

УДК 621.763:504.174.2

П.П. Савчук, О.Л. Садова, В.П. Кашицький, Є.М. Кальба, О.Б. Климовець

Луцький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ДИСКРЕТНИМИ ВОЛОКНАМИ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

В статті досліджено вплив дискретних волокон технічної конопли та льону на фізико-механічні властивості та структуру біокомпозитів на основі епоксидної смоли. Визначено ступень структурування, адгезійну міцність та міцність при стисканні високонаповнених біокомпозитів, а також оптимізовано вміст волокнистих наповнювачів в епоксиполімерній матриці. Такі біокомпозитні матеріали мають високі механічні характеристики, є стійкими до впливу атмосферних факторів та частково біодеградабельними, що підвищує екологічну безпеку на етапах виготовлення, експлуатації та вторинної переробки або утилізації виробів, оскільки містять наповнювач природного походження.

Ключові слова: епоксиполімерна матриця, міцність, адгезія, структурування, волокна льону, волокна технічної конопли.

**П.П. Савчук, О.Л. Садовая, В.П. Кашицкий, Е.Н. Кальба, А.Б. Климовец
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ
ДИСКРЕТНЫМИ ВОЛОКНАМИ НАТУРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

В статье исследовано влияние дискретных волокон технической конопли и льна на физико-механические свойства и структуру биокмполитов на основе эпоксидной смолы. Определены степень структурирования, адгезионная прочность и прочность при сжатии высоконаполненных биокмполитов, а также оптимизировано содержание волокнистых наполнителей в эпоксиполімерной матрице. Такие биокмполитные материалы имеют высокие механические характеристики, устойчивы к воздействию атмосферных факторов и частично биоразлагаемы, что повышает экологическую безопасность на этапах изготовления, эксплуатации и вторичной переработки или утилизации изделий, так как содержат наполнитель натурального происхождения.

Ключевые слова: эпоксиполімерная матрица, прочность, адгезия, структурирование, волокна льна, волокна технической конопли.

**P. Savchuk, O. Sadova, V. Kashytskyi, Ye. Kalba, O. Klymovets
RESEARCH OF PROPERTIES OF BIOCOMPOSITES FILLED WITH DISCRETE
NATURAL FIBERS**

The influence of discrete fibers of technical hemp and flax on physical and mechanical properties and structure of biocomposites based on epoxy resin is investigated in the article. The degree of structuring, adhesive strength and compressive strength of highly filled biocomposites were determined. The content of fibrous fillers in the epoxy polymer matrix is optimized. These biocomposite materials have high mechanical properties, are resistant to atmospheric factors. These materials are partially biodegradable, which increases environmental safety during the stages of manufacture, operation and recycling or disposal of products, as they contain natural filler.

Keywords: epoxy polymer matrix, strength, adhesion, structuring, flax fibers, technical hemp fibers.

Постановка проблеми. Використання скляних та вуглецевих волокон забезпечує високі механічні характеристики полімеркомпозитних матеріалів, високу довговічність та надійність виробів, однак такі волокна мають більшу густину та складні в утилізації порівняно з волокнами природного походження. Зростання попиту на застосування натуральних волокон в якості наповнювачів для полімеркомпозитів обумовлено високою міцністю виробів та додатковими перевагами, які забезпечують здешевлення продукції, зниження питомої ваги композиту та зниження впливу шкідливих виробничих факторів на навколишнє середовище. Стимулювання використання натуральних волокон у виготовленні кузовів та деталей салону транспортних засобів також дасть додатковий імпульс для розвитку традиційних сільськогосподарських галузей. При цьому необхідно дослідити залежність фізико-механічних властивостей від природи та вмісту дискретних природних волокон, які підвищують механічні характеристики композитів на основі епоксидної матриці та не знижують технологічність композиції в процесі формування виробів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Основною перевагою полімеркомпозитних матеріалів є можливість регулювати властивості матеріалів в широкому діапазоні шляхом зміни складу матриці і наповнювачів та їх співвідношення, що дозволяє отримувати значно різнофункціональні матеріали із заданими властивостями. Завдяки фізичному модифікуванню за рахунок введення наповнювачів різногохімічного складу є можливим отримувати матеріали з необхідним комплексом експлуатаційних характеристик для виробів заданого функціонального призначення. Полімерна матриця надає композиту монолітності, забезпечує переробку у високоеластичному або в'язкотекучому стані та з'єднує

