

В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Садова, В.С. Мазурок, О.В. Костриця
Луцький національний технічний університет

ФОРМУВАННЯ НОВИХ БІОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ, ОТРИМАНОЇ РЕЦИКЛІНГОМ БІОКОМПОЗИТНИХ ВИРОБІВ

В статті розроблено технологію формування біокомпозитних матеріалів з використанням вторинної сировини, яку отримують в результаті рециклінгу біокомпозитних виробів на основі розчину глютину та деревного борошна. Проведено порівняльну оцінку межі міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів з різним співвідношенням компонентів, які являють собою продукти рециклінгу на стадії первинної або вторинної переробки. Оптимізовано вміст первинного (розчин глютину) та вторинного продукту (деревне борошно для біокомпозитів, що забезпечило підвищення їх межі міцності. Визначено оптимальний вміст композиції в порожнині прес-форми, що дозволяє отримати біокомпозитні вироби з високими значеннями межі міцності при стисненні. Встановлено залежність між щільністю спресованого брикету та міцністю біокомпозитів, яка визначається характером перерозподілу біополімерної матриці в процесі основної та додаткової термічної обробки.

Ключові слова: розчин глютину, деревне борошно, вторинна сировина, механічне подрібнення, ступінь підсушування, щільність, міцність при стисненні.

V. Kashytskyi, P. Savchuk, O. Sadova, V. Mazurok, O. Kostrytsya **FORMATION OF NEW BIOCOMPOSITES BASED ON SECONDARY RAW MATERIALS OBTAINED BY RECYCLING BIOCOMPOSITE PRODUCTS**

The article develops the technology of forming biocomposite materials using secondary raw materials, which obtained by recycling of biocomposite products based on a solution of gluten and wood flour. Conducted a comparative assessment of the compressive strength of biocomposite materials with different ratios of components, which are products of recycling at the stage of primary or secondary processing. Optimized the content of the primary (gluten solution) and secondary product (wood flour) for biocomposites. This ensured an increase in their strength. The optimal content of the composition in the press form is determined. This makes it possible to obtain biocomposite products with high values of compressive strength. The relationship between the density of the compressed briquette and the strength of the biocomposites, which determined by the nature of the redistribution of the biopolymer matrix during the main and additional heat treatment, has been established.

Key words: gluten solution, wood flour, secondary raw materials, mechanical grinding, degree of drying, density, compressive strength.

Постановка проблеми. Біокомпозитні матеріали, на основі компонентів природного походження мають значні переваги порівняно з синтетичними полімерами та полімеркомпозитними матеріалами, оскільки мають розвинуту сировинну базу, характеризуються відновлюваністю ресурсів, а також екологічною безпекою в процесі виготовлення. На їх основі виготовляють елементи корпусів приладів, спортивний інвентар, тару, дерево-полімерні дошки для підлоги та плінтуси, що вказує на високий потенціал реалізації продукції на основі біокомпозитних матеріалів. Враховуючи життєвий цикл існування виробів, який включає етап утилізації виробів, біокомпозитні матеріали зарекомендували себе як екологічно безпечні продукти, які під впливом природних факторів здатні розкладатися на безпечні для навколишнього середовища компоненти. В результаті зникає сама по собі проблема переробки відходів з затратою енергії та уникнення появи шкідливих речовин.

Це вказує на доцільність отримання вторинної сировини шляхом переробки біокомпозитних виробів, що дозволить повноцінно використовувати таку сировину в подальшому в технологічному процесі формування нових виробів, а також економити природні ресурси, розширити сировинну базу, зменшити витрати на утилізацію виробів та зменшити об'єми сміттєвих полігонів. Процес отримання якісної вторинної сировини потребує розробки технології подрібнення виробів, розділення та підготовки компонентів для формування нових виробів, а також вивчення процесів структурування та властивостей виробів на основі вторинної сировини з умовою, що такі властивості забезпечать високі значення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Перероблені біокомпозити привернули широку увагу науковців та виробників завдяки значним покращенням їх фізико-механічних, термічних та реологічних властивостей у порівнянні зі звичайними матеріалами, а також їх потенціалу щодо комерціалізації та відсутності відходів [1-3]. Вторинну сировину отримують шляхом рециклінгу біокомпозитів, що містять текстиль, целюлозу та папір, деревину, гуму та пластик, які мають значний потенціал як армуючі матеріали в композитах, оскільки вони нетоксичні, недорогі,

