

УДК 678.549

DOI 10.36910/775.24153966.2021.72.11

В.П. Кашицький, В.М. Малець, О.Л. Садова, М.І. Вишинський, Р.П. Голодюк

Луцький національний технічний університет

### РОЗРОБКА СКЛАДУ БІОКОМПЗИТИВ, НАПОВНЕНИХ ДЕРЕВНИМ БОРОШНОМ, З ПІДВИЩЕНОЮ СТІЙКІСТЮ ДО ГОРІННЯ

*В статті досліджено вплив антипіренових добавок на основі борної кислоти на стійкість до горіння біокомпозитів наповнених деревним борошном. Оптимізовано склад композиції, яка містить деревне борошно та водний розчин борної кислоти, що дозволило отримати біокомпозити з високою стійкістю до горіння порівняно з необробленими частинками деревного борошна. Доведено позитивний вплив антипіренів на зниження здатності до горіння та димоутворення, що дозволяє підвищити ступінь безпечності під час експлуатації біокомпозитних виробів та значно розширити сфери застосування даних матеріалів.*

*Ключові слова:* антипіренова добавка, розчин борної кислоти, поверхня частинок, адсорбція, апретування, змочування.

В.П. Кашицкий, В.М. Малец, О.Л. Садова, М.И. Вышинский, Р.П. Голодюк

### РАЗРАБОТКА СКЛАДА БИОКОМПЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДРЕВЕСНОЙ МУКОЙ, С ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЕЙ К ГОРЕНИЮ

*В статье исследовано влияние антипириновых добавок на основе борной кислоты на устойчивость к горению биокмполитов, наполненных древесной мукой. Оптимизирован состав композиции, содержащей древесную муку и водный раствор борной кислоты, что позволило получить композиции с высокой стойкостью к горению по сравнению с необработанными частицами древесной муки. Доказано положительное влияние антипиринов на снижение способности к горению и дымообразованию, что позволяет повысить степень безопасности при эксплуатации биокмполитных изделий и значительно расширить сферы применения данных материалов.*

*Ключевые слова:* антипириновая добавка, раствор борной кислоты, поверхность частиц, адсорбция, апретирование, смачивание.

V. Kashytskyi, V. Malets, O. Sadova, M. Vyshenskyi, R. Holodiuk

### DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF BIOCOMPOSITES FILLED WITH WOOD FLOUR WITH INCREASED RESISTANCE TO COMBUSTION

*The article investigates the effect of flame retardant additives based on boric acid on the resistance to combustion of biocomposites filled with wood flour. The composition of the composite containing wood flour and aqueous boric acid solution was optimized. This allowed to obtain composites with high resistance to combustion compared to unprocessed particles of wood flour. It is shown that flame retardants reduce the ability of biocomposites to combustion and smoke generation, which allows to increase safety during operation of biocomposite products and significantly expand the scope of these materials.*

*Keywords:* flame retardant additive, boric acid solution, surface of particle, adsorption, finishing, wetting.

**Постановка проблеми.** Матеріали на основі продуктів деревини ефективно використовують для виготовлення конструкційно-оздоблювальних елементів у будівництві (внутрішні обшивки стін і перегородки громадських будівель), в меблевому виробництві (офісні і спеціальні меблі), на транспорті (судно- і вагонобудуванні) [1]. Для виготовлення елементів декору та напівфабрикатів широко використовують низькоякісну сировину, відходи лісозаготівель, лісопиляння і деревообробки. В результаті застосування відходів забезпечується істотна економія цільної деревини та безвідходність виробництва [2].

Крім загальних властивостей даним матеріалам можуть надаватися додаткові спеціальні властивості, зокрема, стійкість до горіння [3]. Стандартні листові деревостружкові плити, що мають високу питому поверхню, характеризуються підвищеною пожежонебезпекою. Тому дані матеріали мають ряд обмежень для масового застосування у класичних сферах [4]. Насамперед це стосується багатоповерхових будівель, театрів і концертних залів, залізничних поїздів, морських і повітряних суден, де створюються умови для швидкого поширення пожежі, а тому їх використання є особливо небезпечним [5].