частинки наповнювача між собою міцними хімічними зв'язками. Наповнювачі підвищують міцність, жорсткість, теплостійкість та інші фізико-механічні і експлуатаційні властивості [1-3]. При цьому наповнювачі полімерних композитів повинні мати високу технологічну спорідненість до полімерної матриці, високий ступінь чистоти, необхідні фізичні та хімічні характеристики (розмір, дисперсність, питому площу поверхні, наявність функціональних груп тощо) та їх стабільність під час переробки композитів, під дією високого тиску, зміни температури та агресивних середовищ. Введення до складу полімерної матриці волокнистих наповнювачів забезпечує підвищення механічних характеристик виробів, однак такі матеріали є менш технологічними. Це пов'язано з потребою використання спеціального обладнання для формування виробів та ускладненням процесу структурування у випадку використання реактопластів. Використання дискретних волокнистих наповнювачів підвищує технологічність композиції за умови незначного зниження механічних характеристик. Для забезпечення потрібних властивостей проводять рівномірне розподілення дискретних волокон в об'ємі матеріалу за умови високої термодинамічної сумісності між компонентами, що обумовлено перерозподілом міжмолекулярних зв'язків в системі [3, 4].

На сьогодні відбувається поступова заміна штучних волокон на волокна природного походження, що обумовлено, насамперед, екологічною безпекою та наявністю поновлювальної сировинної бази. Стебла технічної коноплі і льону використовуються в основному для виготовлення канатів, шпагату, а відходи (костриця) – у целюлозно-паперовій промисловості, будівництві або як паливо. Однак на теперішній час з біокомпозитів на основі конопель та льону виготовляють вироби, що в сучасному світі виробляються зі звичайної пластмаси або поліетилену. За умови врахування особливостей формування та фізико-механічних властивостей волокон льону та технічної коноплі отримують міцні, легкі, екологічно чисті композитні матеріали. Враховуючи великий потенціал сировинної бази та низьку вартість сировини відносно інших наповнювачів для композитних матеріалів, необхідно відмітити, що льон та технічна конопля є нетоксичними рослинами, які не наносять шкоди організму людини. Це дозволяє працювати з сировиною без спеціального робочого одягу та засобів індивідуального захисту. Конопляні та лляні біокомпозити без особливих труднощів піддаються утилізації, а в подальшому розкладаються на безпечні для навколишнього середовища і людського організму складові. Потрапляючи на звалище, вироби з біокомпозитних матеріалів на конопляній основі розкладаються протягом 5-7 років, на відміну від звичайних пластмас, яким для цього необхідно десятки століть [4-6].

Технічна конопля є поліфункціональною стратегічно важливою сировиною, яка відповідає сучасним екологічним вимогам та інтенсивно використовується для виробництва композитів в автомобілебудуванні і має широке будівельне застосування [2]. Пресовані біокомпозитні матеріали внутрішніх панелей (дверні панелі, облицювальні панелі салону, приладові дошки, елементи сидінь, внутрішня обшивка багажників) транспортних засобів на основі волокнистих наповнювачів природного походження є міцними, еластичними, легкими, стійкими до атмосферних умов, а також придатні для вторинної переробки [3]. На автозаводах Німеччини та Австрії використання біокомпозитів в автомобілебудуванні збільшено на 90 % за рахунок заміни скловолокон на натуральні конопляні волокна, оскільки за своїми експлуатаційними властивостями біокомпозити перевершують синтетичні матеріали менш негативно впливають на навколишнє середовище під час вторинної переробки. В майбутньому планується виготовлення кузовів автомобілів з використанням композитних матеріалів на основі льону, що пов'язано з рядом переваг: менша вага, підвищена безпека в експлуатації, мінімальний негативний вплив на навколишнє середовище в процесі виробництва, експлуатації або утилізації, підвищена міцність та економічність [1, 2].

