

УДК 678.549

DOI 10.36910/775.24153966.2022.73.31

В.П. Кашицький, В.М. Малець, О.Л. Садова, В.О. Шегинський

*Луцький національний технічний університет***ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛЮТИНОВИХ БІОКОМПОЗИТІВ,
НАПОВНЕНИХ ДЕРЕВНИМ БОРОШНОМ**

В статті визначено міцність при стисканні біокомпозитних матеріалів на основі глютинової матриці, наповненої порошком деревного борошна в умовах тривалого впливу підвищених та понижених температур. Досліджено інтенсивність деструкції біокомпозитних матеріалів в середовищі холодної та гарячої води, хімічних речовин та розчинів солей. Встановлено підвищення стійкості біокомпозитів до дії статичних навантажень під впливом понижених температур через зниження рухливості сегментів макромолекул глютинової матриці, а також високу стійкість в середовищі розчину хлориду натрію через зниження адсорбційної здатності розчину. Показано довготривалу стійкість глютинових біокомпозитів до впливу вологи та достатню стійкість до короткотривалого впливу холодної води.

Ключові слова: біополімерна матриця; органічний наповнювач; фізичне поле; міцність при стисненні; екологічна безпека; біодеградабельність.

V. Kashytskyi, V. Malets, O. Sadova, V. Shehynskiy

**PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF GLUTIN BIOCOMPOSITES FILLED WITH
WOOD FLOUR**

The compressive strength of biocomposite materials based on glutine matrix filled with wood flour powder under conditions of prolonged exposure to high and low temperatures is determined. The intensity of destruction of biocomposite materials in the environment of cold and hot water, chemicals and salt solutions has been studied. An increase in the resistance of biocomposites to the action of static loads under the influence of low temperatures due to a decrease in the mobility of segments of macromolecules of the gluten matrix has been established. High stability in the medium of sodium chloride solution was also established due to the decrease in the adsorption capacity of the solution. Long-term resistance of gluten biocomposites to moisture and sufficient resistance to short-term exposure to cold water are shown.

Key words: biopolymer matrix; organic filler; physical field; compressive strength; ecological safety; biodegradability.

Постановка проблеми. Синтетичні полімери та композитні матеріали на їх основі широко використовують в техніці для виготовлення деталей машин та механізмів, які характеризуються високою корозійною стійкістю та питомою міцністю. Однак матеріали даного класу після експлуатації складно піддаються утилізації, тому в основному потрапляють на сміттєві полігони, що призводить до забруднення навколишнього середовища та погіршення екологічної безпеки. На сьогодні існують нові підходи щодо розробки біокомпозитних матеріалів конструкційного призначення, які вирізняються високою екологічною безпекою та мають високі показники міцнісних характеристик. Впровадження біокомпозитних матеріалів на основі компонентів природного походження дозволяє вирішити проблему утилізації відпрацьованих біокомпозитних виробів або окремих деталей, які мають високу сумісність з навколишнім середовищем, оскільки здатні руйнуватися під впливом атмосферних факторів на екологічно безпечні компоненти. Це дозволить зменшити обсяг використання та знизити шкідливий вплив синтетичних полімерів, що є стійкими до деструкції та виступають джерелом забруднення. Актуальність досліджень в даному напрямку визначається необхідністю розробки хімічного складу, технології формування, особливостей структури та властивостей біокомпозитних матеріалів, які мають високу біодеградабельність та безпечність в процесі виробництва, експлуатації та утилізації.

Біокомпозитні матеріали, які мають високий вміст компонентів природного походження або повністю складаються з натуральних інгредієнтів піддаються руйнуванню або біодеструкції під впливом бактерій, вологи та температури. Це значно знижує тривалість експлуатації виробів на основі біокомпозитів за умови, якщо вироби перебувають під впливом атмосферних факторів, циклічної зміни температур та хімічно активних середовищ. Тому виникає потреба у проведенні експериментальних досліджень, які дозволять визначити міцність біокомпозитів під впливом підвищених або понижених температур, а також їх стійкість до водних розчинів хімічних речовин.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Під час переробки рослинної сировини важливим фактором є освоєння безвідходних технологій. Зараз практично повсюдне використання традиційних, іноді застарілих, технологій призводить до накопичення великої маси відходів від перероблення різної біосировини [1].

