -кератина они не содержат цистиновых сшивок и внутрицепочечных водородных связей, зато образуют межцепочечные связи.

Кератины не растворимы в воде и чрезвычайно инертны в химическом отношении. Они представляют собой гидрофильные, биоразлагаемые и биологически совместимые системы, состоящие на 85% из белка при практически полном наборе аминокислот. В кератине содержится в среднем 50–55% углерода, 7–8% водорода, около 25–30% кислорода и приблизительно 0.5–2.0% серы.

Тем не менее, кератиновое сырье используется весьма ограниченно, что обусловлено особенностями строения кератина, содержащего кроме меж- и внутримолекулярных водородных связей также большое количество межмолекулярных дисульфидных связей, образованных при участии серосодержащей аминокислоты цистина, которые придают ему дополнительную прочность и упругость. Разработка полимерных композиций на основе кератина, обладающих комплексом необходимых эксплуатационных характеристик, представляет собой перспективное направление

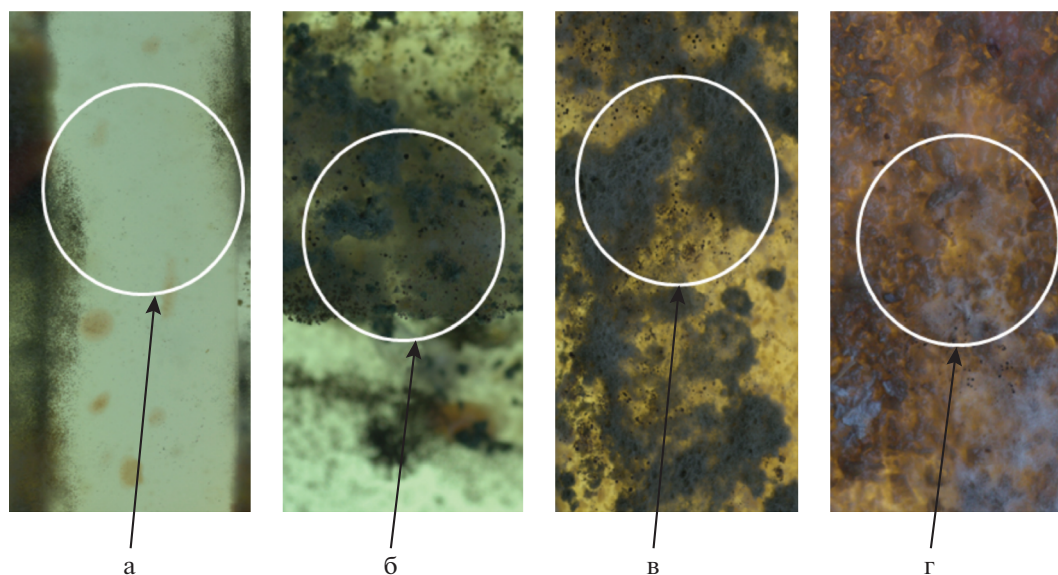


Рис 4. Оптические фотографии ПЭНП (а), композиций ПЭНП–кератин при соотношении компонентов 90 : 10 (б) и 60 : 40 мас. % (в), а также кератина (г) после воздействия на них плесневых грибов.

получения конкурентоспособных биоразлагаемых композиционных материалов.

Композиты на основе кератина

В литературе опубликовано значительное число работ, посвященных созданию композитов на основе кератина и полиолефиновых матриц, в частности полиэтилена.

Так, в работе [191] были получены композиты на основе коротких кератиновых волокон и полиэтилена различной степени кристалличности. Найдено, что кератиновые волокна снижают кристалличность в полиэтилене низкой плотности, но заметно повышают кристалличность в полиэтилене высокой плотности. На основе данных микроскопии показано повышение адгезии между волокнами и матрицей для низкокристаллического полиэтилена.

При изучении композитов на основе кератиновых волокон с диаметром 5 мкм, длиной 0.0053–0.2 см и ПЭНП было показано, что при растяжении модуль упругости и предел текучести композитов возрастают по сравнению с аналогичными показателями матрицы в широком диапазоне содержания волокон [192]. Кроме того, поскольку плотность кератиновых волокон ниже плотности ПЭНП, получаемые композиты характеризовались пониженной по сравнению с ПЭНП плотностью. На основании данных сканирующей электронной микроскопии сделан вывод о наличии слабого взаимодействия между полимером и кератиновыми волокнами.