Постановка завдань. Метою роботи є оптимізація вмісту дискретних волокон природного походження в епокси полімерній матриці для розробки біокомпозитного матеріалу з високими фізико-механічними характеристиками.

Викладення основного матеріалу. Як в'язучий матеріал було використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), яка є високов'язкою прозорою рідиною, що твердне за нормальної або підвищеної температури без зовнішнього тиску. Для тверднення епоксидних композицій застосовано поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70), що призначений для структурування епоксидних смол за кімнатної або пониженої температури в умовах підвищеної вологості.

В роботі як наповнювачі використано дискретні волокна технічної коноплі та льону. Дані волокна є екологічно безпечними в процесі підготовки сировини до формування та під час експлуатації виробів, оскільки мають природне походження та не потребують додаткової обробки хімічними речовинами.

Волокна технічної коноплі менш еластичні, але міцніші, ніж волокна льону [1]. Лляне волокно є одним із найміцніших волокон рослинного походження і за міцністю на розрив значно перевершує бавовну, шерсть, джут. З підвищенням вологості лляного волокна збільшується його міцність, тоді як міцність шерсті, натурального шовку і штучного волокна, навпаки, знижується. Волокно льону складається з природної целюлози (80%) та домішок: пектозанів та пектинів, які надають волокну жорсткість, жирів, восків, лігніну та білків. За мікроскопічною структурою лляні волокна являють собою товстостінні не скручені трубки, що мають вузький канал [4].

Основні властивості волокон технічної коноплі і льону наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Властивості волокон технічної коноплі та льону

Волокно	Густина, г/см ³	Діаметр волокон, мкм	Довжина волокон, мм	Видовження при розриві, %
Льон	1,52	10-15	3-4	3
Технічна конопля	0,93	15-25	3-4	-

Формування дослідних зразків полягало в отриманні однорідної композиції, до складу якої входили необхідні компоненти. Залежно від об'єму зразків було розраховано кількісний вміст компонентів у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли марки ЕД-20. Формування композиції починалося із механічного вимішування дискретних волокон з епоксидною смолою та твердником у вибраному стехіометричному співвідношенні. Сформовану композицію поміщали у спеціальні форми. Твердження біокомпозитів за нормальних умов тривало 24 год. Для уникнення високих залишкових напружень для зразків застосовано попередню терміну обробку та ступінчастий режим основної термічної обробки: 1 год. за температури 50°C, 1 год. – 100°C, 4 год. – 120°C [6].

Границю адгезійної міцності за нормального відриву визначали за ГОСТ 14759-69. Границю міцності при стисненні визначали за ГОСТ 4651-82. Ступінь тверднення матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції в екстракторі Сокслета, який працював в автоматичному режимі. Дослідження макроструктури матеріалу проводили на металографічному мікроскопі МПЦ-14 (×50-600).

Встановлено, що найвищу адгезійну міцність мають біокомпозитні матеріали, які наповнені дискретними волокнами технічної коноплі (7,9 МПа) та льону (6,8 МПа) в кількості 20 мас. ч. (рис.1). Це забезпечується високим вмістом епоксидного в'язучого, яке повністю змочує поверхню волокон та має високу адгезійну міцність до матеріалів даного класу. Із збільшенням вмісту дискретних волокон до 35 мас. ч. в біокомпозитах спостерігається значне зниження у 4-5 раз адгезійної міцності, що пов'язано з неповним змочуванням поверхні волокон та наявністю різних дефектів структури (пори, нерівномірність розподілу волокон), які є концентраторами механічних напружень та джерелами зародження тріщин.

Біокомпозитні матеріали, наповнені дискретними волокнами технічної коноплі, мають вищі значення адгезійної міцності на 15-35 % у випадку мінімального (20 мас. ч.) та максимального (35 мас. ч.) вмісту наповнювача, оскільки такі волокна мають більш розвинену поверхню та вищі значення механічних характеристик. В діапазоні наповнення 25-30 мас. ч. для біокомпозитних матеріалів, наповнених волокнами технічної коноплі, адгезійна міцність має однакові значення (6 МПа), що пов'язано з оптимальним вмістом наповнювача в епоксиполімерному в'язучому в даному діапазоні та формуванням структури, стійкої до механічного впливу.

Біокомпозити з вмістом волокон льону 20 мас. ч. мають чітко виражений когезійний характер руйнування клейового з'єднання (рис. 2, а), що вказує на домінування адгезійної складової над когезійною міцністю. Це пояснюється тим, що композитний матеріал містить більше епоксидного в'язучого, яке має високу адгезійну міцність до субстрату, та менше наповнювача, що виконує армувальну функцію. Біокомпозити, наповнені дискретними волокнами льону в кількості 25, 30, 35 мас. ч., мають змішаний адгезійно-когезійний характер руйнування

(рис. 2, б, в, г) клейового з'єднання, що вказує на співрозмірні значення адгезійної та когезійної міцності матеріалу.

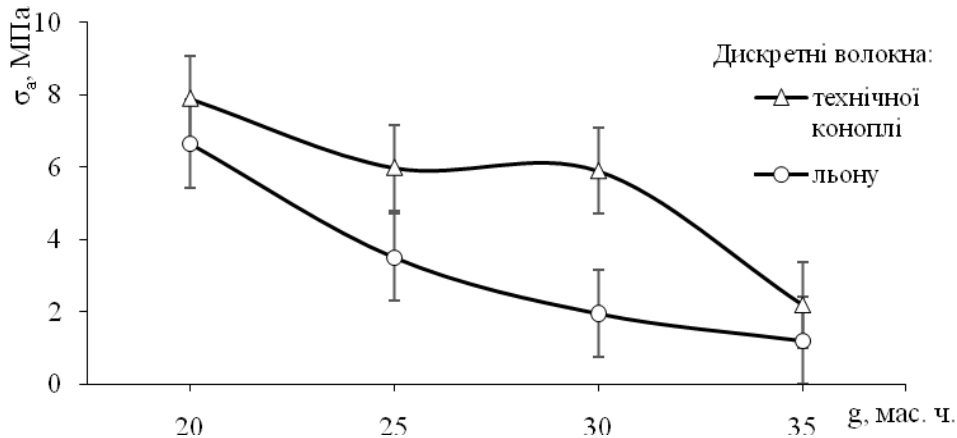


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами, від вмісту наповнювача

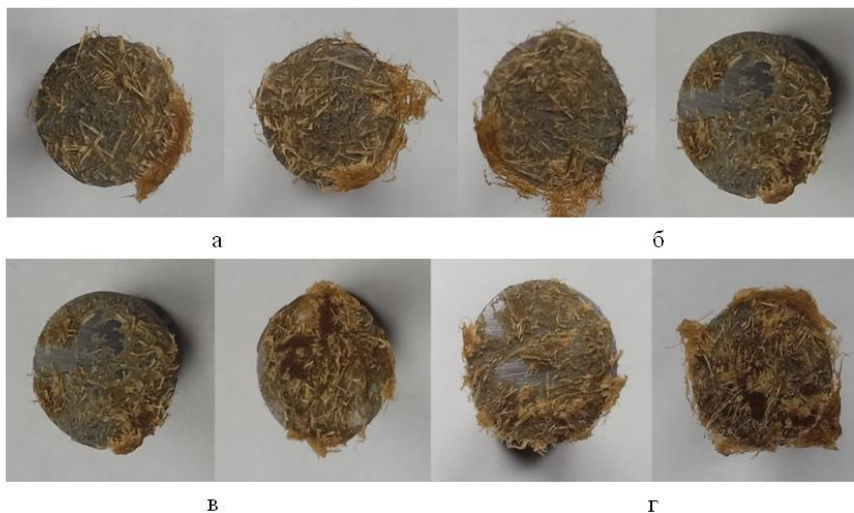


Рис. 2. Загальний вигляд поверхні клейового з'єднання біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами льону, із вмістом наповнювача: а – 20 мас. ч.; б – 25 мас. ч.; в – 30 мас. ч.; г – 35 мас. ч.

У випадку наповнення біокомпозитів дискретними волокнами технічної коноплі в кількості 20 мас. ч. домінує змішаний характер руйнування (рис. 3, а), що можна пояснити високим вмістом епоксидного в'язучого, яке утворює міцні адгезійні зв'язки з поверхнею сталевго субстрату та розвинутою поверхнею волокон. З підвищенням вмісту волокон технічної коноплі в діапазоні 25-35 мас. ч. відбувається зниження когезійної міцності, тому на поверхні клейового шва присутній когезійний характер руйнування (рис. 3, б, в, г), що пояснюється високими внутрішніми напруженнями епоксисистеми через формування неоднорідної структури біокомпозитного матеріалу.

Очевидно, що через вищі механічні характеристики та більший діаметр волокон технічної коноплі складно провести змішування компонентів та отримати однорідну структуру композиції, в результаті чого відбувається скупчення окремих агломератів на поверхні сталевго субстрату. Крім того, під час формування тонкого клейового з'єднання волокна в агломератах орієнтуються в межах площини, що знижує когезійну міцність біокомпозитів. З підвищенням вмісту волокон технічної коноплі до 35 мас. ч. відбувається формування яскраво вираженої неоднорідної структури (рис. 3, г) через погану змочуваність епоксиполімерним в'язучим, що призводить до різкого зниження адгезійної та когезійної міцності біокомпозитів.



**Рис. 3. Загальний вигляд поверхні клейового з'єднання біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами технічної коноплі, із вмістом наповнювача:
а – 20 мас. ч.; б – 25 мас. ч.; в – 30 мас. ч.; г – 35 мас. ч.**

Експериментально встановлено, що при збільшенні вмісту дискретних волокон льону від 20 мас. ч. до 25 мас. ч. межа міцності при стисканні не змінюється, пояснюється недостатнім вмістом наповнювача, міцність якого є нижчою за міцність епоксиполімерів. Значне підвищення на 18 % міцності при стисненні біокомпозитів відбувається у випадку введення дискретних волокон льону в кількості 30 мас. ч., в результаті чого отримано найвищі значення (69,1 МПа) даної характеристики (рис. 4). Підвищення міцності при стисненні біокомпозитів в даному випадку пов'язано із збільшенням вмісту наповнювача, який за рахунок збільшення кількості адгезійних зв'язків з епоксиполімерною матрицею чинить опір статичному навантаженню, та формуванням оптимальної структури композиту з достатнім змочуванням поверхні волокон епоксиполімерним в'язучим. З підвищенням вмісту волокон до 35 мас. ч. межа міцності при стисканні дещо знижується через зменшення товщини епоксиполімерної фази та зниження однорідності композиту.

Аналогічну поведінку опору дії стискаючим навантаженням мають біокомпозити, наповнені дискретними волокнами технічної коноплі, однак значення межі міцності є значно нижчими порівняно з біокомпозитами, наповненими дискретними волокнами льону. Це пов'язано з формуванням більш вираженої неоднорідної структури, оскільки волокна технічної коноплі складно рівномірно розподілити в епоксиполімерній матриці через вищу жорсткість волокон. Максимальне значення міцності при стисненні біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами технічної коноплі, становить 50,19 МПа при вмісті наповнювача 20 мас. ч. При збільшенні вмісту волокон до 25 мас. ч. спочатку відбувається незначне зниження міцності при стисненні на 10 % (46,2 МПа), а при збільшенні вмісту наповнювача до 30 мас. ч. спостерігається поступове підвищення даної характеристики на 5-6 % (48,5 МПа) порівняно з ступенем наповнення 25 мас. ч., оскільки відбувається формування більш стійкої структури біокомпозиту з оптимальним співвідношенням між кількістю волокон, що чинять опір навантаженню, та їх розташуванням в об'ємі епоксиполімерної матриці. Підвищення вмісту волокон технічної коноплі до 35 мас. ч. супроводжується зниженням міцності при стисненні до 41,8 МПа, що складає 15 % порівняно з 4-6 % у випадку наповнення дискретними волокнами льону, коли межа міцності при стисненні становить 66,4 МПа. Зниження межі міцності при стисненні біокомпозитів з підвищеним вмістом наповнювача пояснюється формуванням дефектної структури композиту через складність рівномірного розподілу дискретних волокон у епоксиполімерній матриці, особливо у випадку формування біокомпозитів, наповнених волокнами технічної коноплі.

