

В.П. Кашицький, О.Л. Садова, І.В. Боярська, С.Л. Янчук

Луцький національний технічний університет

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ БІОКОМПЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЛЮТИНУ, МОДИФІКОВАНИХ СУЛЬФАТОМ НАТРІЮ

В статті визначено оптимальний вміст композиції в прес-формі, що дозволило отримати біокомпозитні зразки циліндричної форми без розшарувань та дефектів структури за рахунок прикладання одновісного навантаження стиснення. Досліджено вплив модифікуючої добавки на міцність біокомпозитних матеріалів, наповнених порошком деревного борошна, на основі глютинової матриці та визначено оптимальний вміст сульфату натрію в композиції, що забезпечило підвищення міцності при стисненні біокомпозитів. Розроблено технологію отримання водного розчину глютину, а також оптимізовано режим формування біокомпозитів під впливом теплового поля та механічного навантаження, що забезпечило формування щільної та однорідної структури біокомпозитів. Проаналізовано мікроструктуру розроблених біокомпозитних матеріалів з різним вмістом модифікуючої добавки, що дозволяє оптимізувати вміст та розробити режим формування біокомпозитних виробів.

Ключові слова: розчин глютину, біополімерна матриця, модифікатор, деревне борошно, пресування, композиція.

V. Kashytskyi, O. Sadova, I. Boiarska, S. Yanchuk

INTENSIFICATION OF THE FORMING PROCESS GLUTINE-BASED BIOCOMPOSITES MODIFIED WITH SODIUM SULFATE

The article determines the optimal content of the composition in the mold. Biocomposite samples of cylindrical shape without delamination and structural defects due to uniaxial compression load were obtained. The influence of the modifying additive on the strength of glutine-based biocomposite materials filled with wood flour powder has been studied. The optimal content of sodium sulfate in the composition was determined, which provided an increase in compressive strength of biocomposites. The technology of obtaining an aqueous solution of glutine has been developed. The mode of formation of biocomposites under the influence of thermal field and mechanical loading was optimized, which ensured the formation of a dense and homogeneous structure of biocomposites. The microstructure of the developed biocomposite materials with different content of modifying additives is analyzed. This allows to optimize the content and develop a formation mode of biocomposite products.

Key words: glutine solution, biopolymer matrix, modifier, wood flour, pressing, composition.

Постановка проблеми. Підвищення екологічної безпеки та зменшення попиту на використання синтетичних полімерів на основі вичерпних джерел забезпечується активною розробкою та впровадженням у виробництво нових біокомпозитних матеріалів. При цьому особлива увага приділяється технологічним та економічним аспектам виготовлення біокомпозитних виробів, оскільки зменшується споживання енергії та використовуються відновні джерела сировини, що забезпечує зменшення викидів забруднюючих речовин та утворення відходів. Хоча біокомпозити значно дорожчі за класичні композитні матеріали на полімерній основі, однак інтенсивно відбувається вдосконалення структури та покращення властивостей біокомпозитних матеріалів. За умови оптимального поєднання екологічних та економічних факторів є висока ймовірність швидкого впровадження та заміщення синтетичних полімерів на екологічно чисті біокомпозитні матеріали, що дозволить вирішити проблему екологічного забруднення. Цьому процесу також сприяє створення нових виробничих потужностей для переробки відходів та утилізації відпрацьованих біокомпозитних виробів.

Класичні полімеркомпозитні матеріали є стійкими до впливу атмосферних факторів, бактерій та грибків, тому накопичення їх в навколишньому середовищі призводить до зростання сміттєвих полігонів, які негативно впливають на екологічну безпеку. Тому потреба у розширенні асортименту виробів на основі біополімерних матриць, які характеризуються високою біодеградабельністю, зростає відповідно до інтенсивності забруднення навколишнього середовища. При цьому виникає проблема, яка пов'язана з підвищенням стійкості біокомпозитів до руйнування в процесі експлуатації, що досягається шляхом введення модифікуючих добавок.