Композиты ПЭВП–кератиновые волокна исследовали в работе [193]. Использовали волокна

диаметром 5 мкм, длиной 0.0053–0.1 см и плотностью 0.89 г/см³. Было обнаружено, что кератиновые волокна увеличивают жесткость композитов, но снижают прочность при растяжении. Установлено, что волокна термически устойчивы в течение длительного периода времени вплоть до 200°C, причем наилучшие свойства композитов наблюдались при температуре обработки 205°C, хотя волокна при такой температуре устойчивы лишь в течение нескольких минут.

При изучении биоразлагаемых композиций кератина и ПЭНП, полученных под действием сдвиговых деформаций, было показано, что эти композиции подвержены воздействию плесневых грибов, т.е. обладают способностью к биодеструкции [194]. Увеличение содержания кератина в смесях до 40 мас. % приводит к их более эффективной деградации плесневыми грибами (рис. 4б). В данном случае наблюдается глубокое прорастание гифа мицелия грибов в структуру полимера.

Для получения композитов достаточно часто используют гидролизаты кератина, поскольку применение кератина осложнено вследствие его сетчатой структуры, затрудняющей переработку, в то время как при гидролизе происходит расщепление пептидных, первичных амидных и дисульфидных связей [189, 195]. Гидролизаты, получаемые для практического использования, обычно содержат как аминокислоты, так и пептиды. У гидролизатов средней глубины гидролиза присутствует примерно равное количество аминокислот и пептидов, причем в зависимости от способа гидролиза его продуктами могут быть пептиды, имеющие различную длину молекул.

В работе [196] впервые были разработаны и исследованы композиты на основе ПЭНП и гидролизатов кератина (аминокислотная композиция, дипептид, тетрапептид) с размером частиц ≤ 0.09 мкм. При этом можно было варьировать длину пептидной цепи, а в некоторых пределах также и аминокислотный состав гидролизатов.

Разработка композитов на основе полиэтилена и гидролизатов кератина представляет собой новое перспективное направление по созданию материалов с высокими значениями жесткости (модуля упругости). Предел прочности композитов незначительно снижается при добавлении гидролизатов кератина, но эта величина изменяется в допустимых пределах.

В работах [197–200] показано, что механические свойства композитов на основе термопластичных матриц, армированных кератином, не зависят от природы матрицы. Добавление до 10% кератина как к полипропилену, так и к полилактиду приводит к незначительному увеличению жесткости, при этом прочность при растяжении при максимальной нагрузке, относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость уменьшаются с повышением содержания кератина вследствие недостаточной совместимости кератина с полимерной матрицей, что подтверждается данными ИК-фурье-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. В работе [201] обнаружено, что композиты на основе полипропилена, армированные кератином, обладают более высокой способностью поглощать звук, чем композиты, армированные растительными волокнами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Постоянно возрастающий интерес к природным волокнам как растительного, так и животного происхождения обусловлен главным образом экономическими и экологическими факторами, связанными с их низкой себестоимостью по сравнению со всеми другими волокнами, биоразлагаемостью и использованием возобновляемого сырья для их получения.

Свойства растительных волокон в общем случае зависят от вида растений, степени созревания, географического местоположения, погодных условий и т.д. В отличие от регенерированных волокон свойства природных волокон невозможно воспроизвести, поэтому в каждом отдельном случае характеристики армированных ими композитов будут различаться.

Волокна, выделяемые из сырья животного происхождения, такие как шелк, шерсть, кератин представляют собой второй тип природных волокон, применяемых для армирования композитов. Химический состав, механические и термические

свойства волокон животных, как и растительных волокон, играют решающую роль при их использовании в качестве армирующих компонентов.

Природные волокна могут применяться для армирования как термореактивных, так и термопластичных полимерных матриц. Детальное изучение механических, термических и физико-химических свойств композитов, а также способности к водопоглощению и исследованию структуры позволит целенаправленно создавать армированные композиции с необходимым комплексом требуемых свойств.

Особенностью композиций, армированных природными волокнами, является слабое взаимодействие между гидрофильным волокном и гидрофобной матрицей. Механические характеристики композитов могут быть повышены за счет улучшения границы раздела, обеспечивающей прочность материала. Для увеличения взаимодействия между волокном и матрицей часто прибегают к физической и химической модификации поверхности волокон.