біорозкладані, мають економічний ефект і доступні у великих кількостях. Перероблені пластикові біокомпозити зараз починають застосовуватися як добавки в широкому діапазоні матеріалів завдяки їх перевагам перед матеріалами на основі нафти, оскільки мають виняткові стійкі та біорозкладні властивості порівняно зі звичайними матеріалами, такими як полімери та композити. Нові біокомпозити отримують на основі переробленого пластику, включаючи термопласт, реактопласт, гуму та піну. Значний потенціал біокомпозитів розкривається, враховуючи можливість застосування переробленого пластику в промисловості, завдяки низькій вартості, придатності до вторинної переробки та біологічного розкладання, а також їх застосування в автомобільній, будівельній та пакувальній промисловості.

Враховуючи здатність до біологічного розкладання та переробки біологічно розкладний пластик містить органічний вуглець, який можна перетворити на біомасу, воду, вуглекислий газ або метан за допомогою природних мікроорганізмів, таких як бактерії та грибки в термін, що відповідає умовам навколишнього середовища методу утилізації [4]. Біологічне розкладання композитів визначається ступенем біодеградабельності його складових і якщо рослинні волокна демонструють властиву біорозкладаність, то не всі біологічні пластики можна визначити як біорозкладні. Так, зокрема, біокомпозити на основі полімолочної кислоти відносяться до категорії компостованих [5]. При цьому швидкість деградації в основному визначається хімічною основою як матриці, так і волокна, що можна передбачити шляхом аналізу їх хімічного складу: наявності натуральних волокон, целюлози та геміцелюлози. Наявність полярних груп у целюлозі та геміцелюлозі викликають біологічну деградацію шляхом створення вологого середовища, яке сприяє росту мікроорганізмів. Волокна також чутливі до різних типів розкладання, таких як ультрафіолетове та окисно-термічне розкладання через вміст лігніну, а також термічне розкладання через геміцелюлозу. На деградацію екологічно чистих композитів також впливають фактори навколишнього середовища, впливу яким піддається матеріал [6]. Волога, УФ-випромінювання, температура та активність мікроорганізмів активно впливають на міжфазну адгезію, викликаючи мікро- та макротріщини в матеріалі, прискорюючи біодеградацію композиту. Наразі переробка біопластику ускладнена, оскільки необхідна інфраструктура не є широко доступною, а додавання волокон може перешкоджати повторній переробці композиту, як це відбувається з синтетичними композитами, які армовані скловолокном.

Авторами роботи [7] розглянуто доцільність переробки відходів текстильного полотна для розробки біокомпозитних матеріалів. Ці відходи подрібнюють, щоб отримати пухкий волокнистий матеріал, який перетворюють на неткане полотно або на скручене пасмо для виготовлення тривимірних тканих заготовок біокомпозитів [8, 9]. У випадку використання нетканих заготовок полотна виготовляють шляхом поєднання поліпропілену з бавовняним наповнювачем у різних пропорціях. Оскільки відсоток волокон поліпропілену у полотні збільшується, механічні характеристики композитного матеріалу загалом покращуються. В результаті дослідження механічних властивостей біокомпозитного матеріалу в умовах високої вологості не виявлено значних змін значень величини [10]. При цьому біокомпозити, які армовані тканим полотном, що виготовлене з використанням пряжі з вторинних волокон та пряжі з натуральної бавовни, не мають суттєвої різниці в механічних і термічних характеристиках.

