

УДК 678.549

DOI 10.36910/775.24153966.2022.74.22

В.П. Кашицький, О.Л. Садова, В.О. Шегинський, В.А. Сичук
Луцький національний технічний університет

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ БІОКОМПЗИТНИХ ВИРОБІВ ДЕКОРАТИВНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В статті визначено послідовність проведення основних операцій формування виробу декоративного призначення на основі глютинового в'язучого та деревного борошна. Подано детальний опис технологічних процесів та визначено оптимальний режим формування глютинових біокомпозитних виробів на етапах підготовки композиції та обробки виробу під впливом теплового поля. Здійснено аналіз впливу технологічних параметрів на процеси підготовки компонентів, отримання композиції, пресування та проведення термо-механічної обробки виробу. Визначено умови отримання якісного біокомпозитного виробу з врахуванням появи макроскопічних дефектів структури та пошкоджень поверхні виробу у випадку відхилення від оптимального режиму формування.

Ключові слова: розчин глютину, біополімерна матриця, деревне борошно, композиція, пресування, термічна обробка, дефекти структури.

V. Kashytskyi, O. Sadova, V. Shehynskyi, V. Sychuk

THE DEVELOPMENT OF FORMING TECHNOLOGY OF DECORATIVE BIOCOMPOSITE PRODUCTS

The article defines the sequence of the main operations of forming a decorative product based on gluten solution and wood flour. A detailed description of technological processes provided. The optimal mode of formation of biocomposite products based on gluten at the stages of preparation of the composition and processing of the product under the influence of a thermal field was determined. An analysis of the influence of technological parameters on the preparation processes of component, obtaining the composition, pressing and thermo-mechanical treatment of the product conducted. The conditions for obtaining a high-quality biocomposite product defined, taking into account the appearance of macroscopic defects in the structure and damage to the surface of the product in case of deviation from the optimal mode of formation.

Keywords: gluten solution, biopolymer matrix, wood flour, composition, pressing, heat treatment, structural defects.

Постановка проблеми. Біокомпозитні вироби на основі компонентів природного походження мають інші технологічні властивості порівняно з властивостями полімеркомпозитних матеріалів на основі синтетичних полімерів, що потребує розробки нових підходів у проведенні технологічного процесу формування виробів. Необхідно враховувати, що біополімерне в'язуче значно відрізняється за структурою та властивостями від відомих термопластичних та терморектопластичних полімерів, технологія формування яких відома і базується на класичному підході. У випадку використання глютинового в'язучого необхідно враховувати наявність розчинника у складі композиції, який необхідно видалити в процесі формування. З іншої сторони відсутність розчинника не дозволить глютиновому в'язучому перейти у рідкотекучий стан для формування однорідної структури біокомпозитного матеріалу. За наявності оптимального вмісту вологи та підвищеної температури відбувається інтенсивний перехід води у пароподібний стан, що викликає появу дефектів структури через утворення порожнин в місці видалення розчинника. При цьому зменшується щільність біокомпозитного матеріалу, що потребує прикладення додаткового стиснення під час проведення основної термічної обробки, що дозволяє забезпечити суцільність біополімерної матриці. Існують також відмінності в процесі проведення підготовчих операцій та обробки виробу на завершальній стадії формування біокомпозитного виробу. Також необхідно враховувати вплив багатьох технологічних факторів, щоб забезпечити формування якісних глютинових біокомпозитних виробів з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Інтерес до натуральних волокнистих композитів зростає через їх переваги перед полімеркомпозитними матеріалами на основі синтетичних полімерів через високу питому міцність і жорсткість, здатність до відновлення сировини, нижчу собівартість виготовлення виробів, високу безпеку виробничого процесу та низький рівень викидів токсичних речовин. З іншого боку, вони мають нижчу довговічність і міцність, високе поглинання вологи і широкий діапазон хімічного складу речовин, які можуть бути використані в якості компонентів, що потребує додаткового вивчення впливу таких речовин на формування біокомпозитних виробів [1]. В якості наповнювачів широко використовують волокна коноплі, джуту і льону, що дозволяють отримати біокомпозити з високими механічними характеристиками. Важливим технологічним етапом в процесі виготовлення виробів на основі натуральних волокон є спосіб, період збирання та обробка сировини, що впливає на скорочення тривалості підготовки формувальної суміші та зменшення витрат, пов'язаних з додатковою обробкою волокон. Крім того механічні характеристики

біокомпозитних матеріалів та методи їх формування залежать від хімічного складу і властивостей матриці, дисперсії наповнювачів та їх пористості [2-4].