© В.П. Кашицький, В.М. Малець, О.Л. Садова, В.О. Шегинський

Майбутнє розширення напрямків практичного використання відходів нерозривно пов'язане з комплексним підходом до переробки, який базується на оптимальному використанні їх можливостей як цінного сировинного джерела в поєднанні з науково обґрунтованими технологічними рішеннями [2-3].

Зараз все більше уваги приділяється проблемі створення біодеградабельних полімерних матеріалів для зниження екологічного навантаження на навколишнє середовище. Розробка і дослідження таких матеріалів є одним з пріоритетних напрямків розвитку науки. Сьогодні існує кілька наукових напрямків в області створення біодеградабельних полімерних матеріалів, які займаються дослідженнями біополімерів і біокомпозитів на основі природних і синтетичних полімерів, а також модифікацією синтетичних полімерних композицій для прискорення деструкції полімерної матриці [1].

Найбільш ефективним і поширеним способом забезпечення біологічної деградації є введення в полімерну композицію різних природних наповнювачів, що є живильним середовищем для мікроорганізмів, а також добавок, що прискорюють деструкцію полімерного матеріалу. Всупереч тому, що існує велика кількість робіт, присвячених створенню біокомпозитних матеріалів, де описані способи їх отримання та сфери застосування, створення нових матеріалів є актуальним завданням сучасного матеріалознавства [4].

В останнє десятиліття багато країн світу вводили обмеження і заборони на використання полімерного пакування. В результаті з'явилися технології створення більш екологічного пакування. Сьогодні для виробництва безпечних пакетів, плівок та іншої пластикової продукції найбільш ефективними засобами визнані як біорозкладні матеріали, точніше біорозкладні пластики [5-10].

Біорозкладність сполук є пріоритетним напрямом, який вирішує значну кількість проблем із утилізацією «пластмасового сміття», що виникають при використанні виробів з пластмас. Літературні джерела показали, що активний розвиток ведеться в напрямку виробництва полімерів на основі оксикарбонових кислот [10]. В результаті детального вивчення цього класу сполук було встановлено, що полігідроксимаєляна кислота є живильною речовиною і середовищем для зберігання різних видів мікроорганізмів. Під їх впливом полімер на основі гідроксимаєляної кислоти розкладається до CO_2 і H_2O [11-13]. Полієфіри на основі інших гідроксикарбонових кислот – гліколевої, молочної, валеріанової або капронової поведуться аналогічно [13-15]. До числа основних застосувань біополімерів відносять вироби для пакування харчових продуктів: плівки, контейнери, пакети тощо [13, 15].

У першій половині минулого століття активно використовували рослинну сировину для створення біополімерних композицій, наприклад, полімерних матеріалів на основі сої [12]. Велика кількість робіт, проведених ще в 70-х та 80-х роках ХХ століття, присвячені отриманню полімерних матеріалів з наповнювачем у вигляді крохмалю [10-16]. Зараз кількість біополімерної продукції в порівнянні із синтетичними полімерами є досить малою (близько 0,1 % від усіх вироблених полімерів). Однак обсяг виробництва біополімерів активно зростає (у 2010 \approx 700 тис. т., в 2011 \approx 1 млн. т., в 2015 \approx 1,7 млн. т.). При цьому варто відзначити, що саме ринок біополімерів є одним з найбільш швидко зростаючих серед інших сегментів світової економіки [6, 13, 14, 15].

Постановка завдань. Метою роботи є визначення стійкості глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених дрібнодисперсним порошком деревного борошна, в умовах впливу підвищених або понижених температур та хімічно активних середовищ.