Хотя растительные и животные волокна все более широко применяются при производстве композиционных материалов различного назначения и созданию таких композиций посвящается постоянно возрастающее количество работ, многие вопросы, включая, например, межфазное взаимодействие в настоящее время пока не решены. Для увеличения доли природных волокон в общем объеме волокон, используемых для армирования пластиков и способствующих решению актуальных экологических проблем, необходимо дальнейшее проведение научно-исследовательских работ, направленных на углубленное изучение и создание новых композиционных материалов с использованием природных волокон растительного и животного происхождения.

Таким образом, очевидно, что области использования природных волокон благодаря их естественному происхождению и экономической рентабельности будут постоянно расширяться. В настоящее время композиции, армированные волокнами природного происхождения, успешно применяются в автомобильной и авиационной промышленности, в судостроении и при создании конструкционных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00803).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Composite Materials / Ed. by K.K. Chawla. New York: Springer, 2012.
2. Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering / Ed. by N. Uddin. Alabama: Elsevier, 2013.

3. Zini E., Scandola M. // Polym. Compos. 2011. V. 32. P. 1905.
4. Ramamoorthy S.K., Skrifvars M., Persson A. // Polym. Rev. (Philadelphia, USA) 2015. V. 55. P. 107.
5. Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications. / Ed. by J. Mus-sig. Chichester: Wiley, 2010.
6. John M.J., Thomas S. // Carbohydr. Polym. 2008. V. 71. P. 343.
7. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 1552.
8. Christensen R.M. / Mechanics of Composite Materials. New York: Wiley, 1979.
9. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
10. Берлин А.А. // Соросовский образоват. журн. 1995. № 1. С. 57.
11. Mechanisches Verhalten der Werkstoffe / Ed. by J. Rosler, H. Harders, M. Baker. Wiesbaden: GWV Fachverlage, 2008.
12. Materials Science and Engineering: An Introduction / Ed. by W.D. Callister, Jr. New York: Wiley, 2007.
13. Rubber Recycling / Ed. by S.K. De, A.I. Isayev, K. Khait. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
14. Handbook of Plastics Recycling / Ed. by F. La Mantia. Shawbury, Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2002.
15. Prut E.V., Kuznetsova O.P., Solomatin D.V. // Additives in Polymers: Analysis and Applications / Ed. by A.A. Berlin, S.Z. Rogovina, G.E. Zaikov. Waretown: Apple Acad. Press, 2016. Ch. 5. P. 123.
16. Feedstock Recycling and Pyrolysis is of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels / Ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky. Chichester: Wiley, 2006.
17. Scheirs J. Polymer Recycling. Science, Technology and Applications / Ed. by J. Scheirs. Chichester; New York: Wiley, 1998.
18. Recycling of Polymers. Methods, Characterization and Applications / Ed. by R. Francis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
19. Rogovina S.Z. // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 62.
20. Chang B.-H. // Polym. News. 1997. V. 22. P. 307.