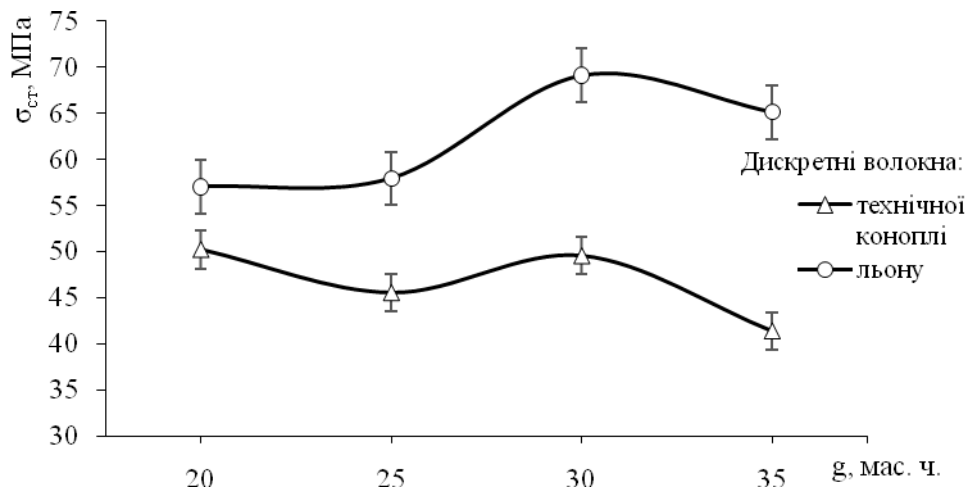


Рис. 4. Залежність межньої міцності при стисненні біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами, від вмісту наповнювача

Для біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами льону, при збільшенні вмісту наповнювача від 20 мас. ч. до 30 мас. ч. спостерігається незначне зниження вмісту гель-фракції з 97,3 % до 96,5 % (рис. 5), що пов'язано з утворенням меншої кількості хімічних зв'язків. Очевидно, що на поверхні волокон льону міститься недостатня кількість активних центрів, які здатні утворювати хімічні зв'язки з епоксидним в'язучим, в результаті чого дані волокна в деякій мірі перешкоджають ймовірному утворенню в достатній кількості хімічних зв'язків між кінцевими групами макромолекул епоксидної смоли та твердника. Збільшення вмісту наповнювача до 35 мас. ч. супроводжується зростанням даної характеристики до 96,64 %, що пов'язано із збільшенням сумарної площі питомої поверхні дискретних волокон та утворенням додаткових хімічних зв'язків між активними центрами на поверхні волокон та епоксидним в'язучим.

Вміст гель-фракції в біокомпозитах, наповнених волокнами технічної коноплі, спочатку зростає до 97,7 % із збільшенням вмісту дискретних волокон від 20 мас. ч. до 25 мас. ч., а далі знижується до 96,65 % в діапазоні 25-30 мас. ч. наповнювача. Початкове підвищення ступеня структурирування пов'язано з більш розвинутою поверхнею волокон технічної коноплі та наявністю більшої кількості активних центрів порівняно з волокнами льону, що забезпечує утворення додаткових хімічних зв'язків між компонентами системи. Подальше зниження ступеня структурирування в обох випадках використання волокон льону та технічної коноплі пов'язано з домінуванням негативного впливу, який здійснюють волокна наповнювачів в якості перешкоди, що ускладнює процес утворення хімічних зв'язків між компонентами епоксидного в'язучого.