Викладення основного матеріалу. Біокомпозитні зразки отримували шляхом гарячого пресування композиції на основі розчину глютину, наповненого деревним борошном, в прес-формі під тиском 10 МПа. Міцність при стисненні визначали згідно ASTM D695 «Тестування на стиск жорстких пластмас». Біокомпозитні зразки витримували в камері сушильної шафи або холодильної установки, після чого піддавали стисненню зі швидкістю переміщення траверси преса 2 мм/хв. Дослідження на деградабельність проводили згідно стандарту ASTM D6340, який дозволяє проводити випробування для визначення аеробного біорозкладання пластикових матеріалів у водному середовищі або в середовищі компосту. Випробування здійснювали шляхом занурення зразків у дистильовану гарячу (50 ± 5 °C), холодну воду (20 ± 5 °C) та 10 %-ові розчини NaCl та HCl (23 ± 2 °C). Для випробування застосовували зразки у формі диска діаметром (50 ± 1) мм і товщиною ($3,0 \pm 0,2$) мм. Перед випробуванням зразки сушили за (50 ± 2) °C протягом (24 ± 1) год, а потім охолоджували в ексикаторі за температури (23 ± 2) °C. Зразки поміщали в посудину з реагентом та фіксували час повного розчинення матеріалу.

Експериментально встановлено, що найнижчу міцність при стисканні (20 МПа) мають біокомпозитні зразки, які піддаються впливу температури 70 °С протягом 96 год, що пояснюється наявністю високих внутрішніх напружень в системі (рис. 1). До температури 50 °С границя міцності при стисканні зменшується поступово на 20-30 %, а при наступному підвищенні температури дана характеристика різко знижується.

Експериментально встановлено, що максимальні значення міцності при стисканні (57,1 МПа) мають біокомпозитні зразки, що піддаються впливу мінімальної температури 40 °С та за мінімального часу витримки 0,5 год.

За температури витримки 40 °С границя міцності при стисканні становить 60-70 % його величини за кімнатної температури. Механічні властивості матеріалів залежать від тривалості випробування. За деяких температур випробуваний зразок може бути зруйнований за меншого ступеня напруженого стану, що виникає за кімнатної температури, якщо структурні елементи біокомпозитного матеріалу будуть сприймати напруження досить тривалий період.

Межа міцності при стисканні матеріалів за високих температур характеризується не величиною звичайної межі міцності, яка визначається шляхом короточасних випробувань, а величиною так званої межі тривалої міцності.

Вплив температури на зміну різних властивостей можна легко виміряти природою цих змін, що полягає головним чином у впливі температури на гнучкість макромолекул. Питання про вплив температури ускладняється, якщо під час нагрівання матеріал розкладається. Найбільш важливими реакціями, що відбуваються при розкладанні, є деструкція і структування, дані реакції здійснюють протилежний вплив на властивості полімеру. Так, при старінні на повітрі в результаті деструкції відбувається розм'якшення матеріалу, в той час, як структування призводить до утворення крихкого продукту.