В роботі [11] розглянуто процес переробки біокомпозитів на основі акрилату епоксиду соєвої олії (AESO) як матриці та частинок сизалю (SP) як наповнювача в середовищі органічного розчинника, що рекомендовано критеріями безпеки, охорони здоров'я та навколишнього середовища. Обробка розчинником передбачала руйнування матриці смоли та відновлення джутової тканини, які потім повторно використовували для виготовлення нових біокомпозитів. При цьому значення твердості вторинного композиту були меншими на 4 %, міцність на розрив змінювалася залежно від складу, поглинання води було значно знижено в діапазоні 22-51 %. Підвищена стійкість до водопоглинання розширює область застосування біокомпозитів на основі вторинної сировини в галузі транспортування, виготовлення упаковки та меблів.

Постановка завдань. Метою роботи є визначення оптимального співвідношення компонентів та розробка технології формування біокомпозитних виробів з використанням вторинної сировини на основі деревного борошна та розчину глютину.

Викладення основного матеріалу. Вторинну сировину з біокомпозитних виробів на основі розчину глютину та деревного боршна отримують комбінованим методом впливу різних енергетичних полів в результаті виконання наступних операцій: дроблення з отриманням крупних продуктів, поглинання біокомпозитним виробом води, подрібнення з отриманням дрібних продуктів, підсушування, просіювання. Перший етап рециклінгу полягає в проведенні дроблення з метою розділення виробу на крупні частини (рис. 1, а) з використанням подрібнювача ножового типу. Наступний етап передбачає занурення виробів в нагріту до 80 °С воду, яка перебуває в термоізолюючій посудині, протягом 30-60 хв залежно від розмірів кусків. В результаті відбувається нагрівання біополімерної матриці, насичення в'язучого та наповнювача молекулами води, що забезпечує руйнування міжфазних зв'язків та легке розділення компонентів. Проводити подальше подрібнення в млині ускладнено через злипання частинок між собою, тому проводять просушування зволжених кусків у сушильній шафі за температури 100-140 °С протягом 5-10 хв з метою видалення надлишкового вмісту води. Отримання дрібних фракцій відбувається в результаті механічного подрібнення з використанням млина молоткового типу з високочастотним обертанням ріжучого інструменту (рис. 1, б). Класифікацію порошкового продукту проводять з використанням сит із заданим діаметром отворів в діапазоні 0,4-0,6 мм (рис. 1, в). Готовий продукт являє собою порошок з частинок однакового розміру (рис. 1, г), який придатний до використання в якості наповнювача біокомпозитних матеріалів.



а



б



в



г

Рис. 1. Загальний вигляд вторинної сировини в етапах технологічного процесу: а – крупні куски; б – подрібнення у млині; в – сировина для просіювання; г – порошковий продукт

Формування біокомпозитних матеріалів з первинної сировини відбувається з врахуванням технологічності композиції за умови, що частинки наповнювача повністю змочуються за граничного вмісту розчину глютину (40 %) (рис. 2). За такого співвідношення компонентів досягають максимального значення межі міцності при стисненні (10,4 МПа) біокомпозитного

матеріалу. За вищого вмісту розчину глютину (50 %) під час основної термічної обробки біокомпозитного матеріалу відбувається нагрівання та випаровування розчинника (води), що призводить до інтенсивного виділення в'язучого через щілини у прес-формі. При цьому межа міцності при стисненні таких біокомпозитів знижується 2,5-3 рази порівняно з біокомпозитами, що містять 40 % розчину глютину. За нижчого вмісту розчину (30 %) наповнювач не змочується повністю, тому утворення фізико-хімічних зв'язків між біополімерною матрицею та поверхнею наповнювача неможливе або ускладнене. При цьому межа міцності таких біокомпозитних матеріалів є найнижчою (1,8-2 МПа), оскільки виникають розшарування, тріщини та знижується зносостійкість.