Біокомпозитні матеріали на основі глютинової матриці повністю відповідають вимогам екологічної безпеки під час формування виробів, однак технологічний процес характеризується тривалою витримкою, що ускладнює їх виробництво. Перспективним методом вирішення проблеми є зміна хімічного складу розчину, зокрема введення до складу композиції аніонів сульфатів, які здатні підвищувати швидкість гелеутворення. В результаті відбувається інтенсифікація процесу

формування біокомпозитних виробів, що потребує вивчення механізму взаємодії компонентів між собою та дослідження впливу модифікуючої добавки на механічні властивості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні значна увага науковців в галузі дослідження полімеркомпозитних матеріалів акцентована на розробці біодеградабельних матеріалів, які здатні до розкладу в навколишньому середовищі під впливом біологічних та атмосферних факторів. Завдяки своїй біосумісності, нетоксичності та одноразовому використанню біокомпозити мають високий потенціал для впровадження у виробництво в різних сферах промисловості, зокрема як матеріали для виготовлення корпусів медичних пристроїв, меблів, будівельних матеріалів, упаковки та ізоляції. Такі матеріали органічного походження створюють широкі можливості для створення нового класу екологічно безпечних матеріалів, які в подальшому будуть замінювати пластмаси та інші екологічно шкідливі матеріали у всьому світі [1].

Біокомпозитні матеріали виготовляють з сировини природного походження і не містять мінеральних компонентів порівняно з такими матеріалами як вуглецеве волокно та скло або епоксидні смоли. Тому біокомпозити є більш перспективними, ніж їх синтетичні аналоги, оскільки не потребують використання викопного палива або складних хімічних реагентів. Їх здатність до біологічного розкладання дозволяє утилізувати вироби шляхом переробки або звичайного компостування наприкінці терміну експлуатації без нанесення шкоди навколишньому середовищу. При цьому біокомпозитні вироби мають задовільні механічні, хімічні та експлуатаційні властивості порівняно з синтетичними аналогами.

Біокомпозитні матеріали (волокна льону, коноплі, вовни, шовку, бамбука та шерсті) виготовляють з сировини різних природних джерел в основному рослинного походження. При цьому гума, термопластичні або терморектопластичні полімери зазвичай використовуються як матричний матеріал для формування біокомпозитів [2, 3]. Рослини є найефективнішим джерелом сировини для виготовлення наповнювачів біокомпозитів завдяки високій якості, кількості та доступності. Однак фізичні та механічні властивості (товщина, розчинність у воді та щільність) рослинних матеріалів суттєво відрізняються, що викликає потребу у проведенні експериментальних та теоретичних досліджень для встановлення характеру та механізму взаємодії між наповнювачами природного походження та полімерною матрицею. Крім того, здатність до модифікування рослинних матеріалів призводить до зміни хімічних і фізичних властивостей біокомпозитів та забезпечує підвищення ступеня кристалізації та полімеризації біополімерної матриці, що розширює сфери застосування біокомпозитних виробів.

Згідно міжнародній класифікації визначено спектр натуральних волокон, які поділяються на три основні групи – рослинні, тваринні та мінерального походження (рис. 1). Найбільш затребуваними для армування біополімерної матриці є волокна лубу, листя та деревини. Луб'яні волокна, такі як льон, коноплі, джут і кенаф, отримують зі стебел рослин і найчастіше використовуються як армуючий елемент, оскільки вони мають знану довжину, найвищу міцність і жорсткість. Особливе значення в Європі надають волокнам льону і коноплі, які характеризуються розвинутою сировинною базою завдяки сприятливому клімату в даному регіоні [4].

Перевагами армувальних волокон природного походження є відновлюваність сировини, низька собівартість та доступність. Також перевагами натуральних волокон є їх низька щільність, вища міцність на розрив і жорсткість, ніж скловолокна, а також менші затрати в процесі виробництва [5]. Композити з натуральних волокон досить рентабельні, особливо для виготовлення конструкцій, упаковки, салонів автомобілів і залізничних вагонів, корпусів приладів. Натуральне волокно має порожнисту структуру, що забезпечує високу ізоляцію від шуму та тепла. Завдяки структурним особливостям натуральні волокна можуть бути потенційно придатними для заміни дорогого скловолокна, яке застосовують для виготовлення виробів, що піддаються впливу низьких навантажень.

Поряд з волокнистими матеріалами широко використовують продукти деревообробної промисловості для виготовлення меблів і будівельних матеріалів. При цьому більшість відходів деревини, які отримують в результаті знесення дерев'яних будівель, масової вирубки лісів та виготовлення пиломатеріалів зазвичай спалюють для утилізації або забезпечення енергетичних цілей, що спричиняє серйозні екологічні проблеми. В основному подібні відходи являють собою стружку у вигляді частинок сферичної або пластинчастої форми, які після додаткової обробки можна успішно використовувати як наповнювач для виготовлення біокомпозитних матеріалів. Таким чином, існує значний попит на розробку нових технологій, які могли б забезпечити нові способи споживання

невикористаних відходів від виготовлення пиломатеріалів, а також виробництва дерево-композитних матеріалів більш ефективним та екологічно безпечним способом [6].

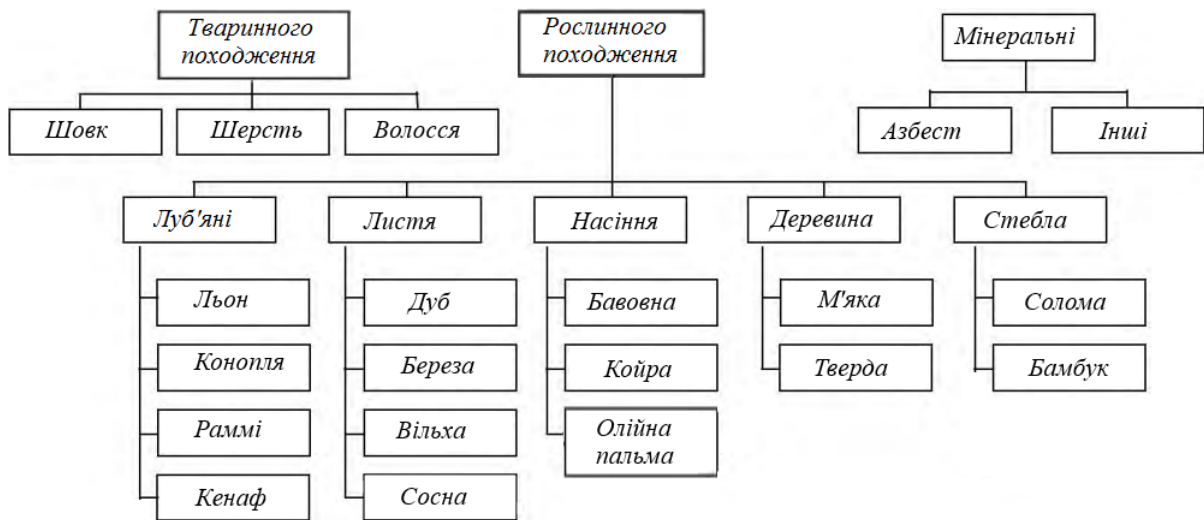


Рис. 1. Класифікація видів натуральних волокон

Біополімерна матриця виконує важливу функцію для захисту волокон від руйнування та деградації біокомпозитів під час експлуатації виробів в умовах впливу атмосферних факторів та механічних пошкоджень, а також забезпечує передачу та перерозподіл на волокна навантажень від фізичних полів [7]. Окрім того, біополімерна матриця повинна забезпечувати високу однорідність матеріалу, можливість переробки у вироби без розкладання і виділення низькомолекулярних продуктів. Визначальною і головною властивістю таких матеріалів є біологічна нешкідливість, тобто відсутність подразнюючого, токсичного або канцерогенного впливу на живі організми. Такі біокомпозитні матеріали повинні мати високі технологічні характеристики із застосуванням порівняно дешевих способів формування виробів. Велике значення має доступність сировини, оскільки собівартість виготовлення компонентів біокомпозитів впливає на економічну ефективність та рентабельність біокомпозитних виробів [8].

Постановка завдань. Метою роботи є оптимізація складу біокомпозитного матеріалу з розробкою технології підготовки компонентів та формування композиції, до складу якої входить модифікована сульфатом натрію глютинова матриця та деревне борошно як наповнювач.

Викладення основного матеріалу. Формування біокомпозитних зразків на основі глютинової матриці полягало в отриманні однорідної композиції, до складу якої входили деревне борошно та модифікуюча добавка (сульфат натрію). Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст компонентів на 100 мас. ч. розчину глютину.

Приготування розчину глютину для формування біокомпозитних зразків проводили наступним чином. На першому етапі проводять дозування компонентів композиції – гранул кісткового клею, які заливають холодною водою.

Вміст гранул кісткового клею (m) визначають за формулою:

$$m = \frac{x \cdot m_p}{100 - w}, \text{ г}$$

де: x – концентрація розчину, %;

m_p – маса розчину, г;

w – вологість, %.

Вміст води в композиції розраховують за формулою:

$$m_e = m_p - m, \text{ г}$$

В результаті приготування розчину глютину з концентрацією 50% в'язкість отриманого розчину є низькою, що позитивно впливає на процес змочування частинок деревного борошна, однак в результаті формування біокомпозитного матеріалу в прес-формі під впливом теплового поля відбувається виділення розчину глютину через інтенсивне випаровування вологи. Концентрація глютинового розчину 40 % забезпечує достатнє змочування частинок наповнювача в результаті чого отримують однорідну композицію, що дозволяє проводити пресування композиції. Наступне

збільшення в'язкості глютину є недоцільним через зменшення вмісту води, що призводить до ускладнення процесу змочування та зменшення однорідності композиції.

Суміш гранул глютину та води поміщають в герметичну тару для уникнення випаровування води та забезпечення контрольованої в'язкості. Далі суміш гранул глютину та води поміщають в сушильну шафу з температурою 50 °С протягом 40 хв. з подальшим перемішуванням для забезпечення однорідності розчину.

Наступним етапом отримання композиції була підготовка суміші наповнювача (деревного борошна) із модифікатором (порошком сульфатом натрію) шляхом механічного змішування компонентів, після чого вводився розчин глютину в кількості 35 мас.ч. з подальшим механічним вимішуванням до моменту досягнення однорідності композиції.

Експериментально встановлено, що із збільшенням часу витримки композиції в тепловому полі межа міцності при стисканні біокомпозитів зростає, що зумовлено поступовим видаленням води та утворенням додаткових фізичних та хімічних зв'язків між компонентами системи. Тривалість витримки 1 год є недостатньою, оскільки отримано найнижчі значення межі міцності при стисненні за температури теплового поля 130 °С (рис. 2). Очевидно, що такий температурно-часовий режим формування не забезпечує повного видалення води та утворення щільної структури біокомпозитного матеріалу. Збільшення температури теплового поля до 170 °С забезпечує підвищення межі міцності при стисненні на 28-30 %, що обумовлено більш інтенсивним виділенням води.

В результаті витримки 2 год за температури 130 °С відбувається незначне підвищення межі міцності (12 %) порівняно із витримкою 1 год. Однак підвищення температури теплового поля до 170 °С призводить до зростання даної характеристики на 31-32 % порівняно з температурою 130 °С. Підвищення тривалості витримки до 3 год забезпечує зростання межі міцності при стисненні біокомпозитів до 20,23 МПа, що пояснюється підвищенням жорсткості макромолекул біополімерної матриці через ущільнення компонентів та утворення фізичних та хімічних зв'язків. Крім того збільшення температури призводить до інтенсивного накопичення теплової енергії в об'ємі біокомпозитів, що сприяє максимальному видаленню води та рівномірному розподілу біополімерної матриці.