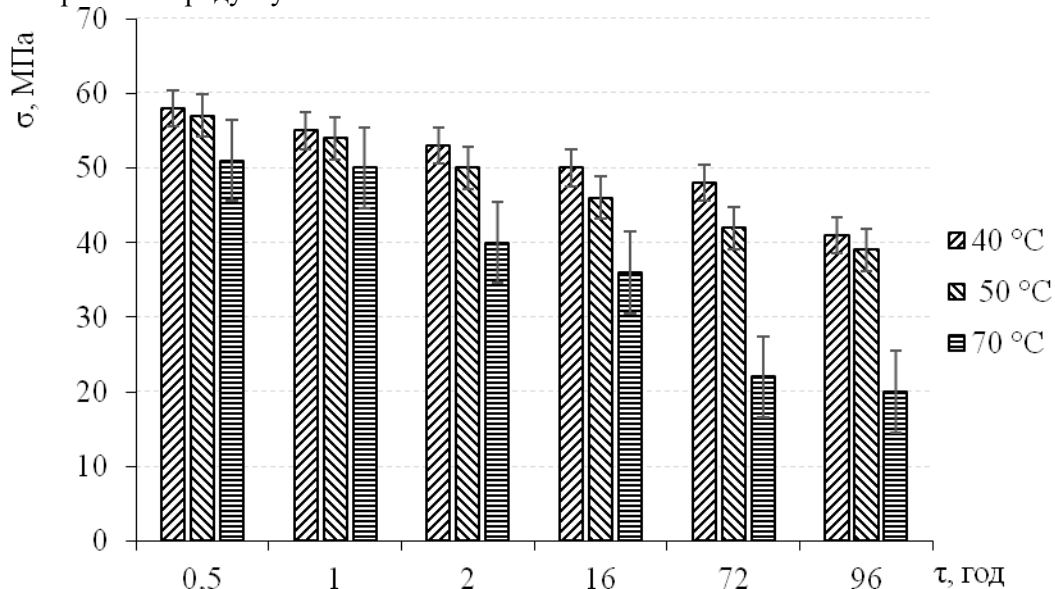


Рис. 1. Залежність міцності при стисканні біокомпозитів від температури нагрівання та тривалості витримки в тепловому полі

При тривалій витримці полімеру за постійної температури або при поступовому підвищенні температури його міцність може спочатку зменшитися через деструкцію ланцюгів, а потім знову збільшитися внаслідок структування. Зрештою міцність знову знижується в результаті повного розкладання полімеру. Безперервний тривалий високотемпературний піроліз може викликати карбонізацію, яка зазвичай зумовлює підвищення діелектричних втрат і зниження електричної міцності [12].

Аналіз експериментальних результатів (рис. 2) показує, що при стисканні різке падіння даної характеристики відбувається за температур, вищих межі теплостійкості.

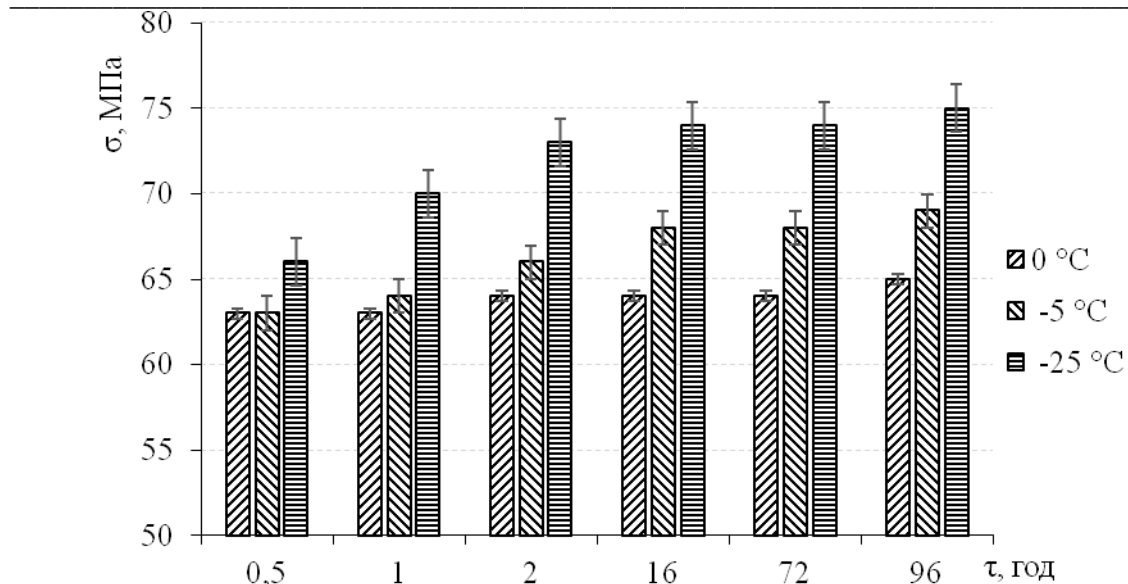


Рис. 2. Залежність границі міцності при стисканні біокомпозитів від температури охолодження та тривалості витримки в умовах понижених температур

Залежно від виду впливу фізичного поля (підвищена або понижена температура, циклічна зміна температури) і хімічної структури полімеру може відбуватися суттєва зміна фізико-механічних характеристик. При цьому, характеристики можуть підвищуватися або значно знижуватися, що можна пояснити в результаті чого знижується її термостійкість, полегшується термодеструкція і підвищується вихід горючих газоподібних продуктів. Вплив температури на полімери визначається, насамперед поведінкою матриці. Відомо, що в області склоподібного стану з підвищенням температури деформаційно-міцнісні властивості полімерів повільно знижуються до досягнення межі теплостійкості, перевищення якої супроводжується прискореним падінням характеристик. В окремих випадках в температурному інтервалі 10-20 °C значення модуля пружності і руйнівного напруження зменшується на два десяткових порядки. Наявність дисперсних наповнювачів, що надають адитивної дії на композит, дещо згладжує дану інтенсивність зменшення, а в разі високонаповнених систем перехід полімеру з твердого, склоподібного у високоеластичний стан відбувається ще повільніше [13].

Межа міцності біокомпозитів за температури випробування 0 °C становить 63-65 МПа, при цьому тривалість витримки незначно впливає на дану характеристику. Охолодження до температури -5 °C забезпечує зростання межі міцності при стисненні на 5-13 %, що пов'язано зі зміною параметрів структурних елементів біополімерної матриці в результаті зниження рухливості сегментів амінокислот в умовах охолодження біокомпозиту. З підвищенням тривалості витримки біокомпозитів до 96 год відбувається подальше підвищення стійкості матеріалу до статичних навантажень за температури -25 °C, що обумовлено появою кристалічних включень води у заглибинах сітки глютинового біополімеру, а також зниженням пластичності біополімерної матриці.

Експериментально встановлено, що процес руйнування біокомпозитних зразків відбувається нерівномірно, що пов'язано із особливостями формування структури біополімерної матриці та залежить від хімічного складу та температури середовища, в якому перебувають біокомпозитні зразки. Високу швидкість руйнування мають біокомпозитні зразки, що поміщені у гарячу воду за температури 70-80 °C. При цьому тривалість деградації становить 20 хв. Це пов'язано з розчиненням біополімерної матриці, в результаті чого макромолекули глютину та частинки органічного наповнювача переходять у водне середовище. Зафіксовано, що біокомпозитні зразки, які повністю занурені у гарячу воду деградують найшвидше порівняно із іншими середовищами. Деградація біокомпозитних зразків у середовищі розчину HCl повністю відбувається через 42 хв, оскільки під дією хімічних агентів відбувається руйнування кристалічної макромолекулярної структури, яка в ряді випадків проходить до утворення мономерів. В результаті чого відбувається процес деструкції біополімерної матриці, що призводить до відділення частинок наповнювача та розшарування матеріалу [15].

Тривалість деструкції біокомпозитних зразків, що перебувають у середовищі холодної води, становить 120 хв. Експериментально встановлено, що біокомпозитні зразки, які частково занурені у холодну воду в ексикаторі деградують повільніше порівняно із зразками, які повністю занурені у

холодну воду. Це означає, що глютинова матриця повільно адсорбує вологу через високу щільність упаковки компонентів біокомпозитного матеріалу, формування якого відбувається за підвищеного тиску (10 МПа) та температури термічної обробки 150 °С. Часткове руйнування біокомпозитних зразків, що перебувають у 10 %-му розчині NaCl, відбувається протягом 650-700 хв. В результаті експериментальних досліджень встановлено, що біокомпозитні зразки, які повністю занурені у 10 %-ий розчин NaCl майже не піддаються руйнуванню порівняно із зразками, які занурені у холодну воду або гарячу воду. Механізм деградації біокомпозитних зразків обумовлений ступенем абсорбції води, що призводить до розчинення глютинової матриці, однак у випадку використання розчину хлориду натрію інтенсивність абсорбції сповільнюється через вибіркочну сорбцію молекул води, катіонів натрію та аніонів хлору.

Висновки та перспективи подальших досліджень.

Встановлено, що межа міцності при стисненні глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених порошком деревного борошна, знижується у разі підвищення температури навколишнього середовища, що обумовлено низькою теплостійкістю біополімерної матриці. Сегменти макромолекул глютину підвищують рухливість в результаті нагрівання, а також руйнуються зв'язки між неполярними групами ланцюгових ділянок макромолекул глютину, що сприяє пластичній деформації біокомпозитного матеріалу. Тому доцільно виробити на основі глютинових біокомпозитів використовувати в умовах понижених температур, що забезпечує зростання межі міцності при стисненні на 65-75 % порівняно з температурою експлуатації 50-70 °С.

Розроблені біокомпозитні матеріали є стійкими до впливу вологи та розчину хлориду натрію протягом досить тривалого часу, що обумовлено високою щільністю структурних елементів біокомпозитів. Це дозволяє використовувати біокомпозитні вироби в умовах короткотривалого впливу вологи без розшарування та деструкції біополімерної матриці.

В подальшому планується провести апретування поверхні виробів антисептичними засобами та дослідити вплив захисних лакофарбових покриттів на стійкість до впливу атмосферних факторів з метою підвищення тривалості експлуатації у складних умовах впливу хімічних агресивних речовин та циклічної зміни температури.

Список використаних джерел

1. Soghomonyan D., Akopyan K., Trchounian A. pH and oxidation-reduction potential change of environment during growth of lactic acid bacteria: Effects of oxidizers and reducers // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2011. Т. 47. № 1. С. 27-31.
2. Sibirtsev V.S., Olekhovich R.O., Samuylova E.O. Assessment of integral toxicity of water resources by instrumental methods of analysis. // *SGEM Conference Proceedings*. 2017, V. 17, № 61, P. 507-514.
3. Vollova K., Uspenskaya M., Sivtsov E., Belukhichev E. The study of polymer composites based on polyvinylchloride film and biopolymer filler // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*. 2017, Vol. 17, No. 41, P. 225-230
4. Asyakina L.K., Dolganyuk V.F., Belova D.D., Peral M.M., Dyshlyuk L.S. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers // *Foods and Raw Materials*. 2016. Т 4. № 1. С. 70-78.
5. Grisa A.M.C., Simioni T., Cardoso V., Zeni M., Brandalise R.N., Zoppas B.C.D.A. Biological degradation of PVC in landfill and microbiological evaluation // *Polimeros*. 2011. Т. 21. № 3. С. 210-216
6. Folarin O.M. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review // *International Journal of the Physical Science*. 2011. Vol.6(18). P. 4323 -4330.
7. Zhang L., Zhang J., Ding X., Zhu J., Liu Y., Fan Y., Wu Y., Wei Y. Synthesis and Application of a New Environmental Friendly Plasticizer // *American Journal of Biomedical Science and Engineering*. 2015. No 1. Pp. 9-19.
8. Levchik S.V., Weil E.D. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC // *Polym Advan Technol*. 2005. №16(10). P. 707- 716. Ikeda R. Stability of infiximab in polyvinyl chloride bags // *Am. J. Health Syst. Pharm*. 2012. № 17. P. 1509-1512.

9. Benaniba M.T., Nageotte V.M. Evaluation Effects of Biobased Plasticizer on the Thermal, Mechanical, Dynamical Mechanical Properties and Permanence of Plasticized PVC // J. of Appl. Polym. Sci. 2010. V.118(6). P. 3499 – 3508.
10. Latini G., Ferri M., Chiellini F. Materials degradation in PVC medical devices, dehp leaching and neonatal outcomes // Current Medicinal Chemistry. 2010. T. 17. № 26. C. 2979-2989.
11. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W., Kruger H.J., Ofosu O. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // Polymer Degradation and Stability. 2014. T. 100. № 1. C. 63-69.
12. Park, K. H., Chung D.J. Stability study of docetaxel solution (0,9%, saline) using Non-PVC and PVC tubes for intravenous in polyvinyl chloride bags for intravenous administration // Biomaterial Research. 2015. № 2 (19). P. 1-5.
13. Chaochanchaikul K., Sombatsompop N., Rosarpitak V. Structural and thermal stabilizations of PVC and wood/PVC composites by metal stearates and organotin // BioResources. 2011. T. 6. № 3. C. 3115-31
14. Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., Yao H. Thermal degradation of PVC: a review // Waste Management. 2016. T. 48. C. 300-314.
15. Yoshikatsu T., Kiyoshi E. Structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized by various polymerization catalyst // Polymer Degradation and Stability. 2011 V. 96. I. 7. P. 1321-1326.