Причиною переважної більшості пожеж є загоряння дерев'яних і целюлозних матеріалів, що відбувається під дією малопотужних джерел запалювання. У зв'язку з цим

виникає необхідність розробки вогнестійких деревних матеріалів, які не здатні до самостійного горіння та тління, використання яких виключить можливість поширення полум'я і тим самим зменшить ймовірність розвитку пожежі. Зниження здатності до горіння дозволить істотно розширити область їх застосування [6].

Найбільш ефективним способом зниження здатності до горіння пожежонебезпечних матеріалів є їх вогнезахист в процесі виготовлення, що передбачає насичення водним розчином антипірену деревних частинок або волокон з наступним сушінням до необхідної вологості [7].

#### **Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

Виробники біокомпозитів інтенсивно розробляють нові екологічно безпечні підходи в напрямку зниження здатності до горіння матеріалів. В роботі [5] акцентовано увагу на використанні фосфоровмісних антипіренів, які відносять до потенційно небезпечних для навколишнього середовища і життєздатності людини.

Екологічно безпечними є на сьогоднішній день деякі неорганічні гідроксиди. Так, гідроксиди магнію і алюмінію застосовують в якості антипіренів для біокомпозитів. Але безгалогенові добавки мають деякі недоліки, такі як незадовільні фізико-механічні властивості, низьку теплостійкість і проблеми в технологічному процесі, що виникають під час формування виробів в розплавленому стані [6].

В роботі [7] визначено, що широко використовують як екологічно безпечні антипірени полімерні нанокомпозити на основі шаруватих силікатів і вуглецевих нанотрубок, легкоплавке скло, інтумісцентні системи і еко-антипірени на основі відновної природної сировини (лігніну) і природних полісахаридів (крохмалу).

Авторами публікації [8, 9] встановлено, що серед безлічі розроблених засобів вогнезахисту найбільш ефективними є речовини на основі окисних крохмальних реагентів. Механізм вогнезахисної дії таких покриттів пов'язаний з утворенням на обробленій поверхні під час високотемпературного нагрівання або у випадку безпосередньої дії полум'я спіненого коксового шару. Даний шар проявляє теплостійкий і бар'єрний ефект у випадку перенесення горючих матеріалів в зону полум'я та кисню до поверхні матеріалу.

Механізм вогнезахисту окислених крохмальних реагентів з утворенням на поверхні деревини коксового шару з високою теплоізоляційною здатністю пов'язаний зі зміною термодинамічних властивостей матеріалу. Водні розчини окисленого лігніну також проявляють себе в якості ефективних антипіренів для деревини і целюлозно-паперових виробів [10]. Дані антипірени є екологічно безпечними, не утворюють токсичних продуктів, належать до відновлюваної сировини і представляють собою новий клас екоматеріалів [11].

**Постановка завдань.** Метою даної роботи є дослідження впливу антипіренової добавки на основі борної кислоти на стійкість до горіння біокомпозитного матеріалу, наповненого деревним борошном. Для досягнення даної мети необхідно провести аналіз впливу антипірену у вигляді водного розчину або спиртового розчину борної кислоти на здатність до займання, а також визначити оптимальне співвідношення компонентів.

**Викладення основного матеріалу.** Випробування на стійкість до горіння визначали за ГОСТ 30244-94. В процесі випробування проводили реєстрацію температури в печі, в центрі і на поверхні зразка. У випадку досягненні температурного балансу випробування припиняли і фіксували його тривалість. Тримач зі зразком витягували з печі та визначали втрату маси для кожного зразка.

В якості наповнювача для розробленого біокомпозиту використано деревне борошно, отримане шляхом подрібнення на млинах з відходів обробки деревини (тирса, стружка, тріска) з розміром частинок 40-50 мкм. Деревне борошно займається на повітрі при температурах вище 200 °С. Як антипіренову добавку використано водний та 3%-й спиртовий розчин борної кислоти [10], молекули якої після видалення рідини адсорбувалися поверхнею частинок деревного борошна, утворюючи апретуючий шар.

Формування досліджуваних зразків полягало в отриманні однорідної композиції, до складу якої входили антипіренова добавка та деревне борошно. Залежно від об'єму зразків підбирали кількісний склад компонентів, вміст яких представлено в таблиці 1.

Експериментально встановлено, що горіння охоплює всю поверхню матеріалу, в результаті чого на зразку складу № 1 присутній чорний карбонізований шар (рис. 1, а, б). В процесі експерименту відбувалось значне димоутворення та зафіксовано появу полум'я.