21. Rogovina S., Aleksanyan K., Vladimirov L., Prut E., Ivanushkina N., Berlin A. // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. P. 1727.
22. Pat. 102964788A CN. 2011.
23. Pat. 1775855A CN. 2005.
24. Pat. 101260228A CN. 2008.
25. Pat. 2008/0160567 A1 USA. 2008.
26. Shuying S. // J. Text. Res. 2003. V. 24. P. 27.
27. Takagi H., Kako S., Kusano K., Ousaka A. // Adv. Compos. Mater. 2007. V. 16. P. 377.
28. Xiao Y., Zhou Q., Shan B. // J. Bridge Eng. 2009. V. 15. P. 533.
29. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Gorenberg A.Ya., Deryabina Yu.I., Isakova E.P., Prut E.V. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. V. 42. P. 685.
30. Jordanskii A.L., Bychkova A.V., Sorokina O.N., Kovarskii A.L., Kosenko R.Yu., Markin V.S., Gumargalieva K.Z., Rogovina S.Z., Berlin A.A. // Dokl. Phys. Chem. 2014. V. 457. P. 97.
31. Vroman I., Tighzert L. // Materials. 2009. V. 2. P. 307.
32. Chandra R., Rustgi R. // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 1273.
33. Gibson R.F. // Principles of Composite Materials. Boca Raton: CRC Press, 2011.
34. Jones R.M. // Mechanics of Composite Materials. Boca Raton: CRC Press, 1998.
35. Venkateshwaran N., Elayaperumal A., Sathiya G.K. // Composites. B. 2012. V. 43. P. 793.
36. Behzad T., Sain M. // Polym. Eng. Sci. 2007. V. 47. P. 977.
37. Mohanty A.K., Khan M.A., Sahoo S., Hinrichsen G. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 2589.
38. Mohanty A.K., Khan M.A., Hinrichsen G. // Compos. Sci. Technol. 2000. V. 60. P. 1115.
39. Mishra S., Misra M., Tripathy S.S., Nayak S.K., Mohanty A.K. // J. Reinf. Plast. Compos. 2000. V. 20. P. 321.
40. Joseph K., Thomas S. // J. Reinf. Plast. Compos. 1993. V. 12. P. 139.
41. Andersons J., Porike E., Spamins E. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 2152.
42. Kozłowski R., Władysław-Przybylak M. // Natural Fibers, Plastics and Composites / Ed. by F.T. Wallenberger, N.E. Weston. New York: Kluwer Acad. Publ, 2004. Ch. 14. P. 266.
43. Rodriguez E.S., Stefani P., Vazquez A. // J. Compos. Mater. 2007. V. 41. P. 1729.
44. Powers W.F. // Adv. Mater. Process. 2000. V. 157. P. 38.
45. Ramamoorthy S.K., Kundu C., Adekunle K., Bashir T., Skrifvars M. // J. Reinf. Plast. Compos. 2013. V. 33. P. 193.
46. Engineering Technologies for Materials and Chemicals from Biomass / Ed. by R.M. Rowell, T.P. Schiltz, R. Narayan. Washington: ACS Symp. Ser., 1992. V. 476.
47. Li X., Tabil L.G., Panigrahy S. // J. Polym. Environ. 2007. V. 15. P. 25.
48. Bogoeva-Gaceva G., Avella M., Malinconico M., Buza-rovskaya A., Gentile G., Errico M.E. // Polym. Compos. 2007. V. 28. P. 98.
49. Charlet K., Baley C., Morvan C., Jernot J.P., Gomina M., Breard J. // Composites. A. 2007. V. 38. P. 1912.
50. Henshaw J.M., Han W., Owens A.D. // J. Thermoplast. Compos. Mater. 1996. V. 9. P. 4.
51. Dittenber D.B., Gangarao H.V.S. // Composites. A. 2012. V. 43. P. 1419.
52. Yan L., Chouw N., Jayaraman K. // Composites. B. 2014. V. 56. P. 296.
53. Baley C. // Composites. A. 2002. V. 33. P. 939.
54. Andersons J., Porike E., Spamins E. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 2152.
55. Hon D.N.-S. // Polym. News. 1992. V. 17. P. 102.