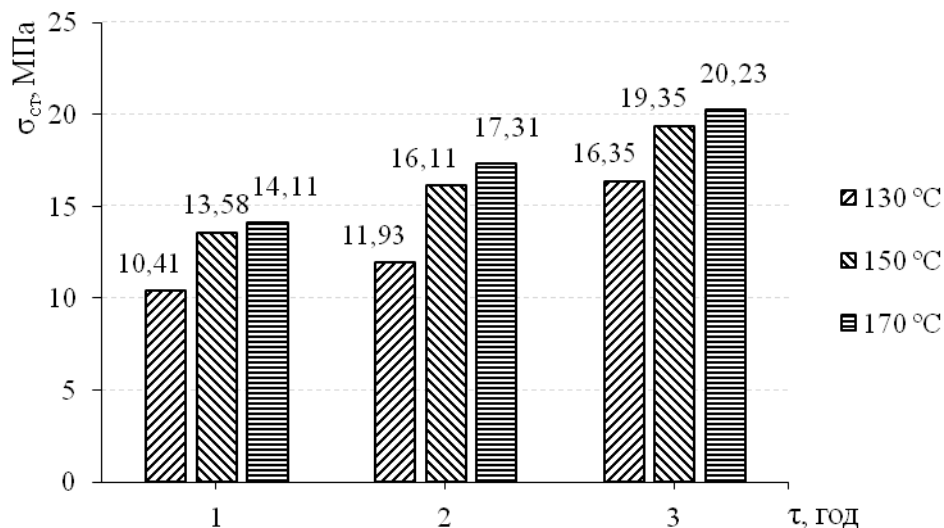


Рис. 2. Залежність межі міцності при стисканні немодифікованих біокомпозитів від температурно-часового режиму формування

З метою інтенсифікації процесу формування біокомпозитів у тепловому полі, що має практичну доцільність під час розробки технологічного процесу формування виробів на виробництві, було використано модифікуючу добавку (сульфат натрію) у вигляді дрібнодисперсного порошку, дозовану кількість якого змішували механічно з деревним борошном.

Отриману композицію поміщали у прес-форму, стискали під тиском 10-15 МПа з фіксацією пуансонів для забезпечення високої щільності композиції і уникнення розшарування. При цьому ступінь стиснення визначається вмістом композиції в об'ємі прес-форми, який змінювався для

регулювання величини ущільнення композиції. Визначення оптимального вмісту композиції в порожнині прес-форми проводили з використанням різних співвідношень маси композиції до сталого об'єму порожнини ($V=9,5 \text{ см}^3$) прес-форми: 10 г, 11 г, 12 г, 13 г. У випадку малого вмісту композиції в порожнині прес-форми (10 г) тиск пресування становив 10 МПа, в результаті чого отриманий біокомпозит має спотворену форму, що спричинено великою усадкою в результаті інтенсивного видалення вологи. У випадку завантаження композиції з масою 11 г тиск пресування складав 12 МПа, що забезпечило формування брикету з незначною кількістю тріщин. Підвищення тиску пресування до 15 МПа у випадку завантаження 13 г композиції призводить до утворення глибоких поперечних поверхневих тріщин через руйнування слабких фізичних зв'язків між глютиновою матрицею і частинками деревного борошна. Тому більш доцільно завантажувати композицію масою 12 г, що відповідає тиску 13 МПа. Це забезпечує формування бездефектної структури з високим ступенем ущільнення та низькими залишковими напруженнями.

Термічну обробку композиції у прес-формі проводили протягом 2 год за оптимальної температури 150 °С, оскільки температура 170 °С призводила до деструкції поверхневого шару зразків через руйнування органічної складової компонентів біокомпозитного матеріалу. Після охолодження до температури 18-20 °С виріб виймають з прес-форми.

Встановлено, що введення до складу композиції модифікуючої добавки в кількості 16 мас. ч. забезпечує зростання межі міцності при стисненні до 30,44 МПа, що відповідає зростанню характеристики на 46 % порівняно з немодифікованою системою. У випадку збільшення вмісту модифікуючої добавки до 50 мас. ч. відбувається збільшення міцності при стисненні до 50,95 МПа, що пов'язано з гігроскопічністю сульфату натрію, в результаті чого відбувається поглинання молекул води та зменшення її вмісту в композиції. Це забезпечує інтенсивне утворення фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу. Збільшуючи вміст сульфату натрію до 83 мас. ч. відбувається різке зменшення міцності при стисненні до 17,51 МПа, що відповідає 65-67 %, порівняно з значеннями межі міцності біокомпозитів, що містять 50 мас. ч. сульфату натрію. Це можна пояснити інтенсивним видаленням води з глютинового в'язучого, що спричиняє значну усадку біокомпозитних зразків в результаті термічної обробки та появу мікропор і мікротріщин на поверхні зразків. Руйнування біокомпозитних зразків з вмістом сульфату натрію 83 мас. ч. відбувається швидко з утворенням зони крихкого руйнування, що зумовлено підвищенням ступеня напруженого стану внаслідок інтенсивного структурування біополімерної матриці.