Встановлено, що для складу зразків № 4 візуально помітно присутність антипіренової добавки на поверхні деревного борошна (рис. 1, в, г).

Табл. 1.

## Склад композицій біокомпозитних матеріалів

№ зразка	Деревне борошно, г	Борна кислота (порошок), г	Дистильована вода, мл	Борна кислота (спиртовий розчин), мл
1	8	–	–	–
2	8	5	40	–
3	2	–	–	20
4	2	–	–	6
5	1	3	5	–
6	1	5	5	–
7	1	7	5	–
8	1	10	5	–



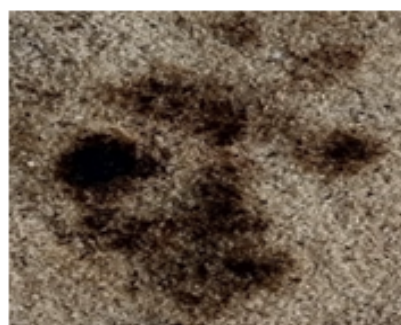
а



б



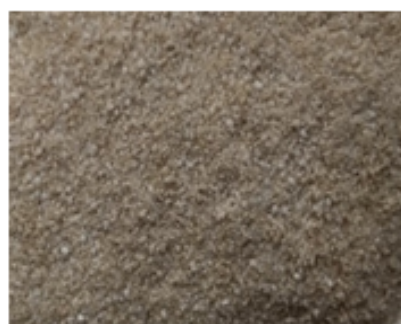
в



г



д



е

**Рис. 1. Загальний вигляд поверхні біокомпозитних зразків після визначення стійкості до горіння: а – склад № 1 до випробування; б – склад № 1 після випробування; в – склад № 4 до випробування; г – склад № 4 після випробування; д – склад № 8 до випробування; е – склад № 8 після випробування**

Слід відмітити, що антипіренова добавка розподілена нерівномірно. Зафіксовано, що полум'я охопило поверхню композиції, в якій адсорбовано незначна кількість антипіренової добавки. На поверхні композиції присутні ділянки, що містять чорний карбонізований шар. В процесі проведення експерименту зафіксовано незначне димоутворення та поява полум'я, що супроводжувалось підвищеним потрескуванням через наявність апрету.

Також зафіксовано, що займання та процес горіння відбувались нерівномірно по поверхні біокомпозитного матеріалу. Це пояснюється присутністю антипіренової добавки на поверхні частинок деревного борошна та нерівномірним розподілом щільності композиції. Очевидно, що наявність антипіренової добавки каталізує процеси коксоутворення та формує захисний шар на поверхні біокомпозитного матеріалу.

Для композиції складу № 8 візуально зафіксовано наявність антипіренової добавки, що розподілена рівномірно на поверхні частинок деревного борошна (рис.1 д, е). Це вказує про високий ступінь гомогенізації та насичення поверхні, що досягається шляхом механічного вимішування компонентів при формуванні матеріалу та оптимальним складом композиції.

На поверхні зразка складу № 8 після випробування відсутній чорний карбонізований шар. В процесі проведення експерименту відсутнє димоутворення, що вказує на високу стійкість до горіння біокомпозиту даного складу. Це пояснюється наявністю на поверхні частинок деревного борошна рівномірно розподілених дрібнодисперсних кристалів борної кислоти, які за умови підвищеної температури (100° С) розкладаються з утворенням борного ангідриду та води. Борний ангідрид є хімічно стійкою сполукою, яка не приймає участь у окисно-відновних реакціях. Це забезпечує інертність отриманої сполуки до окисних екзотермічних реакцій, що дозволяє підвищити стійкість про горіння органічних матеріалів.

В результаті експериментальних досліджень (рис. 2) встановлено, що мінімальну стійкість до горіння має деревне борошно, яке необроблене антипіреновою добавкою, оскільки ступінь втрати по масі становить 13,25%, що пояснюється відсутністю захисного шару на поверхні біокомпозитного матеріалу.

Під час апретування деревного борошна борною кислотою у вигляді спиртового розчину при співвідношенні 1:10 (зразок № 3) ступінь пошкодження по масі становить 5,1%. Зафіксовано, що введення апрету у даному співвідношенні відносно необробленого деревного борошна підвищує стійкість до горіння на 25%.