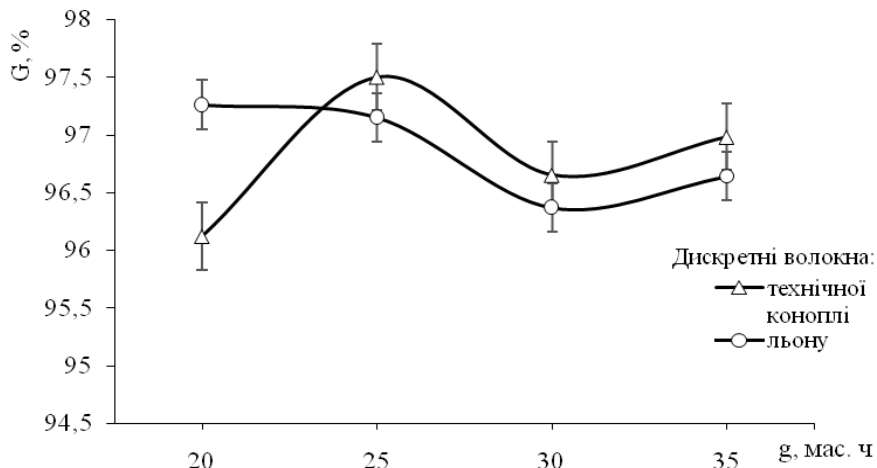


Рис. 5. Залежність ступеня структурирування біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами, від вмісту наповнювача

Висновки. Введення до складу дискретних волокон льону в кількості 30 мас. ч. забезпечує підвищення межі міцності при стисненні на 18 % порівняно з вмістом 20 мас. ч. Це пов'язано з формуванням однорідної структури через здатність волокон рівномірно розподілятися в епоксиполімерній матриці порівняно з волокнами технічної коноплі, які є більш жорсткими та формують агломерати з орієнтованим розташуванням волокон. За меншого вмісту наповнювача адгезійна міцність біокомпозитів є дещо вищою, що визначається високою адгезійною міцністю епоксидного полімеру, однак за високого вмісту епоксидного в'язучого знижується біодеградабельність, яка визначає екологічну безпеку на етапі утилізації біокомпозитів, а також забезпечує зниження впливу шкідливих факторів в процесі виробництва та експлуатації виробів.

Розроблені біокомпозити з оптимальним вмістом дискретних волокон льону (25-30 мас. ч.), доцільно використовувати для виготовлення обшивки салонів автомобілів та транспортних засобів, корпусів приладів, побутових виробів, які експлуатуються в нормальних умовах без довготривалого впливу атмосферних факторів.

Економічна ефективність від впровадження нових біокомпозитних матеріалів зростає у випадку використання волокон технічної коноплі, стебла якої в більшості випадків утилізуються на стадії збору насіння. При цьому волокна технічної коноплі доцільно застосовувати в якості наповнювача після спеціальної обробки, що дозволить формувати однорідну структуру біокомпозитних матеріалів з високими механічними характеристиками. Розробка нових біокомпозитних матеріалів, що містять наповнювачі природного походження, дозволить ефективніше використовувати природні ресурси, здешевлювати процес виробництва та покращити екологічну ситуацію.

Література

1. Дудукова С.В. Деякі тенденції розвитку льонарства та коноплярства у світі / С.В. Дудукова // Проблеми і перспективи в селекції, генетиці, технології вирощування, збирання, переробці та стандартизації луб'яних культур: зб. наук. праць за матеріалами наук.-техн. конф. молодих вчених. – Глухів: Інститут луб'яних культур УААН, 2006. – С. 168.
2. Ляліна Н.П. Світовий та вітчизняний досвід використання конопель для виготовлення товарів широкого вжитку / Н.П. Ляліна. // Вестник ХНТУ. – 2014. – №2. – С. 49.
3. Павлишин М.Л. Товарознавство сировини, матеріалів та засобів виробництва. Частина 1 (Товарознавство сировини рослинного походження) [Електронний ресурс] / Павлишин М.Л., Стефанюк Є.М. // Афіша. – 2009. – Режим доступу до ресурсу: <https://studfiles.net/preview/5280690/page:82/>.
4. Будова та властивості луб'яних волокон – Режим доступу до ресурсу: http://www.studopedia.com.ua/1_223679_lektsiya-.html.
5. Лінник М.К. Нові способи збирання конопель / М.К. Лінник, В.І. Макаєв, О.А. Примаков, І.О. Маринченко // Вісник аграрної науки. – 2010. – с. 48-51.
6. Кашицький В.П. Дослідження фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів з органічним наповнювачем / В. П. Кашицький, О. Л. Садова, С.М. Щеглов // Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2018): збірка матеріалів X Міжнародної науково-практичної конференції (29-31 травня 2018 р. – Херсон: Херсонська державна морська академія, 2018. – С. 308-309.