Найбільш придатними методами формування біокомпозитних виробів є лиття під тиском і пресування, основною перевагою яких є забезпечення високої технологічності, хоча волокно може бути пошкоджене під час технологічного процесу. При цьому необхідно проаналізувати технологічні фактори та особливості технологічного процесу перед тим, як прийняти рішення про використання такого методу. Зокрема, необхідно врахувати властивості машини (температура композиції, температура охолоджуючої рідини, тиск ущільнювача, зусилля стиснення і тиск подачі композиції), параметри режиму формування (температура плавлення біополімерного в'язучого, температура охолодження, тиск розплаву, час охолодження, швидкість потоку матеріалу та швидкість впорскування), а також показники якості (розміри деталей, наявність та розміри дефектів, зовнішній вигляд і міцність, текстура поверхні та естетичний вигляд). Компресійне формування використовується для виготовлення складних біокомпозитних деталей, оскільки вимоги до якості деталей є важливим фактором для вибору такого методу, який зазвичай є переривчастим, застосовується для виробництва невеликих об'ємів матеріалів, а сировину можна постачати у вигляді листів, композитних гранул і препрегів [5].

Вироби на основі біокомпозитів, що містять натуральні волокна, формують методами лиття під тиском або екструзії. При цьому біокомпозитні композиції на основі крохмалю, що містять 50 % натуральних волокон (коноплі, льону або деревини) обробляють методом лиття під тиском, а у випадку введення волокон у кількості 60-70 % використовують метод екструзії. В якості матриці використовують термопластичні полімери на біологічній основі, такі як PLA (полімолочна кислота), крохмаль і лігнін, які у поєднанні з натуральними волокнами забезпечують підвищення жорсткості і термічної стабільності біокомпозитів. Процес формування виробів на основі матриці з полімолочної кислоти та волокон льон відбувається з використанням двошнекового екструдера, з нагріванням композиції до температури 180° С, тиском 43 бар і наявності вакуумної камери для видалення залишкової вологи. У випадку формування виробів методом лиття під тиском оптимальна температура розплаву становить 180-200 °С, тиск 50 бар, швидкість подачі розплаву 100-180 мм/с і температура форми 25-30 °С [6].

В процесі розробки технології формування біокомпозитів на основі порошку лігніну з вмістом 10-45 % волокон льону встановлено, що композицію доцільно піддавати агломерації для отримання гранул шляхом пресування [7]. Таку композицію можна формувати під тиском за температури 140-160 °С, що дозволяє виготовляти складні деталі, які за властивостями та зовнішнім виглядом подібні до деревини. Вироби, що містять волокнисті наповнювачі у вигляді тканин, мають кращі механічні властивості порівняно з армуванням короткими та хаотично орієнтованими волокнами.

Перспективні біокомпозити на основі поліфурфурилового спирту (PFA) були розроблені для виготовлення дверних панелей автомобілів методом прес-формування, що полягало у розпиленні фуранової смоли на листовий наповнювач з натурального волокна з наступним формуванням під гарячим пресом за температури 180 °С протягом 60 с [8]. Композиції на основі фуранової смоли, що містять натуральні волокна, доцільно формувати гарячим стисненням, що дозволяє отримати об'ємні вироби або листові конструкції з високою вогнестійкістю, що робить їх придатними для застосування в електротехніці та автомобільній галузі.

Менш поширеними методами виготовлення біокомпозитних виробів є пултрузія та ручне викладання. Пултрузія передбачає процес протягування армуючих волокон через ванну, де вони просочуються в'язучим, а потім через нагріту матрицю, утворюючи в результаті безперервний композитний профіль. Такий метод використовується для виробництва біокомпозитів на основі натуральних волокон льону, коноплі та вовни, джутових волокон, джуту, деревини та крохмалю, що забезпечує підвищення міцності біокомпозитів, покращення експлуатаційних властивостей завдяки кращому просоченню, розподілу та вирівнюванню армуючих волокон [9].

Метод ручного викладання є найстарішою та простою технологією формування біокомпозитних структур, що потребує мінімального набору інструменту, однак вимагає висококваліфікованого персоналу [10]. При цьому механічні характеристики та експлуатаційні властивості готового виробу будуть відрізнятися в межах однієї партії, хоча вони виготовлені з однакових матеріалів і складу, що пов'язано з використанням людських навичок, наявністю дефектів або неоднорідних включень.