56. *Shahzad A.* // J. Compos. Mater. 2012. V. 46. P. 973.
57. *Amaducci S., Errani M., Venturi G.* // J. Ind. Hemp. 2002. V. 7. P. 33.
58. *Pickering K.L., Beckermann G.W., Alam S.N., Foreman N.J.* // Composites. A. 2007. V. 38. P. 461.
59. *Kandachar P., Brouwer R.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 702. P. 101.
60. *Wambua P., Ivens J., Verpoest I.* // Compos. Sci. Technol. 2003. V. 63. P. 1259.
61. *Mohanty A.K., Misra M.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1995. V. 34. P. 729.
62. *Mishra H.K., Dash B.N., Tripathy S.S., Padhi B.N.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2000. V. 39. P. 187.
63. *Memon A., Nakai A.* // Adv. Mech. Eng. 2013. V. 5. P. 1.
64. *Mohanty A.K., Khan M.A., Hinrichsen G.* // Composites. A. 2000. V. 31. P. 143.
65. *Singh B., Gupta M., Verma A.* // Compos. Sci. Technol. 2000. V. 60. P. 581.
66. *Razera I.A.T., Frollini E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 1077.
67. *Khondker O.A., Ishiaku U.S., Nakai A., Hamada H.* // Composite. A. 2006. V. 37. P. 2274.
68. *Nishino T.* // Green Composites: Polymer Composites and the Environment/ Ed. by C. Baille. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2004. P. 49.
69. *Shibata S., Cao Y., Fukumoto I.* // Polym. Test. 2006. V. 25. P. 142.
70. *Liu W., Drzal L.T., Mohanty A.K., Misra M.* // Composites. B. 2007. V. 38. P. 352.
71. *Cho D., Lee H.S., Han S.O.* // Compos. Interfaces. 2009. V. 16. P. 711.
72. *Kasolang S., Ahmad M.A., Ghazali F.A., Azmi A.M.* // Appl. Mech. Mater. 2011. V. 52. P. 464.
73. *Ochi S.* // Mech. Mater. 2008. V. 40. P. 446.
74. *Saba N., Jawaid M., Othman Y., Alothman I.M., Inuwa I., Hassan A.* // Polym. Adv. Technol. 2017. V. 28. P. 424.
75. *Kim H.-B., Goda K., Noda J., Aoki K.* // Adv. Mech. Eng. 2013. V. 5. P. 1.
76. *Batra S.K.* Other Long Vegetable Fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn and Coir. Boca Raton: CRC Press, 2007.
77. *Nam S., Netravali A.N.* // Fibers Polym. 2006. V. 7. P. 372.
78. *Nam S., Netravali A.N.* // Fibers Polym. 2006. V. 7. P. 380.
79. *Yu T., Ren J., Li S., Yuan H., Li Y.* // Composites. A. 2010. V. 41. P. 499.
80. *Kim J.T., Netravali A.N.* // J. Agric. Food Chem. 2010. V. 58. P. 5400.
81. *Shibata M., Ozawa K., Teramoto N., Yosomiya R., Takeishi H.* // Macromol. Mater. Eng. 2003. V. 288. P. 35.
82. *Teramoto N., Urata K., Ozawa K., Shibata M.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 86. P. 401.
83. *Shibata M., Takachiyo K.I., Ozawa K., Yosomiya R., Takeishi H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. P. 129.
84. *Vilaseca F., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P.J., Pelach M.A., Lopez J.P., Mutje P.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 387.