Для зразка складу № 4, який апретований борною кислотою (спиртовий розчин) у співвідношенні 1:3 ступінь пошкодження по масі становить 4,27%. Встановлено, що апретування спиртовим розчином у такому співвідношенні відносно необробленого деревного борошна підвищує стійкість до горіння на 31%. Ефективність використання спиртового розчину борної кислоти для обробки деревного борошна у співвідношенні 1:3 є вищою порівняно зі зразком складу № 3, оскільки стійкість до горіння підвищується на 11%. Це пов'язано з меншим вмістом спирту, який залишається адсорбованим в порах частинок деревного борошна і має високу схильність до горіння.

В результаті апретування деревного борошна борною кислотою (водний розчин порошку) при співвідношенні 1:1,6 (зразок № 2) ступінь пошкодження по масі становить 2,1%. Експериментально встановлено, що антипіренова добавка у такому співвідношенні порівняно з необробленим деревним борошном підвищує стійкість до горіння біокомпозиту на 63%. Стійкість до горіння такого зразка порівняно із зразком складу № 4, який апретований спиртовим розчином, збільшується на 23%, оскільки вода видаляється з поверхні частинок деревного борошна і на поверхні залишаються дрібнодисперсні кристали борної кислоти.

Для зразка складу № 5, який апретований водним розчином борної кислоти у співвідношенні 1:3, ступінь пошкодження по масі становить 1,63%. Експериментально встановлено, що апретування в такому співвідношенні підвищує стійкість до горіння на 81% порівняно з необробленим деревним борошном. Обробка антипіреновою добавкою зразка складу № 5 у такому співвідношенні порівняно зі зразком складу № 2, який апретований розчином борної кислоти у співвідношенні 1:1,6, підвищує стійкість до горіння на 12%, оскільки композиція містить менше води. Надлишкова кількість води знижує рівень концентрованості розчину, який не забезпечує ефективного насичення поверхні частинок деревного борошна через повільне видалення молекул води, що знижує стійкість композиції до горіння.

Ступінь пошкодження по масі для зразка складу № 6, який апретований водним розчином у співвідношенні деревного борошна до порошку борної кислоти 1:2,5 становить 1,33%. Апретування у такому співвідношенні порівняно зі зразком складу № 5, який апретований у співвідношенні 1:2,5 підвищує стійкість до горіння на 15%, оскільки застосовано водний розчин з вищим вмістом борної кислоти.

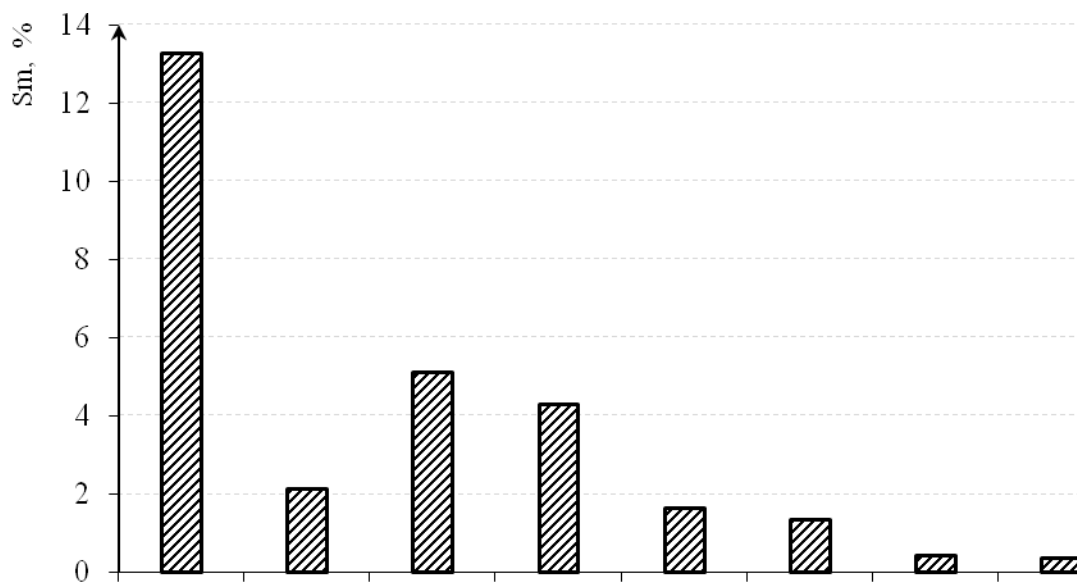


Рис. 2. Втрата маси розроблених композицій залежно від вмісту антипіренової добавки