Введення до складу біокомпозитного матеріалу вторинної сировини в кількості 60 % та розчину глютину 40 % відбувається зниження границі міцності при стисненні на 45-50 %, що пов'язано з високим вмістом розчину глютину в композиції. У випадку використання вторинної сировини сумарний вміст глютину є значно вищий порівняно з первинною сировиною, оскільки на поверхні частинок деревного борошна, яке отримують в процесі рециклінгу, знаходяться адсорбовані макромолекули глютину та води, які складно видалити в процесі комбінованої обробки шляхом гідро-механічного впливу енергетичних полів.

Використання вищого вмісту розчину глютину (50 %) призводить, відповідно, до зниження межі міцності при стисненні на 38-45 % порівняно з аналогічними біокомпозитами, що виготовлені з первинної сировини. При цьому зростає сумарний вміст глютину, який міститься в порах вторинної сировини та додатково вводиться в процесі формування, тому відбувається пластифікація біополімерної матриці через надлишковий вміст вологи в біокомпозиті. У випадку введення розчину глютину в кількості 30 % межа міцності при стисненні зростає на 50-55 % порівняно з аналогічним матеріалом, що містить наповнювач первинної обробки. Це обумовлено зниженим вмістом розчину глютину, який вводиться під час приготування композиції. При цьому сумарний вміст глютину є оптимальним порівняно з біокомпозитами, які містять підвищений вміст розчину глютину 40 % та 50 %. За даного вмісту відбувається формування структури з вищою жорсткістю біополімерного скелету та утворенням додаткових кількості фізико-хімічних зв'язків. Однак за такого вмісту сировини значення межі міцності є нижчими на 60-65 %, що обумовлено наявністю надлишкової вологи.

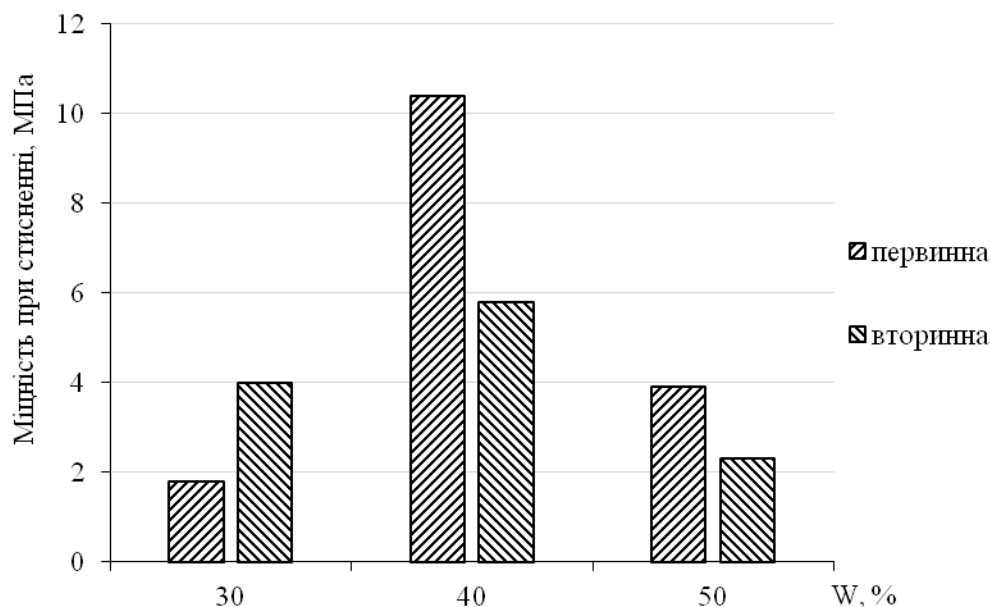


Рис. 2. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів від вмісту розчину глютину в композиції та типу сировини