85. *Bledzki A.K., Mamun A.A., Faruk O.* // eXPRESS Polym. Lett. 2007. V. 1. P. 755.
86. *Bledzki A.K., Mamun A.A., Jazzkiewicz A., Erdmann K.* // Compos. Sci. Technol. 2010. V. 70. P. 854.
87. *Bisanda E.T.N., Ansell M.P.* // Compos. Sci. Technol. 1991. V. 41. P. 165.
88. *Chand N., Tiwary R.K., Rohatgi P.K.* // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 381.
89. *Oksman K., Wallström L., Berglund L.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. P. 2358.
90. *Frollini E., Paiva J.M.F., Trindade W.G., Razera T.I.A., Tita S.B.* // Natural Fibers, Plastics, and Composites / Ed. F.T.Wallenberger, N. Weston. New York: Kluwer Acad. Publ, 2004.
91. *Mishra S., Mohanty A.K., Drzal L.T., Misra M., Hinrichsen G.* // Macromol. Mater. Eng. 2004. V. 289. P. 955.
92. *Vimalanathan P., Venkateshwaran N., Srinivasan S.P., Santhanam V.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2018. V. 23. P. 99.
93. *Megiatto J.D., Jr., Silva C.G., Ramires E.C., Frollini E.* // Polym. Test. 2009. V. 28. P. 793.
94. *Bakare I.O., Okieimen F.E., Pavithran C., Abdal Khalil H.P.S., Brahmakumar M.* // Mater. Des. 2010. V. 31. P. 4274.
95. *Varma D.S., Varma M., Varma I.K.* // Thermochim. Acta. 1986. V. 108. P. 199.
96. *Geethamma V.G., Thomas S.* // Polym. Compos. 2005. V. 26. P. 136.
97. *Geethamma V.G., Kalaprasad G., Groeninckx G., Thomas S.* // Composites. A. 2005. V. 36. P. 1499.
98. *Monteiro S.N., Terrones L.A.H., D'Almeida J.R.M.* // Polym. Test. 2008. V. 27. P. 591.
99. *Lai C.Y., Sapuan S.M., Ahmad M., Yahya N., Dahlan K.Z.H.M.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2005. V. 44. P. 619.
100. *Asasutjarit C., Charoenvai S., Hirunlabh J., Khedari J.* // Composites. B. 2009. V. 40. P. 633.
101. *Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G.* // Macromol. Mater. Eng. 2000. V. 276–277. P. 1.
102. *Harish S., Peter M.D., Bensely A., Mohal L.D., Rajadurai A.* // Mater. Charact. 2009. V. 60. P. 44.
103. *Haque M.M., Hasan M., Islam M.S., Ali M.E.* // Bioresour. Technol. 2009. V. 100. P. 4903.
104. *Goulart Silva G., De Souza D.A., Machado J.C., Hourston D.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 1197.
105. *Nor M.J.M., Jamaludin N., Tamiri F.M.* // Electron. J. Tech. Acoust. 2004. V. 3. P. 1.
106. *Rout J., Tripathy S.S., Nayak S.K., Misra M., Mohanty A.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. P. 1169.
107. *Shahzad A.* // J. Compos. Mater. 2012. V. 46. P. 973.
108. *Yueping W., Ge W., Haitao C., Genlin T., Zheng L., Feng X.Q., Xiangqi Z., Xiaojun H., Xushan G.* // Text. Res. J. 2010. V. 80. P. 334.
109. *Modern Bamboo Structures: Proceeding of the First International Conference / Ed. by Y. Xiao, M. Inoue, S.K. Paudel.* Boca Raton: CRC Press, 2008.