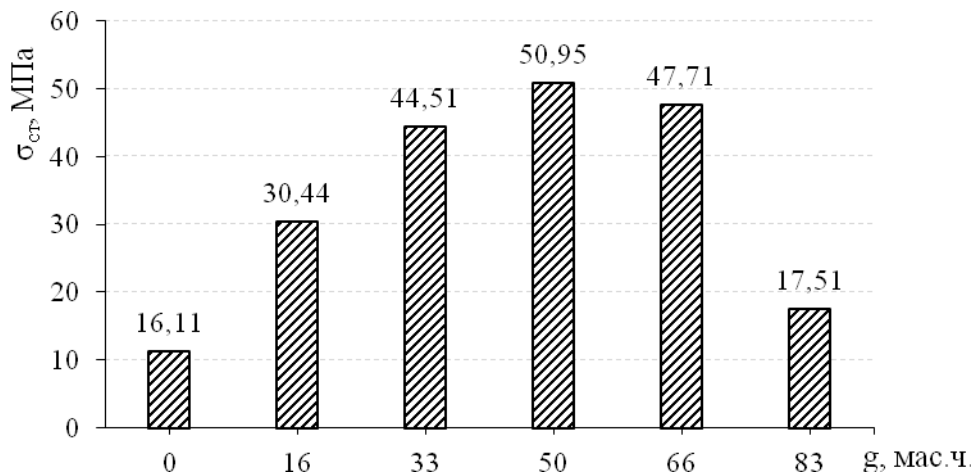


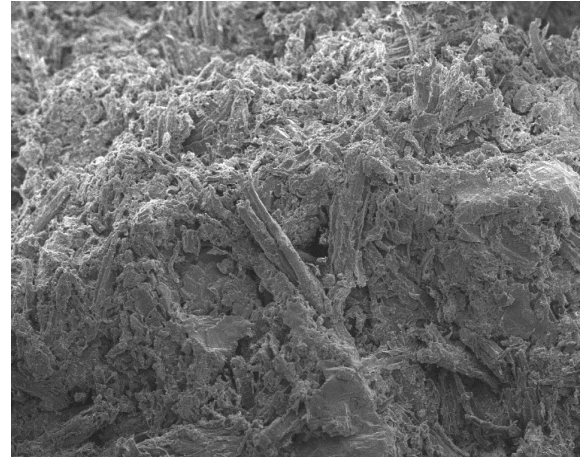
Рис. 3. Залежність межі міцності біокомпозитних матеріалів від вмісту модифікуючої добавки (сульфат натрію)

Поверхня зламу біокомпозитних зразків, що не містять модифікуючої добавки, є неоднорідною, з різким переходом в місцях зміни напрямку поширення тріщини, що вказує на підвищену крихкість системи (рис. 4, а). У випадку введення модифікуючої добавки до складу біополімерної матриці під впливом динамічного навантаження відбувається в'язке руйнування матеріалу (рис. 4, б), що пов'язано з утворенням додаткових фізичних та хімічних зв'язків між макромолекулами глютину, а також між активними групами амінокислот та поверхнею частинок деревного борошна. Такий механізм взаємодії компонентів активізується в результаті впливу сульфату натрію, який адсорбує вологу та утворює декагідрат сульфату натрію. На фрактограмі зламу біокомпозитний матеріал, що містить 83 мас. ч. сульфату натрію присутні кристали речовини з