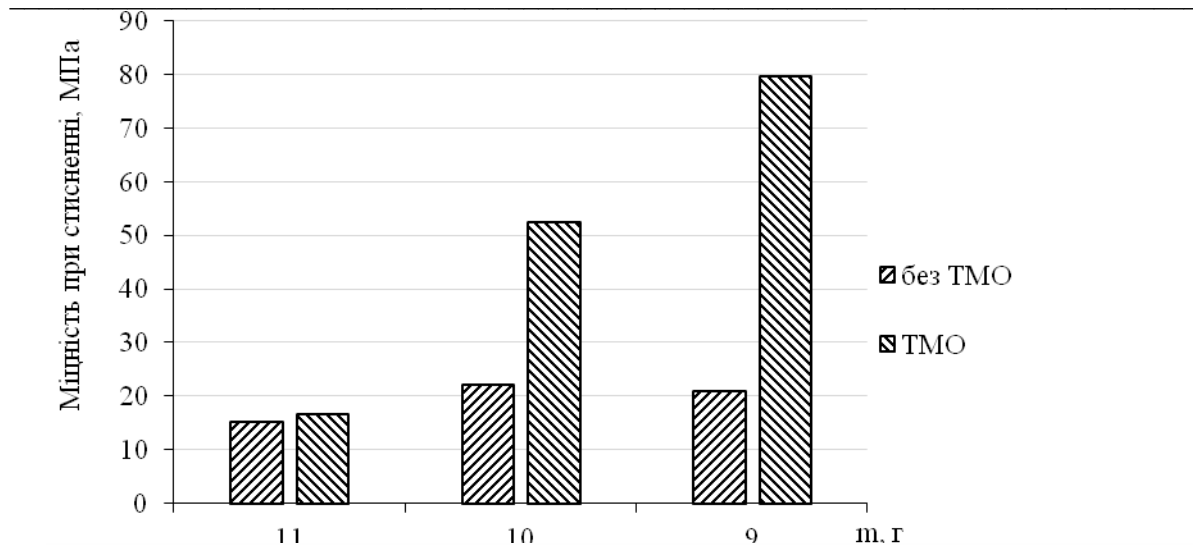


Рис. 3. Залежність міцності при стисненні біокомпозитів на основі вторинної сировини (70 %) від щільності матеріалу та термо-механічної обробки (ТМО)

Найнижчі значення межі міцності при стисненні (15,3 МПа) мають біокомпозитні матеріали, вміст композиції яких в порожнині прес-форми складав 11 г. Композицію додатково не стискали під час проведення основної термічної обробки біокомпозиту в прес-формі (рис. 3). При цьому високий вміст композиції в прес-формі забезпечував високу щільність (табл.1) біокомпозитного матеріалу порівняно з вмістом 9 г та 10 г композиції за однакового об'єму порожнини прес-форми. Технологічний процес формування біокомпозитів передбачає проведення термо-механічної обробки, яка полягає у додатковому стисненні композиції після витримки в тепловому полі протягом 1 год, що забезпечує додаткове підвищення ступеня ущільнення. Оскільки композиція мала високу щільність на початку обробки в тепловому полі, то додаткове стиснення було ускладнене, що в результаті майже не вплинуло на зміну об'єму зразка та щільності матеріалу. За умови досягнення високої щільності матеріалу під час основної термічної обробки стає неможливим повне видалення води, що входить до складу розчину глютину, з об'єму біокомпозитного матеріалу, що призводить до блокування формування зв'язків між компонентами біокомпозиту.

Використання меншої кількості композиції (10 г) для формування біокомпозитного зразка без додаткового стиснення забезпечило підвищення межі міцності при стисненні на 30 %, що пов'язано з можливістю видалення вологи в менш щільній структурі. У випадку додаткового ущільнення композиції значення межі міцності при стисненні біокомпозитів становлять 52,4 МПа, що обумовлено видаленням вологи на першому етапі термічної обробки та додатковим ущільненням композиції за рахунок стиснення. Це забезпечило усунення порожнин, які появились в результаті випаровування вологи, та формування додаткових фізико-хімічних зв'язків між макромолекулами амінокислот та поверхнею наповнювача.