110. *Thwe M.M., Liao K.* // Compos. Sci. Technol. 2003. V. 63. P. 375.
111. *Wang H., Chang R., Sheng K.C., Adil M., Qian X.Q.* // J. Bionic Eng. 2008. V. 5 Suppl. P. 28.
112. *Ghavami K.* // Cem. Concr. Compos. 2005. V. 27. P. 637.
113. *Khalil H.P.S.A., Bhat I.U.H., Jawaid M., Zaidon A., Hermawan D., Hadi Y.S.* // Mater. Des. 2012. V. 42. P. 353.
114. *Liu D., Song J., Andersen D.P., Chang P.R., Hua Y.* // Cellulose. 2012. V. 19. P. 1449.
115. *Osorio L., Trujillo E., Van Vuure A.W., Verpoest I.* // J. Reinf. Plast. Compos. 2018. V. 30. P. 396.
116. *Hossain F., Pray C.E., Lu Y., Huang J., Fan C., Hu R.* // Int. J. Occup. Environ. Health. 2004. V. 10. P. 296.
117. Pat. 2014/0023820 A1 USA. 2014.
118. Pat. 2016/172207 A9 WO. 2016.
119. Pat. 9,428,633 B2 USA. 2016.
120. Pat. No. 5,876,649A. 1999.
121. Pat. 2012/0046394 A1 USA. 2012.
122. *Su C.I., Fang J.X., Chen X.H., Wu W.Y.* // Text. Res. J. 2007. V. 77. P. 764.
123. *Mwaikambo L.Y., Bisanda E.T.* // Polym. Test. 1999. V. 18. P. 181.
124. *Mwaikambo L.Y., Martuscelli E., Avella M.* // Polym. Test. 2000. V. 19. P. 905.
125. *Kim S.J., Moon J.B., Kim G.H., Ha C.S.* // Polym. Test. 2008. V. 27. P. 801.
126. *Kamath M.G., Bhat G.S., Parikh D.V., Mueller D.* // Int. Nonwovens J. 2005. V. 14. P. 34.
127. *Zou Y., Reddy N., Yang Y.* // Composites. B. 2011. V. 42. P. 763.
128. *DeVallance D.B., Gray J., Lentz H.* // Wood Fiber Sci. 2012. V. 44. P. 310.
129. *Mueller D.H., Krobjilowski A.* // J. Ind. Text. 2003. V. 33. P. 111.
130. Introduction to Wood and Natural Fiber Composites / Ed. by *D.D. Stokke, Q. Wu, G. Han*. Chichester: Wiley, 2013.
131. *Stark N.M., Rowlands R.E.* // Wood Fiber Sci. 2003. V. 35. P. 167.
132. *Coutinho F.M.B., Costa T.H.S., Carvalho D.L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. P. 1227.
133. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites / Ed. by *A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
134. *Selke S.E., Wichman I.* // Composites. A. 2004. V. 35. P. 321.
135. *Bledzki A.K., Faruk O., Huque M.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2002. V. 41. P. 435.
136. *Peltola H., Pääkkönen E., Jetsu P., Heinemann S.* // Composites. A. 2014. V. 61. P. 13.
137. Wood-Polymer Composites / Ed. by *K.O. Niska, M. Sain*. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2008.
138. *Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1998. V. 37. P. 451.
139. Wood-Polymer Composites / Ed. by *A.A. Klyosov*. Hoboken: Wiley, 2007.
140. Natural Fibers, Plastics, and Composites / Ed. *F.T. Wallenberger, N. Weston*. New York: Kluwer Acad. Publ., 2004.
141. Biodegradable and Sustainable Fibres / Ed. by *R.S. Blackburn*. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005.
142. Bast and Other Plant Fibres / Ed. by *R.R. Franck*. Boca Raton; Boston; New York; Washington: CRC Press, 2005.
143. *Thomas S., Pothan L.A.* Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale // Archives Contemporaines. Philadelphia: Old City Publ., 2009.
144. *Mittal N., Jansson R., Widhe M., Bensselfelt T., Håkansson K.M.O., Lundell F., Hedhammar M., Söderberg L.D.* // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 5148.
145. *Borbely E.* // Acta Polytech. Hung. 2008. V. 5. № 3. P. 11.
146. Пат. 2075563 Россия. 1997.
147. *Ramamoorthy S.K., Di Q., Adekunle K., Skrifvars M.* // J. Reinf. Plast. Compos. 2012. V. 31. P. 1191.
148. *Ramamoorthy S.K., Kundu C.K., Adekunle K., Bashir T., Skrifvars M.* // J. Reinf. Plast. Compos. 2013. V. 33. P. 193.
149. *Paunikallio T., Suvanto M., Pakkanen T.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 2676.
150. *Reinhardt M., Kaufmann J., Kausch M., Kroll L.* // Proc. Mater. Sci. 2013. V. 2. P. 137.
151. *Colom X., Carrillo F.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 2225.
152. *Carrillo F., Colom X., Sunol J.J., Saurina J.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. P. 2229.
153. *Perepelkin K.E.* // Fibre Chem. 2005. V. 37. P. 7.
154. *Волик В.Г., Исмаилова Д.Ю., Ерохина О.Н., Зинovieв С.В., Козак С.С., Мухин Ю.Е., Королева О.В.* // Птица и птицепродукты. 2011. № 3. С. 16.
155. *Rajkumar G., Srinivasan J., Suvitha L.* // Iran. Polym. J. 2013. V. 22. P. 277.
156. *Cheung H.Y., Ho M.P.H., Lau K.T., Cardona F., Hui D.* // Composites. B. 2009. V. 40. P. 655.
157. *Перепелкин К.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. С. 3.
158. *Schenek A.* Naturfaser Lexicon / Ed. by *A. Schenek*. Frankfurt: Deutscher Fachverlag, 2000.
159. *Hakimi O., Knight D.P., Vollrath F., Vadgama P.* // Composites. B. 2007. V. 38. P. 324.
160. *Marsh R., Corey R., Pauling L.* // Biochim. Biophys. Acta. 1955. V. 16. P. 1.
161. *Sapede D., Seydel T., Forsyth V.T., Koza M., Schweins R., Vollrath F., Riekel C.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 8447.
162. *Vollrath F.* // Rev. Mol. Biotechnol. 2000. V. 74. P. 67.
163. *Glisovic A., Salditt T.* // Appl. Phys. A. 2007. V. 87. P. 63.
164. *Guinea G.V., Pérez-Rigueiro J., Plaza G.R., Elices M.* // Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 2173.
165. *Porter D., Vollrath F., Shao Z.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 16. P. 199.
166. *Kluge J.A., Rabotyagova O., Leisk G.G., Kaplan D.L.* // Trends Biotechnol. 2008. V. 26. P. 244.

167. *Eles P., Michal C.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 1342.
168. *Kaplan D.L., Mello C.M., Arcidiacono S., Fossey S., Senecal K., Muller W.* Silk. Boston: Birkhäuser, 1997.
169. *Cunniff P.M., Fossey S.A., Auerbach M.A., Song J.W., Kaplan D.L., Adams W.W., Eby R.K., Mahoney D., Vezie D.L.* // *Polym. Adv. Technol.* 1994. V. 5. P. 401.
170. Spidersilk Innovations. Repurposing Nature for High-Performance Products. <https://seevix.com/technology>
171. *Annamaria S., Maria R., Tullia M., Silvio S., Orio C.* // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 1998. V. 42. P. 203.
172. *Nomura M., Iwasa Y., Araya H.* Pat. 07-292240A Jpn. 1995.
173. *Hatakeyama H.* Pat. 08-012738A Jpn. 1996.
174. *Ishikawa H., Nagura M., Tsuchiya Y.* // *Sen'i Gakkai-shi*. 1987. V. 43. P. 283.
175. *Nakamura K., Koga Y.* // Pat. 2001-106794A Jpn. 2001.
176. *Park S.J., Lee K.Y., Ha W.S., Park S.Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. P. 2571.
177. *Kweon H., Ha H.C., Um I.C., Park Y.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 80. P. 928.
178. *Katori S., Kimura T.* // *High Performance Structures and Composites* / Ed. by C.A. Brebbia, W.P. de Wilde. Boston: WIT Press, 2002. Section 2. P. 97.
179. *Lee S.M., Cho D., Park W.H., Lee S.G., Han S.O., Drzal L.T.* // *Compos. Sci. Technol.* 2005. V. 65. P. 647.
180. *Cheung H.Y., Lau K.T., Tao X.M., Hui D.* // *Composites*. B. 2008. V. 39. P. 1026.
181. *Mokrejs P., Krejci O., Svoboda P., Vasek V.* // *Rasayan J. Chem.* 2011. V. 4. P. 728.
182. *Zahn H., Schaeffer K., Popescu C.* Wool from Animal Sources // *Biopolymers*. / Ed. by A. Steinbüchel, S.R. Fahnstock. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 8.
183. *Arunkumar C., Megwal H.S., Borkar S.P., Bhongade A.L.* // *J. Text. Assoc.* 2013. V. 73. P. 371.
184. *Conzatti L., Giunco F., Stagnaro P., Patrucco A., Marano C., Rink M., Marsano E.* // *Composites*. A. 2013. V. 47. P. 165.
185. *Blicblau A.S., Coutts R.S.P., Sims A.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16. P. 1417.
186. *Conzatti L., Giunco F., Stagnaro P., Capobianco M., Castellano M., Marsano E.* // *Composites*. A. 2012. V. 43. P. 1113.
187. *Staroní P., Banach M., Kowalski Z.* // *Chemik*. 2011. V. 65. P. 1019.
188. *Huda S., Yang Y.* // *J. Polym. Environ.* 2009. V. 17. P. 131.
189. Белковые гидролизаты / Под ред. Л.Я. Телищевой. М.: Аграрная наука, 2000.
190. *Principles of Biochemistry* / Ed. by A.L. Lehninger. Duffield: Worth Publ. Ltd., 1982.
191. *Barone J.R.* // *Composites*. A. 2005. V. 36. P. 1518.
192. *Barone J.R., Schmidt W.F.* // *Compos. Sci. Technol.* 2005. V. 65. P. 173.
193. *Barone J.R., Schmidt W.F., Liebner C.F.E.* // *Compos. Sci. Technol.* 2005. V. 65. P. 683.
194. *Carrillo F., Rahhali A., Canavate J., Colom X.* // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2013. V. 32. P. 1419.
195. *Reddy N., Yang Y.* // *J. Polym. Environ.* 2007. V. 15. P. 81.
196. *Reddy N., Yang Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 116. P. 3668.
197. *Cheng S., Lau K.T., Liu T., Zhao Y., Lam P.M., Yin Y.* // *Composites*. B. 2009. V. 40. P. 650.
198. *Huda S., Yang Y.* // *J. Polym. Environ.* 2009. V. 17. P. 131.
199. *Zhan M., Wool R.P., Xiao J.Q.* // *Composites*. A. 2011. V. 42. P. 229.
200. *Prut E.V., Smykovskaya R.S., Kuznetsova O.P., Deryabina Yu.I., Volik V.G., Berlin A.A.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2017. V. 473. P. 52.
201. *Prut E.V., Zhorina L.A., Kuznetsova O.P., Kolotilin D.V., Krashenninnikov V.G., Sergeev A.I., Ermilov V.V., Potapov E.E., Volik V.G.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 12. P. 308.