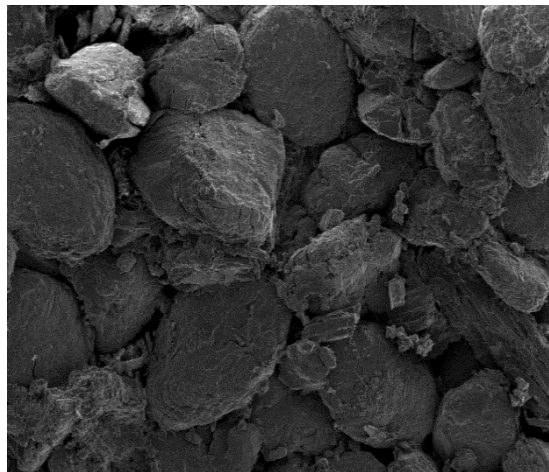
заокругленими краями через руйнування кромek в процесі механічного вимішування компонентів. Встановлено, що такий вміст модифікуючої добавки є надлишковий, оскільки не відбувається розчинення частини кристалів в біополімерній матриці. В результаті формується структура біокомпозиту з підвищеною неоднорідністю у вигляді скупчень деформованих кристалів сульфату натрію (рис. 4, в), що призводить до викришування матеріалу через присутність мікротріщин та розшарувань. Кристали сульфату натрію не змочуються та не закріплені в біополімерному в'язучому, тому легко відділяються один від одного та від глютинової матриці під впливом механічного навантаження, що призводить до швидкого поширення тріщин та формування структури біокомпозитного матеріалу з низьким опором до динамічних навантажень.



а



б



$$f(x) = w \cdot x + b$$

Рис. 4. Фрактограми зламу поверхні біокомпозитних матеріалів на основі глютинової матриці, наповненої деревним борошном та модифікованої сульфатом натрію в кількості:

а – без модифікатора, б – 50 мас. ч., в – 83 мас. ч., $\times 500$

Висновки та перспективи подальших досліджень. Оптимальний тиск пресування композиції у прес-формі становить 12 МПа, що забезпечує формування бездефектної структури біокомпозитного матеріалу з високим ступенем ущільнення та невисокими залишковими напруженнями.

Максимальна тривалість витримки біокомпозитних матеріалів без модифікуючих добавок у тепловому полі за температури 150 °С складає 3 год, що забезпечує повне видалення вологи з об'єму біокомпозиту та формування виробів з достатньою міцністю за рахунок підвищення жорсткості біополімерної матриці.

Введення модифікуючої добавки (сульфат натрію) в оптимальній кількості 50 мас. ч. забезпечує зростання межі міцності при стисненні до 50-52 МПа в результаті формування однорідної структури за рахунок утворення фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу. Такий механізм взаємодії реалізується за рахунок створення сприятливих умов через

зменшення вмісту води у глютиновому в'язучому, оскільки кристали сульфату натрію адсорбують воду, що скорочує тривалість термічної обробки виробів на 35 %.

В подальшому планується провести визначення впливу на процеси структурування та механічні властивості біокompatивних модифікуючої добавки, яку вводять безпосередньо до розчину глютину на етапі підготовки в'язучого, що забезпечить рівномірне та повне розчинення кристалів сульфату натрію у водному розчині порівняно з технологією розчинення кристалів на етапі термічної обробки виробу, що ускладнює процес рівномірного розчинення кристалів.

Список використаних джерел

1. Domka F. L., Czaja N.: „Opakowania biodegradowalne alternatyw dla opakowań z tworzyw sztucznych. Chemia z dodatkiem natury”, Ekoprofit, 2004
2. Wilpiszewska K., Szychaj T.: Polimery 2006, 5, 325
3. Kikolski P., Duska-Smolik E., Bolińska A.: Polimery 2005, 50, 3
4. Biobased Packaging Materials for the Food Industry, status and perspectives; ed. Claus J. Weber, A European Concerted Action, Denmark (2000).
5. M. Ghasemi, M. Tsianou and P. Alexandridis, Bioresour. Technol., 2017, 228, 330-338
6. Bispo TS, Barin GB, Gimenez IF, Barreto LS. Mater. Charact. 2011, 62
7. P. Wasserscheid and T. Welton, Ionic liquids in Synthesis, John Wiley & Sons, New York, 2008
8. Ruhe P. Quinten. Bone inductive properties of rhBMP-2 loaded porous calcium phosphate cement implants in cranial defects in rabbits / Ruhe P. Quinten, C. KroeseDeutman Henriette, G.C. Wolke Joop, H.M. Spauwen Paul, Jansen John A. // Biomaterials. – 2004. – № 11. – P. 2123-2132.