У випадку використання вмісту композиції в кількості 9 г відбувається значне видалення вологи, що призводить до формування пористої структури матеріалу, яка нездатна чинити опір статичним навантаженням стискання. В результаті мало б відбутися значне зниження межі міцності при стисненні, що не відбувається через компенсацію формування більш жорсткого каркасу макромолекул біополімерної матриці. Найвищі значення межі міцності при стисненні біокомпозитів (79,8 МПа) отримано за рахунок проведення додаткового стиснення, що дозволило провести ущільнення композиції, яка перебуває у тепловому полі. Це забезпечує видалення надлишкової вологи та перехід біополімерного в'язучого у гелеподібний стан, який характеризується високою технологічністю та рідкотекучістю, що визначає здатність до переміщення макромолекул, їх ущільнення та формування додаткових зв'язків між компонентами.

Високі значення межі міцності при стисненні мають біокомпозитні матеріали після витримки зразків за кімнатної температури протягом 5-7 днів (рис. 4). В даному випадку матеріал поступово втрачає залишки вологи, яка міститься в центральній частині зразків шляхом дифузійного переміщення молекул води до периферійної зони з наступним випаровуванням з поверхневого шару. У випадку зменшення вологи відбувається ущільнення біополімерної

структури з підвищенням жорсткості макромолекулярного каркасу та утворенням фізико-хімічних зв'язків.

Табл. 1.

Розподіл щільності біокомпозитів залежно від термо-механічної обробки (ТМО)

Маса композиції в порожнині прес-форми, г	11	10	9
Щільність біокомпозиту без ТМО, г/см ³	1,17	1,06	0,95
Щільність біокомпозиту після ТМО, г/см ³	1,17	1,18	1,19

З метою інтенсифікації процесу видалення вологи проведено додаткову термічну обробку за температури 50 °С протягом 1 год та 2 год. В результаті даної термічної обробки відбувається незначне зменшення межі міцності при стисненні на 3-5 %, що пов'язано з інтенсивним видаленням вологи з поверхневих шарів, які стають крихкими, а центральна частина зразка містить залишки вологи, яка забезпечує пластичність. Під впливом статичного стискаючого навантаження відбувається пружна деформація периферійної зони, яка не здатна в повній мірі чинити опір руйнуванню, оскільки центральна частина піддається пластичній деформації.

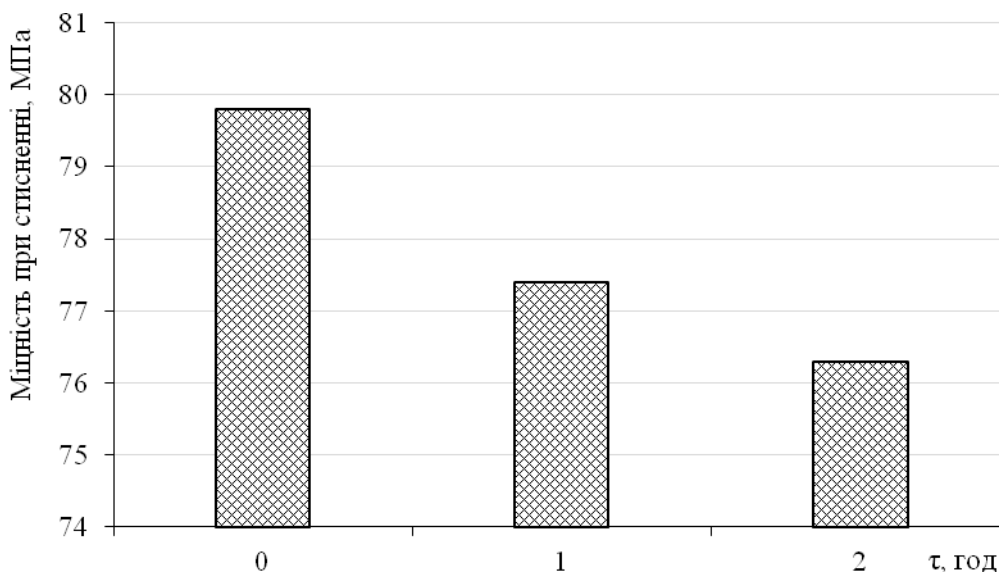


Рис. 4. Залежність границі міцності при стисканні біокомпозитів від тривалості додаткової термічної обробки за температури 50 °С

Висновки та перспективи подальших досліджень.

Розроблена технологія рециклінгу біокомпозитних виробів являє собою комбінований метод, що дозволяє отримати вторинну сировину у вигляді порошкоподібного продукту, який насичений амінокислотами глютину. Отриманий порошок має високу технологічність, що забезпечує формування нових біокомпозитних виробів з високими експлуатаційними характеристиками.

Вторинна сировина має залишковий вміст глютину, який повністю не видаляється під час комбінованої обробки в процесі рециклінгу, що впливає на формування нових біокомпозитних матеріалів. При цьому оптимальний вміст розчину глютину в композиції має бути знижено до 30 % порівняно з оптимальним вмістом 40 % за умови використання первинної сировини. Це пов'язано з меншим вмістом вологи та можливістю формувати жорсткий каркас з макромолекул біополімерної матриці.

Використання невисокої щільності заповнення порожнини прес-форми біополімерною композицією забезпечує видалення молекул води з чарунків глютинового в'язучого та перехід системи у гелеподібний стан, що призводить до підвищення рідкотекучості та рівномірного розподілу амінокислот. Визначено доцільність проведення додаткової операції стиснення після переходу біополімерного в'язучого у гелеподібний стан, що забезпечує утворення спільних угруповань з іншими групами макромолекул глютину, заповнення порожнин та формування однорідної структури біокомпозитного матеріалу. В результаті відбувається формування щільної структури біокомпозитного матеріалу з високою міцністю при стисненні (78,9 МПа).

Видалення залишкової вологи доцільно проводити за нормальних умов, що дозволяє зберігати структуру біокомпозитного матеріалу без руйнування фізико-хімічних зв'язків та появи ділянок з підвищеним напруженим станом.

Планується провести дослідження здатності формування біокомпозитних матеріалів на основі інших наповнювачів природного походження.

Список використаних джерел

1. MD Recycled Plastic Biocomposites. Rezaur Rahman, Muhammad Khusairy Bin Bakri., 1st Edition - January 24, 2022.
2. Ahmad F., Choi H.S., Park M.K. Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight and economic properties. *Macromolecular materials and engineering*. 2015; 10-24.
3. Grigore M.E. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling*. 2017; 2(4).
4. Vazquez-Nunez E, Avecilla-Ramirez A, Rocio Lopez-Cuellar M. Green composites and their contribution toward sustainability. *Polymers and Polymer Composites*. 2021, Vol. 29(9S): 588-608.
5. Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—a comprehensive review. *Adv Drug Deliver Rev* 2016; 107(1): 367-392.
6. Siakeng R, Jawaid M, Ariffin H, et al. Mechanical, dynamic, and thermomechanical properties of coir/pineapple leaf fiber reinforced polylactic acid hybrid biocomposites. *Polym Compos* 2019; 40(5): 2000-2011.
7. Mishra R, Behera B, Militky J. Recycling of textile waste into green composites: Performance characterization. Volume 35, Issue10, October 2014: 1960-1967
8. Thakur V, Singha A and Thakur M. Green composites from natural fibers: mechanical and chemical aging properties. *Int J Polym Anal Charact* 2012; 17: 401-407.
9. Mochane MJ, Mokhena TC, Mokhothu TH, et al. Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: a review. *Express Polymer Letters* 2019; 13: 159-198.
10. Siracusa V and Blanco I. Bio-polyethylene (Bio-PE), bio-polypropylene (Bio-PP) and bio-poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers* 2020; 12: 1641.
11. Seabra C, Sousa A, Bragança I, Silva C, Robalo M, Loja M and Martins P. On the performance and recyclability of a green composite based on AESO resin. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2020.