Постановка завдань. Метою роботи є оптимізація технологічного процесу формування глютинових біокомпозитних виробів, наповнених деревним борошном, з високими механічними характеристиками та підвищеною зносостійкістю поверхневого шару.

Викладення основного матеріалу. Формування біокомпозитних виробів на основі розчину глютину (ГОСТ 2067-93), до складу якого вводили наповнювач (деревне борошно ГОСТ 16361-87) потребує розробки технології, яка включає проведення наступних операцій: підготовка компонентів, дозування, приготування композиції, підготовка прес-форми, завантажування композиції, пресування, термічна обробка, видалення виробу, сушіння.

Підготовка наповнювача полягала у просушуванні деревного борошна за температури 110 °С протягом 2 год та просіюванні частинок через сито з розміром отворів 0,2-03 мм. В якості матриці використано 40 %-й розчин глютину, який отримано шляхом розчинення гранул кісткового клею у дозованій кількості холодної води в герметичній посудині та витримці насичених водою гранул у сушильній шафі протягом 2 год за температури 50 °С. У випадку розчинення гранул у середовищі гарячої води (70-80 °С) процес насичення глютину відбувався інтенсивніше, оскільки під впливом підвищеної температури відбувалось руйнування водневих зв'язків між амінокислотними макромолекулами. Тривалість приготування розчину глютину скоротилася до 30 хв, що є позитивним моментом в розробці технологічного процесу, однак в результаті використання такого розчину виріб після видалення з прес-форми залишається пластичним і не переходить повністю у твердий стан. Це призводить до руйнування виробу під час видалення з прес-форми з утворенням тріщин або розшарувань (рис. 1), поява яких обумовлена недостатнім структуруванням біополімерної матриці.

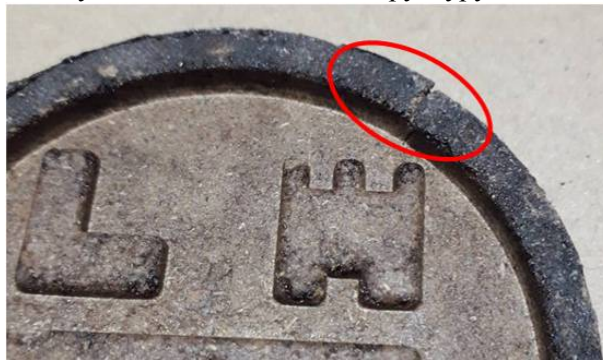


Рис. 1. Вигляд частини декоративного виробу з тріщиною на контурному виступі

На кінцевому етапі формування отриманий розчин перемішують для вирівнювання густини за рахунок формування однорідного розподілу макромолекул амінокислот в середовищі розчинника води. Розчин готується безпосередньо перед введенням до деревного борошна, оскільки в процесі охолодження відбувається утворення гелеподібної структури, яка не придатна для суміщення з дрібнодисперсним наповнювачем.

Експериментально визначено, що оптимальний вміст деревного борошна складає 100 мас.ч. на 100 мас.ч. розчину глютину, що забезпечує формування біокомпозитного матеріалу з високими значеннями межі міцності при стисненні (20-25 МПа). У випадку використання більшого вмісту наповнювача, частинки деревного борошна повністю не змочуються розчином. У випадку використання меншого вмісту наповнювача відбувається інтенсивне виділення в'язучого під час основної термічної обробки через щілини прес-форми, в результаті чого відбувається значна втрата біополімерної матриці, що в результаті призводить до зниження механічних характеристик біокомпозитів.

Приготування композиції полягає у суміщенні рідкотекучого розчину глютину з дозованою кількістю деревного борошна з наступним перемішуванням суміші до повного насичення частинок розчином протягом 2-3 хв та отримання однорідної композиції. Після гомогенізації проводять дозування композиції, яку піддають попередній термічній обробці шляхом просушування для встановлення в ній оптимального вмісту вологи (12 %). У випадку надлишкового видалення вологи 15-20 % макромолекули глютину втрачають здатність до переходу в рідкотекучий стан та взаємодії з частинками деревного борошна. В результаті відбувається нерівномірний розподіл біополімерного в'язучого в об'ємі виробу, що призводить до відшарування частинок. Це відбувається через безпосередній контакт частинок деревного борошна між собою без наявності прошарку біополімерної матриці, що призводить до руйнування біокомпозитного матеріалу у вигляді викришування частинок наповнювача (рис. 2, а). У випадку недостатнього видалення вологи (8-10 %)

відбувається видалення в'язучого через щілини прес-форми під час основної термічної обробки, в результаті чого втрачається частина біополімерної матриці та утворюється облой по краям виробу (рис. 2, б).



Рис. 2. Вигляд виробу з дефектами: а – зона викришування; б – зона облою

Операція приготування прес-форми полягає у підготовці робочих поверхонь до контакту з композицією шляхом змащування спеціальним мастилом (50 % парафіну + 50 % оліфи) для уникнення адгезійного схоплювання біополімерної матриці з поверхнею прес-форми. За недостатньої кількості мастила відбувається локальне адгезійне схоплювання з утворенням нероз'ємного з'єднання біокомпозитного виробу з поверхнею стінок прес-форми. Це ускладнює процес видалення виробу, в результаті чого відбувається руйнування поверхневого шару (рис. 3, а) біокомпозитного матеріалу, що знижує якість декоративного вигляду виробу та викликає проведення додаткової операції шпаклювання. За наявності надлишкового шару мастила під час термічної обробки відбувається насичення поверхні біокомпозитного матеріалу компонентами мастила, в результаті чого поверхня отримує ліофобні властивості (рис. 3, б).



Рис. 3. Вигляд виробу з дефектами: а – зона відшаровування; б – ліофобна поверхня біокомпозитного виробу

Це ускладнює процес нанесення захисного покриття, оскільки відбувається відштовхування макромолекул фарбувального матеріалу від поверхні виробу, який насичений шаром мастильної речовини.

Робоча поверхня прес-форми повинна мати оптимальну шорсткість ($R_a=1,2$) для уникнення адгезійного схоплювання біополімерної матриці з бічною поверхнею матриці та торцевою поверхнею пуансонів після термо-механічної обробки. Невисока адгезійна міцність забезпечить зручне видалення виробу з матриці прес-форми та відділення від плоских поверхонь пуансонів без утворення кратерів.

Підготовлена композиція засипається в порожнину матриці, закривається верхнім пуансоном і піддається пресуванню під тиском 12 МПа з наступною витримкою протягом 60 с для вирівнювання питомого навантаження на стінки прес-форми. Для уникнення переміщення пуансонів під час термічної обробки їх фіксують. Надалі прес-форму поміщають у сушильну камеру з температурою 120 °С протягом 1 год. У випадку недостатньої температури термічної обробки (100 °С) біокомпозитний матеріал залишається пластичним, що призводить до видалення залишків вологи і утворення розшарувань під час наступної додаткової термічної обробки виробу (рис. 4, а). Якщо температура термічної обробки вища за оптимальну (140 °С) відбувається деструкція біополімерної

матриці у місцях розташування виступів з гострими кутами або різкої зміни рельєфу, де відбувається концентрація теплової енергії (рис. 4, б).

Обробка біокомпозитного матеріалу у тепловому полі призводить до інтенсивного виділення вологи, в результаті чого всередині виробу утворюються порожнини, які значно знижують механічні характеристики біокомпозитного матеріалу. Прикладання додаткового стиснення під час основної термічної обробки забезпечує відновлення суцільності біополімерної матриці за рахунок наближення макромолекул амінокислот та утворення фізико-хімічних зв'язків.

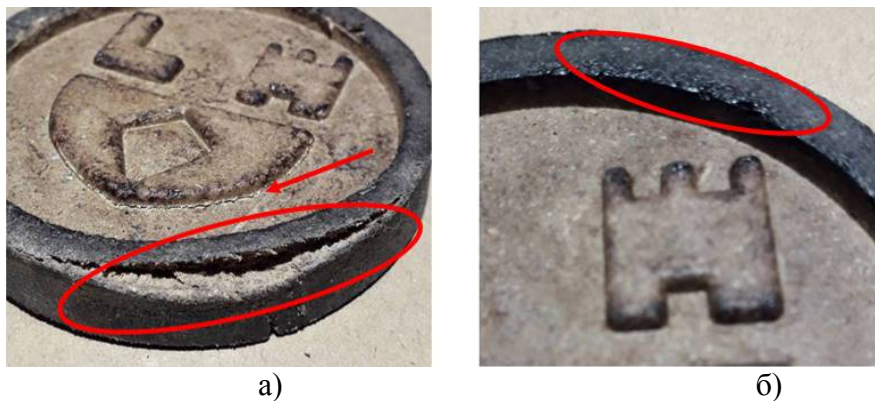


Рис. 4. Вигляд виробу з дефектами: а – зона відшаровування; б – зона деструкції біополімерної матриці

Після завершення термо-механічної обробки прес-форма видаляється з камери сушильної шафи та охолоджується до кімнатної температури. У випадку видалення з матриці нагрітого виробу відбувається руйнування окремих елементів (рис. 5) в результаті низької теплостійкості біополімерної матриці та перебування біополімеру в рідкотекучому або високоеластичному стані, який не забезпечує високу міцність біокомпозитного матеріалу.



Рис. 5. Дефектний вигляд виробу із ділянкою руйнування виступаючого елемента

На кінцевому етапі виробу піддають додатковій термічній обробці за температури 50 °С протягом 1 години для видалення залишків вологи та зниження ступеня напруженого стану, який виникає в біокомпозитному матеріалі під час термомеханічної обробки. У випадку врахування всіх технологічних факторів та проведення процесу формування біокомпозитного матеріалу за оптимальних умов отримаємо виріб без дефектів структури із задовільним декоративним виглядом та високими механічними характеристиками (рис. 6).

Висновки та перспективи подальших досліджень. Формування біокомпозитних виробів на основі глютинової матриці потребує розробки особливої технології, яка полягає у проведенні комбінованої обробки композиції під впливом теплового та механічного полів.

Теплове поле забезпечує переведення глютинового розчину з гелеподібного стану у рідкотекучий, в результаті чого відбувається змочування поверхні частинок деревного борошна в'язким та утворення нових фізико-хімічних зв'язків. Зусилля стиснення забезпечує наближення макромолекул амінокислот, розмежування яких відбувається в результаті видалення молекул води під час основної термічної обробки.



Рис. 6. Загальний вигляд виробу декоративного призначення без дефектів структури

Наближення макромолекул сприяє відновленню суцільності біополімерної матриці та формуванню додаткових фізико-хімічних зв'язків. Проведення додаткової термічної обробки забезпечило зниження величини напруженості поверхневих шарів, які перебувають в більш стисненому стані порівняно з центральною ділянкою, а також видалення залишків води, яка зменшує механічні характеристики. В результаті експериментальних досліджень оптимізовано режими формування біокompatитних виробів на стадії підготовки, формування та додаткової обробки композиції, що дозволило отримати виріб декоративного призначення з високою міцністю (20-25 МПа) та стійкістю до зношування поверхневого шару.

Планується дослідити вплив масштабного фактору та природи наповнювача на характер формування глютинових біокompatитних виробів.

Список використаної літератури

1. Vazquez-Nunez E, Avecilla-Ramirez A, Rocio Lopez-Cuellar M. Green composites and their contribution toward sustainability: A review. *Polymers and Polymer Composites*, 2021. pp. 1588-1608.
2. Al-Oqla FM, Sapuan SM. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *J Clean Prod* 2014; 66: 347-354.
3. Ramesh M, Deepa C. Processing of green composites. In: Muthu SS (ed) *Green composites: processing, characterisation and applications for textiles*. 2nd ed. Singapore: Springer, 2019, pp. 47-72.
4. De Santis R, Guarino V, Ambrosio L. Composite biomaterials for bone repair. In: Pawelec K, Planell JA (eds) *Bone repair biomaterials*. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019, pp. 273-299.
5. Trauth A, Bondy M, Weidenmann KA, et al. Mechanical properties and damage evolution of a structural sheet molding compound based on a novel two step curing resin system. *Mater Des* 2018; 143: 224-237.
6. Nattinen, K., Hyvarinen, S., Joffe, R., Wallstrom, L., Madsen, B. *Naturally Compatible: Starch Acetate/Cellulosic Fiber Composites. I. Processing and Properties*, *Polymer Composites*, 2009.
7. Stark, A., *Thermoplastic bio-polymer resins, Bio-Composites - The Next Generation of Composites*, Smithers Rapra, Shawbury, UK, 25 September, 2008.
8. Hoydonckx, H., *Renewable Furan Resins in Composite Applications*, *Composites Innovation*, Barcelona, Spain, 4-5 October, 2007.
9. Balasubramanian K, Sultan MTH, Rajeswari N. Manufacturing techniques of composites for aerospace applications. In: Jawaid M, Thariq M (eds) *Sustainable composites for aerospace applications*. 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018, pp. 55-67.
10. Elkington M, Bloom D, Ward C, et al. Hand layup: understanding the manual process. *Adv Manuf Polym Compos Sci* 2015; 1: 138-151.