Найвищу стійкість до горіння мають композиції складу № 7 і № 8. Для зразка складу № 7 (співвідношення деревного борошна до порошку борної кислоти – 1:7) ступінь пошкодження по масі становить 0,42%. Експериментально встановлено, що апретування деревного борошна у такому співвідношенні порівняно з необробленою композицією підвищує стійкість до горіння у 30 разів. Для зразка складу № 8 (співвідношення деревного борошна до порошку борної кислоти – 1:10) ступінь пошкодження по масі становить 0,33%, при цьому стійкість до горіння композиції порівняно з необробленим деревним борошном збільшується у 40 разів. Це пояснюється високою концентрацією антипіренової добавки, яка забезпечує формування захисного шару на поверхні біокомпозитного матеріалу. Такий шар створює захисний дифузійний бар'єр, який знижує проникність окиснювачів всередину композиції і підвищує стійкість до горіння біокомпозитів.

**Висновки.** Експериментально встановлено, що найвищу стійкість до горіння мають зразки складів № 7 та № 8 зі співвідношенням вмісту компонентів 1:7 та 1:10 (вміст деревного борошна до вмісту водного розчину борної кислоти) зі ступенем пошкодження по масі 0,42% та 0,33% відповідно. Апретування деревного борошна у такому співвідношенні порівняно з необробленим деревним борошном підвищує стійкість до горіння біокомпозитів у 30-40 разів. Застосування водних розчинів борної кислоти забезпечує високу здатність апрету до змочування поверхні частинок деревного борошна, що призводить до інтенсивного насичення поверхні адсорбентом порівняно з використанням спиртових розчинів. Антипіренові добавки діють головним чином завдяки активного впливу на хімічні процеси, які проходять по радикально-ланцюговому механізму в газовій фазі під час горіння. Активні радикали, які появляються в результаті процесу горіння знижують свою активність через наявність радикалів борної кислоти, які утворюються під час термолізу антипіренової добавки і виводяться із зони горіння. Механізм сповільнення процесу горіння підсилений утворенням на межі розподілу фаз стійкого коксового шару, який проявляє теплозахисний і бар'єрний ефект.

#### Список використаної літератури

1. Sinclair, R.G., 1996. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *J. Macromol. Sci., Part A* 33: 585-597.
2. Middleton, J.C., Tipton, A.J., 2000. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials* 21: 2235-2246
3. Auras, R., Harte, B., Selke, S., 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* 4: 835-864.
4. Drumright, R.E., Gruber, P.R., Henton, D.E., 2000. Polylactic acid technology. *Adv. Mat.* 12: 1841-1846.

5. Horbens, M., 2008. Orientierende Untersuchungen zum Einsatz von Holzfasern in Holz-Polymer-Verbunden. Diploma thesis, Technical University Dresden and Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Potsdam, Germany.
6. Huda, M.S., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., Schut, E., Misra, M., 2005. "Green" composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation. *J. Mat. Sci.* 40: 4221-4229.
7. Mathew, A.P., Oksman, K., Sain, M., 2006. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl. Polym. Sci.* 97: 2014-2025.
8. Oksman, K., Mathew, A.P., Bodeson, D., Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites *Comp. Sci. Technol.* 66: 2776-2784.
9. Firdous Habib and Madhu Bajpai. UV Curable Heat Resistant Epoxy Acrylate Coatings // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2010. т- Vol.4, № 3. – P.205-216.
10. Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Comp. Sci. Technol.* 67: 2535-2544.
11. Melnychuk M., Malets V., Sosnowski M., Mykhaylyuk I., Boyarska I. (2021) Preparation and Characterization of a Biocomposite Based on Casein and Cellulose. In: Ivanov V., Trojanowska J., Pavlenko I., Zajac J., Peraković D. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing IV. DSMIE 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham.