

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет

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

**ФОРМУВАННЯ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ
БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНИХ МАТРИЦЬ ПРИРОДНОГО
ПОХОДЖЕННЯ**

Монографія

Луцьк
РВВ Луцького НТУ
2021

УДК 621.763:678.549

ББК 30.3

К 31

*Рекомендовано до друку вченою радою
Луцького національного технічного університету
(протокол № 5 від 29 грудня 2021 р.)*

Рецензенти:

Дядюра К. О. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри «Біомедична інженерія» Державного університету «Одеська політехніка»;
Гулай Л. Д. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Шимчук С. П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри галузевого машинобудування Луцького національного технічного університету.

Кашицький В. П.

К 31 Формування високонаповнених біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих матриць природного походження : колективна монографія / В. П. Кашицький, П. П. Савчук, О. Л. Садова, В. М. Малець. – Луцьк : Вежа-Друк, 2021. – 184 с.

ISBN 978-617-672-252-6

У монографії досліджено склад та режими формування біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих матриць та наповнювачів природного походження для отримання виробів конструкційного призначення.

Призначена для студентів, аспірантів, інженерів матеріалознавців, які працюють в галузі розробки та застосування біокомпозитних матеріалів конструкційного призначення.

© Кашицький В. П., Савчук П. П., Садова О. Л., Малець В. М., 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАТРИЦЬ ТА НАПОВНЮВАЧІВ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ.....	7
1.1. Загальні відомості про біополімерні матриці.....	7
1.2. Наповнювачі природного походження	17
1.3. Модифікація поверхні волокон природного походження.....	37
1.4. Застосування крохмалю в якості матриці для біокомпозитів ..	45
1.5. Апрети та антипірени.....	52
1.6. Технологічні методи виготовлення біокомпозитів	56
1.7. Переробка і біодеградабельність	60
1.8. Тенденції розвитку ринку біодеградабельних полімерів.....	67
1.9. Застосування біокомпозитів.....	71
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	81
2.1. Характеристика і властивості вихідних матеріалів.....	81
2.1.1. Характеристика крохмалю.....	81
2.1.2. Характеристика кісткового клею.....	33
2.1.3. Характеристика порошку деревного борошна.....	87
2.1.4. Характеристика волокон льону.....	95
2.1.5. Характеристика койру кокосу.....	96
2.1.6. Характеристика кавової гущі	97
2.1.7. Характеристика подрібнених стебел соломи.....	100
2.1.8. Характеристика сушеного горіхового листа.....	100
2.1.9. Характеристика борної кислоти	101
2.2. Методи дослідження фізико-механічних характеристик..	102
2.3. Методи дослідження експлуатаційних характеристик.....	103
2.4. Технологія приготування біокомпозитних зразків	106
3. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТІВ	111
3.1. Розробка біокомпозитів на основі крохмального в'язучого.....	111

3.2. Оптимізація вмісту наповнювача в матриці	118
3.3. Вплив модифікатора на властивості біокомпозитів.....	126
3.4. Вплив параметрів термічної обробки на тверднення та механічні властивості біокомпозитів.....	131
3.5. Дослідження міцності при стисканні біокомпозитів, наповнених відходами рослинного походження.....	138
3.6. Висновки.....	150
4. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТІВ.....	154
4.1. Біокомпозити з підвищеною стійкістю до горіння	154
4.2. Дослідження біодеградабельності біокомпозитів	160
4.3. Висновки.....	168
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	169
Список використаної літератури.....	170

ВСТУП

В даний час виснаження природних ресурсів і проблеми навколишнього середовища вимагають пошуку надійної альтернативи для створення нових екологічно чистих композитних матеріалів. Останніми роками науковці зосереджені на дослідженнях, що пов'язані з вирішенням екологічних проблем, зокрема, з утилізацією сільськогосподарських відходів. Завдяки здатності до щорічного поновлення і біологічного розкладання, сільськогосподарські відходи за останні два десятиліття стали альтернативними екологічними волокнами синтетичним. У зв'язку з цим зросла актуальність використання полімерних композитних матеріалів, наповнених природними волокнами. Натуральні волокна містять функціональні гідроксильні групи, які забезпечують їм гідрофільні властивості. Гідрофільні натуральні волокна та гідрофобна полімерна матриця викликають несумісність або формування слабкого міжфазного зв'язку між ними. Усунення проблеми несумісності рослинних волокон з полімерними матрицями стає можливим за рахунок використання фізичних, хімічних або біологічних методів обробки поверхні натурального волокна, що потребує розробки нових методів формування виробів. Інтенсивність процесу формування біокомпозитів визначається технологічними факторами, що пов'язано з проведенням досліджень визначення впливу параметрів термічної обробки на утворення міцних міжмолекулярних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Композитні матеріали на основі термопластичних в'язучих мають ряд переваг в порівнянні із композитами, які мають термореактивну матрицю: висока ударна в'язкість, тріщиностійкість, низьке водопоглинання. Одним із способів покращення експлуатаційних властивостей композитів, а також здешевлення виробництва, є введенням до їх складу наповнювачів, насамперед природного походження. Особлива зацікавленість до полімерних композитів, наповнених порошками деревини, виникає в результаті пошуку шляхів розвитку екологічно чистих технологій та матеріалів, а також через

збіднення світових лісових ресурсів. Останнім часом одним із головних напрямків в розробці та дослідженні таких матеріалів є досягнення максимальних ступеней наповнення полімерної матриці. Однак при цьому виникає проблема, оскільки при введенні значної кількості наповнювачів відбувається зменшення міцнісних характеристик та погіршення інших властивостей отриманих біокомпозитних матеріалів. Крім того, актуальною залишається проблема підвищення рівня теплостійкості полімерних композитів.

Особливе місце в цій сфері займає виробництво нових конструкційних та спеціальних функціональних матеріалів, що підвищують енергоефективність, екологічність, надійність та довговічність готових виробів, а також знижують матеріаломісткість і собівартість. В зв'язку із підвищенням свідомості людства до екологічної безпеки отримують полімерні композитні матеріали на основі відновлювальних природних джерел, для наповнення яких застосовують добавки рослинного або тваринного походження. Впровадження у вітчизняну промисловість виробництва з біокомпозитів може стати рушійним фактором росту для сільського господарства, текстильної промисловості, підгалузей хімічної та нафтохімічної промисловості.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАТРИЦЬ ТА НАПОВНЮВАЧІВ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

1.1 Загальні відомості про біополімерні матриці

Полімером називається речовина, що має багаторазове повторення однієї або більше складових ланок, з'єднаних між собою в кількості, що достатня для надання комплексу певних властивостей. Такі властивості залишаються практично незмінними при додаванні або видаленні однієї або декількох складових.

Під структурою полімеру розуміють взаємне розташування в просторі всіх утворюючих його компонентів, їх внутрішню будову і можливості взаємодії між ними. Можна виділити наступні властивості полімерів:

- 1) полімери існують лише в конденсованому твердому або рідкому стані;
- 2) розчини полімерів (навіть розбавлені) мають дуже високу в'язкість;
- 3) при видаленні розчинника з розчину полімер виділяється у вигляді аморфної структури, а не у вигляді кристалів;
- 4) полімерам можна надати орієнтованого стану;
- 5) для полімерів характерні великі зворотні деформації;
- 6) властивості полімерів різко змінюються при дії незначної кількості модифікаторів;
- 7) властивості полімерів залежать від форми макромолекул.

За походженням полімери поділяються на три групи:

- природні (целюлоза, натуральний каучук, шкіра, шерсть, шовк);
- штучні, які одержують хімічною обробкою природних полімерів (ефіри целюлози, целулоїд, гума, віскоза);
- синтетичні, які одержують з мономерів за реакціями полімеризації або поліконденсації. Це поліетилен, поліпропілен, полістирол, поліуретани тощо.

Полімери поділяють на органічні та неорганічні. Основна особливість органічних полімерів, яка відрізняє їх від неорганічних, полягає в наявності в макромолекулах атомів вуглецю. У неорганічних високомолекулярних з'єднаннях атомів вуглецю немає.

За структурою макромолекул органічні полімери можуть бути лінійними, розгалуженими і сітчастими.

Полімери, макромолекули яких побудовані з різних елементарних ланок, називаються сополімерами; полімери, що містять в ланцюзі однакові елементарні ланки, називаються гомополімерами.

Для полімерів важливою є зміна властивостей під час нагрівання. За цією ознакою всі полімери поділяють на два типи: термопластичні та термореактивні.

Розподіл синтетичних полімерів на термопласти і реактопласти зумовлений особливостями формування виробів з таких полімерів. Термопласти можна розплавити при нагріванні, а тоді з рідкого стану формувати вироби: банки, бутлі, коробки або плівки тощо. Реактопласти при тиску і нагріванні розплавляються, а потім внаслідок хімічної реакції структуруються способом з'єднання макромолекул.

Залежно від областей застосування полімери поділяють на наступні групи:

- пластичні маси;
- волокна;
- еластомери (каучуки);
- плівкоутворюючі речовини, клеї.

Полімери можуть перебувати в рідкому і твердому станах (газоподібний стан для них не є характерним), аморфному і кристалічному фазових станах, а також в склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому деформаційних фізичних станах.

Полімери мають високу стійкість у таких середовищах, як основи і концентровані кислоти. На відміну від металів вони не схильні до електрохімічної корозії. Зі зростанням молекулярної маси знижується розчинність полімерів в розчинниках органічного походження. Полімери з просторовою структурою практично не схильні до впливу органічних розчинників.

Полімери мають широкий діапазон механічних властивостей, які суттєво залежать від їх структури. Крім структурних параметрів значний вплив на механічні характеристики полімерів мають зовнішні фактори: температура, тривалість і частота або швидкість навантаження, тиск, вид напруженого стану, термообробка, характер навколишнього середовища.

Залежно від будови макромолекул властивості полімерів можуть змінюватися в дуже широких межах. Форма макромолекул впливає на структуру і властивості полімерів.

У лінійних і розгалужених макромолекулах, атоми або групи атомів можуть обертатися навколо одинарних зв'язків, постійно змінюючи свою просторову форму. Ця здатність забезпечує гнучкість макромолекул, тому вони можуть згинатися, скручуватися та розпрямлятися. Тому для лінійних і розгалужених полімерів характерним є високоеластичний стан; вони мають термопластичні властивості: розм'якшуються при нагріванні і тверднуть при охолодженні без хімічних реакцій.

Лінійні полімери можуть мати регулярну і нерегулярну структуру. В полімерах регулярної структури окремі ланки ланцюга повторюються в певній послідовності і розташовуються в певному порядку в просторі, їх називають стереорегулярними.

Протягом останніх десятиліть пластик проник в усі сфери нашого життя, а саме в промисловість і побут. Упаковка, пластикові вікна, меблі, посуд, меблі, практично все зроблено з пластику або містить пластик.

Уже понад тридцять років полімери лідирують серед пакувальних матеріалів, оскільки полімери зручні і безпечні, дешеві, а отже, їх виробництво буде зростати і надалі.

Полімери мають унікальні корисні властивості і характеризуються порівняно невисокою ціною. Але вони мають певні недоліки:

- більшість полімерів не розкладається в природі, що призводить до стійкого забруднення навколишнього середовища;
- проблема з утилізацією полімерів;
- більшість пластиків виробляється з невідновлюваної вуглеводневої сировини, запаси якого обмежені.

Традиційно пластики виготовляються з синтетичних полімерів, що мають структуру, яка існує вже в природі. Ґрунтуючись на останніх досягненнях в розумінні взаємозв'язку між структурою полімеру, його властивостями і природними процесами, були розроблені нові матеріали, за своїми властивостями не поступаються звичайним пластикам, але здатні біологічно руйнуватися.

Біорозкладні (біодеградабельні) полімери (англ. biodegradable polymer) – це клас полімерів, до складу яких входять речовини, які утворюються в результаті життєдіяльності рослин або тварин (целюлоза, білок, крохмаль, нуклеїнова кислота, природна смола тощо), а також в процесі біосинтезу в клітинах живих організмів. Біополімери здатні при відповідних умовах розкладатися на нейтральні для навколишнього середовища речовини.

Біодеградабельними прийнято називати матеріали, які розкладаються під впливом природних факторів, в тому числі мікроорганізмами і отримані з віжновлюваних і невідновлюваних сировинних джерел, а також матеріали, які не розкладаються мікроорганізмами, але отримані з відновлюваних ресурсів.

На відміну від інших пластмас, біорозкладні полімери можуть розкладатися в умовах навколишнього середовища під впливом таких мікроорганізмів, як бактерії і грибки. Полімер зазвичай вважається біорозкладаним, якщо вся його маса розкладається в землі або воді за півроку. Продуктами розкладання часто є вуглекислий газ і вода.

Існує дві основні сфери життєдіяльності людини, які гостро потребують застосування біорозкладних полімерів – це охорона навколишнього середовища та медицина.

Для переробки біорозкладних полімерів придатні більшість методів, що застосовуються при виробництві стандартних пластмас, в тому числі гаряче формування, екструзія, лиття під тиском і видувне формування.

Традиційно доступними є більше 30 різних біополімерів, які знаходять широке застосування не тільки на ринку упаковки, але і в таких напрямках, як текстиль, сільське господарство, будівництво та декор.

В області розробки біорозкладних полімерів можна виділити основні напрямки: отримання полієфірів гідроксикарбонових кислот, отримання

пластмас на основі відновлюваних природних полімерів, надання біодеградабельності промисловим багатотоннажним полімерам.

Незважаючи на те, що в області створення біодеградабельних полімерів активно розвиваються перші два напрямки, важливе місце в дослідженнях займає проблема надання властивостей біодеградабельності добре вивченим багатотоннажним промисловим полімерам – поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду, полістиролу і поліетилентерефталату, оскільки перераховані полімери та вироби з них при попаданні в ґрунт можуть зберігатися майже вічно; тоді постає гостро питання надання їм можливості розкладатися.

Незважаючи на те, що в даний час частина біорозкладних пластиків на ринку в світі надзвичайно мала, потенціал цього ринку величезний. Подальше посилення екологічних вимог може допомогти біорозкладним пластмасам успішно конкурувати зі звичайними пластмасами, поступово замінюючи їх. В даний час найбільш потужна сфера застосування біорозкладних пластиків – тара і упаковка для харчових продуктів. Однак вже відомі приклади застосування біопластика в галузях технологій, автомобілебудування, іграшок тощо.

Біорозкладані полімери використовуються при виробництві оболонок лікарських засобів. Прикладами таких полімерів є сополімери молочної і гліколевої кислоти, які отримують або поліконденсацією молочної кислоти і гліколевої кислоти, або полімеризацією з розкриттям циклу лактид і гліколід.

Останнім часом активно тестуються і починають використовуватися для упаковки полілактид (полімери на основі молочної кислоти, PLA). Для труб найбільш доцільно використовувати Біо-ПЕ, а також суміш з традиційних полімерів і PLA.

Розроблено, випробувано і використовується на практиці велика кількість так званих систем доставки ліків, що регулюють виділення (вивільнення) фармацевтичних композицій. Наприклад, складні поліефіри, такі як полі(D, L-молочна кислота), полі(гліколева кислота), полі(капролактону) та інші різні сополімери, використовувалися для вивільнення біологічно активних молекул, таких як прогестерон. В

такому випадку вони виготовляються в формі мікрокапсул, плівок або стрижнів.

Сьогодні можна впевнено стверджувати, що біопластики ефективні і технологічно сформовані матеріали. Вони здатні поліпшити баланс між екологічною доцільністю і впливом пластмас на навколишнє середовище. Аналіз життєвого циклу показує, що біопластик може зменшити викиди CO₂ на 30-70 % порівняно зі звичайним пластиком (залежно від матеріалу і області застосування). Більш того, збільшення використання біомаси в біопластика має суттєві переваги: відновлюваність і доступність.

Основними перевагами біопластиків є біосумісність (невідторгнення організмом виробів з біопластика при використанні в медицині) і екологічність (швидкий і нетоксичний розклад виробів з біополімерів в навколишньому середовищі). Тому вони перспективні для використання в медицині (хірургічні та одноразові матеріали), фармакології (дії лікарських речовин), харчової промисловості (пакувальний і антиоксидантний матеріал), сільському господарстві.

Останнім часом все частіше в різних ситуаціях можна зустріти приставку «біо» – це свого роду гарантія того, що товар безпечний для природи і людини. Цей тренд активно просувають різні засоби масової інформації, і споживач починає поступово звикати до цього. Не оминули увагою і упаковку, вона також стала екологічною, а виробництво біополімерів зростає щороку.

Біорозкладні полімери відрізняються від інших пластиків тим, що розкладаються в навколишньому середовищі під дією фізичних факторів і мікроорганізмів: бактерій або грибків.

На даний момент можна виділити три основні напрями в розробці біорозкладні пластмас:

- полієфіри гідроксикарбонових кислот;
- пластичні маси на основі відновлюваної природної сировини;
- надання промисловості полімерних матеріалів властивостей біодеградації.

У табл. 1.1 представлені біодеградабельні полімери, пропоновані виробниками в даний час на ринку.

Таблиця 1.1. Продукція біополімерів на ринку

Виробник (марка)	Опис
Біорозкладані поліефіри	
CargillInc.	Полілактид, одержуваний ферментацією глюкози кукурудзи
CSMN	Молочна кислота
Mitsui Toatsu&Dai Nippon (Lacea)	Полілактид одностадійного отримання, отриманий по двостадійному процесі. Жорстка плівка за властивостями можна порівняти з полістиролом, еластична з поліетиленом. Але за деякими параметрами має кращі властивості.
PURAC-GRUPPE (PURAC)	Молочна кислота
ZenecaBioproducts PLC (Biopol)	Полімер на базі суміші гідроксікарбонових кислот
Біодеградабельні пластичні маси на основі природних полімерів	
BiologischeVerpackungssysteme (Biopac)	Полімер на основі пластифікованого промислового крохмалю (87...94 %)
BiotecGmbH	Литий гранульований біопласт на основі крохмалю для виробів разового призначення
BiotecGmbH	Піноматеріали на основі крохмалю для упаковки харчових продуктів
BiotecGmbH (Bioflex)	Полімер на основі крохмалю і пластифікаторів (спиртів, цукру, жирів, воску, аліфатичних поліефірів) для отримання плоских плівок
Eastman (Tenite)	Полімер на основі целюлози
Біодеградабельні пластичні маси на основі природних полімерів	
Fatra (Ecofol)	Пакувальна плівка на основі крохмалю з поліолефіном
IFA (Fasal)	Полімер на основі целюлози
InnoviaFilms (Natureflex)	Полімер на основі целюлози
Novamont (MaterBi)	Полімер на основі пшеничних зерен

PlanticTechnologies (Plantic)	Полімер на основі пшеничних зерен
Procter&Gamble	Полігідроксіалкани
ResearchDevelopment	Плівка на основі целюлози, крохмалю і макромолекул хітозану, що виділяється з панцирів крабів, креветок, молюсків
RodenburgBiopolymers (Solanyl)	Полімер на основі пшеничних зерен
TubizePlastics (Bioceta)	Полімер на основі ацетату целюлози з пластифікаторами і добавками
Warner-Lambert Co (Novon, Novon 2020, Novon 3001)	Полімер на основі крохмалю, пластифікованого водою. За механічними властивостями займає проміжне положення між ПС і ПЕ
Синтетичні біодеградабельні полімери	
BASF (Ecoflex F)	Сополіефір на основі аліфатичних діолів і органічних дикарбонових кислот для виготовлення мішків, сільськогосподарської плівки, гігієнічної плівки, для ламінування паперу. Механічні властивості можна порівняти з поліетиленом низької щільності (плівка з високою розривною міцністю, гнучкістю, водостійкістю і проникністю водяної пари). Здатність до деформації дозволяє отримати тонкі плівки (менш 20 мкм), які не потребують спеціальної обробки.
BAYER AG (BAK- 1095, BAK-2195)	Біодеградабельні в аеробних умовах термопласти на основі поліефіраміди з високою адгезією до паперу для виготовлення волого і атмосферостійкої упаковки
BAYER AG (BAK- 2195)	Аліфатичний литтєвий поліефірамід
DuPont (Biomax, Sorona)	Поліестери
Eastman (EastarBio)	Поліестери

SunKyongInd. (Skyprene)	Полієфірна плівка зі структурою, аналогічною полібутіленсукцінату, і властивостями, близькими до плівці з поліетилену або пропілену
----------------------------	---

Як і традиційні пластики, біопластики можуть застосовуватися для виробництва різноманітної продукції. Незважаючи на досить високу вартість біопластика (4,5-8,0 ум.од./кг), такі матеріали впевнено завойовують масові споживчі ринки, оскільки використовувані для їх виробництва відновні ресурси економічно вигідніше нафтопродуктів.

У 2012 році виробництво біопластика дорівнювало 1395 тис. т (пластики на рослинній основі, що не піддаються біологічному розкладанню – 791 тис. т.); у 2017 році – 6 185 тис. т (пластики на рослинній основі, що не піддаються біологічному розкладанню – 5185 тис. т.). Сьогодні масове застосування біопластиків стримується відносно високою ціною порівняно з синтетичними полімерами, які отримуються з нафти: останні дешевше біополімерів в 2,5...7 разів.

Компоненти біокомпозитів відносять до відновних джерел сировини, що дозволяє отримувати вихідні матеріали в результаті біологічного росту рослин, які в зазвичай є відходами в процесі основного виробництва меблевої або харчової промисловості. Такі продукти підлягають утилізації, що знижує собівартість процесу отримання компонентів для формування біокомпозитного матеріалу. Значною перевагою біокомпозитів є можливість їх рециклінгу, оскільки після експлуатації біокомпозитних виробів компоненти в деяких випадках повністю придатні для вторинної переробки, що спрощує їх утилізацію та зменшує ступінь забруднення навколишнього середовища. Рослинні (табл. 1.2) і деревні (табл. 1.3) волокна, які використовують для армування біокомпозитів, містять целюлозу і лігнін, що забезпечує високу міцність на розрив і ступінь кристалічності та дозволяє отримати композитні матеріали з низькою густиною, високою питомою міцністю і жорсткістю порівняно з полімеркомпозитами, наповнених синтетичними волокнами. Широкий спектр волокон природного походження забезпечує високу

конкурентну здатність біокомпозитним матеріалам, які виступають як екологічно альтернативний матеріал полімеркомпозитам, наповнених вуглецевими, скляними або полімерними волокнами. Натуральні волокна мають пористу структуру, яка забезпечує високу шумоізоляцію і низьку теплопровідність виробів, які доцільно використовувати як ізоляційні панелі в оформленні салонів транспортних засобів, будівництві та виготовленні меблів.

Таблиця 1.2. Рослинні волокна

Рослинні волокна				
Солом'яні	Луб'яні	Листяні	Насіння	Трав'яні
Рис, пшениця, кукурудза	Кенаф, льон, джут, конопля	Банан, сизаль, ананас	Бавовна, кокос	Бамбук

Таблиця 1.3. Деревні волокна

Деревні волокна	
Неперероблені	Перероблені
М'яка і тверда деревина	Папір, картон

Термін «зелені композити» використовують до біокомпозитів, які складаються з натуральних волокон і біорозкладних смол. Їх вважають екологічно чистими композитами через здатність до розкладання, тому їх можна легко утилізувати, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу. Завдяки своїй довговічності «зелені композити» в основному використовують для збільшення життєвого циклу виробів, які характеризуються коротким терміном експлуатації. Широко практикується використання «гібридних біокомпозитів», які містять волокна різного хімічного складу. При цьому волокна можуть бути синтетичними або натуральними різного морфологічного складу і їх можна довільно комбінувати для формування «гібридних біокомпозитів». Функціональність волокон безпосередньо залежить від балансу між корисними і негативними властивостями кожного компоненту, що входить до складу біокомпозитного матеріалу.

Властивості таких біокомпозитів безпосередньо залежать від параметрів волокон, що враховують їх довжину, товщину, розташування, а також ступінь взаємодії з полімерною матрицею. Зокрема, міцність «гібридного біокомпозиту» залежить від здатності до деформації та руйнування окремих волокон.

Важливим фактором, який визначає перспективу використання біокомпозитів є вартість основних представників біодеградабельних полімерів порівняно з вартістю поліпропілену (таблиця 1.4).

Таблиця 1.4 – Вартість біодеградабельних полімерів

Полімер	Ціна, дол/кг
Термопластичний крохмаль	5,5
Полілактид	2,42
Полі-L-лактид	4,5
Полігідроксibuтират	4
Полігідроксibuтират-валерат	3,5
Поліпропілен	1,65

1.2 Наповнювачі природного походження

Натуральні волокна рослинного походження широко почали застосовувати для технічних цілей здавна і з розробкою синтетичних волокон виникла думка, що натуральні волокна через значно нижчі механічні властивості будуть замінені штучними. Однак, навпаки, популярність натуральних волокон сьогодні зростає, особливо у виробництві композитних матеріалів. Це відбувається в найбільш технологічно розвинених галузях, що стосуються розробки транспортних засобів. Актуальність до натуральних волокон обумовлена дешевизною і доступністю сировини, яка є поновлюваним ресурсом, що повністю або частково може бути утилізованою без завдання шкоди навколишньому середовищу.

Існує значна кількість різних видів натуральних волокон рослинного походження, які широко застосовують для технічних цілей. Волокна рослинного походження, які можна використовувати для виготовлення композитних матеріалів, формуються в насінні

(бавовна, кокос), стеблах (льон, рамі, джут, коноплі, кенаф) та в листі рослин (абака, сизаль). Загальна назва волокон, які формуються в стеблах і листка, луб'яні волокна.

Хімічний склад і структура рослинних волокон в значній мірі визначаються кліматичними умовами, віком і розвитком рослини. Крім бавовни, основними компонентами природніх волокон є лігнін, пектин, целюлоза, геміцелюлоза, віск і водорозчинні речовини. Процентний склад кожного з цих компонентів варіюється для різних волокон. Як правило, клітковина містить 60...80 % целюлози, 5...20 % лігніну і до 20 % вологи.

Вміст целюлози, геміцелюлози і лігніну в основному визначає фізико-механічні властивості натуральних волокон. При цьому характеристики окремих волокон і їх структура можуть змінюватися в широкому діапазоні показників залежно від виду рослини, частини стебла (відносно до кореня / відносно до вершини), віку, методів екстракції, вмісту вологи тощо. Механічні властивості натуральних волокон залежать від кількості целюлози, ступеня її полімеризації, а також від кута орієнтації мікрофібрил відносно до осі волокна. Волокна з вищим вмістом целюлози, більш високим ступенем полімеризації целюлози і меншим кутом орієнтації мікрофібрил мають вищий модуль пружності і межу міцності при розтягуванні.

Механічні характеристики окремих натуральних волокон можна порівняти з подібними властивостями синтетичних волокон, які часто використовують у якості армуючого компонента в полімеркомпозитному матеріалі (таблиця 1.5). При цьому рослинні волокна мають значні екологічні переваги та не містять токсичних речовин.

Механічні властивості біокомпозитів, армованих природними волокнами, залежать від таких факторів, як природа в'язучого, довжина волокна, його розміщення та орієнтація, фізико-механічні характеристики, а також величина адгезії на межі розділу «матриця-волокно». Природні волокна є гідрофільними за здатністю поглинати воду і характеризуються високим вмістом вологи, тому ступінь адгезії на межі розділу «матриця-волокно» низька. Для того щоб підвищити

адгезію і видалити домішки, поверхню волокон та матрицю обробляють відповідними речовинами. Зокрема, поверхню гідрофобної матриці модифікують шляхом введення нових полярних груп в результаті обробки сумішшю: хромово кислота + оцтова кислота або хромово кислота + сірчана кислота. Волокна можливо обробляти за допомогою лужних речовин.

Таблиця 1.5. Механічні характеристики волокон

Волокно (% по масі) + в'язуче	Межа міцності при розтягу, МПа	Модуль пружності при розтягу, ГПа
Деревне борошно (40)	-	2,73
Рециклювати целюлозне волокно (40)	16,7524	3,2
Лляне волокно (40)	40	8,5
Ананасове волокно (30)	60	2,3
Рисове волокно (30)	5,24	1,17
Деревне волокно (40)	16,75	2,73
Бамбукове волокно (40)	16,74	2,8
Бамбукове волокно (20)	39	4,6

Полімерні біокомпозити з модифікованими волокнами мають вищу межу міцності при розтягуванні і більш низьке водопоглинання.

На даний момент полімерні біокомпозити не здатні замінити собою класичні композити, які зміцнені вуглецевими волокнами або скловолкнами. Проте існує ба гато сфер застосування армованих матеріалів, де можливо застосовувати композити із нижчими механічними характеристиками. Важливим є те, що вартість натуральних волокон нижче вартості синтетичних волокон, хоча вартість біодеградабельних полімерів вище вартості одного з поширених полімерів – поліпропілену.

Враховуючи біодеградабельність, доцільно використовувати біокомпозити у виготовленні побутових товарів з незначним терміном експлуатації або товарів одноразового використання. Аналіз наукових праць, технічних публікацій і патентних баз даних виявив, що основними галузями використання біокомпозитних матеріалів, які

містять природні волокнами, є засоби транспортних засобів (салони автомобілів, вагонів, літаків), будівельна галузь (сайдинг, плінтус, дверні коробки), меблі (декоративні елементи), спортивний інвентар, різні побутові товари.

Полімерні композити на основі біополімерних в'язучих, які наповнені природними волокнами, являють собою надзвичайно прогресивний та актуальний підклас полімеркомпозитів, оскільки задовольняють сучасним екологічним вимогам. В більшості випадків в якості в'язучих в полімерних біокомпозитах застосовують полілактид, полігідроксиалканоати і крохмаль. Іншими варіантами в'язучих може бути полівініловий спирт, полівінілацетат і полігліколева кислота.

Подрібнену деревину можна розглядати як універсальний і дешевий наповнювач, що здатний знизити вміст полімерного в'язучого, вартість якого є набагато вищою за вартість наповнювача, покращити механічні властивості і підвищити зносостійкість виробів на основі термопластичних композитів, наповнених порошком деревини. Використання порошку деревини підвищує швидкість екструзії виробів зі складного профілю, оскільки менша теплоємність композиції дозволяє виробу швидше охолоджуватися. В результаті поєднання властивостей деревини з полімером і наявністю модифікуючих добавок роблять полімерний композит досить перспективним матеріалом. Біокомпозити, наповнені порошком деревини, є універсальним матеріалом, оскільки його властивості легко змінювати, що забезпечує формування широкого спектру виробів з різними механічними і декоративними властивостями.

За зовнішнім виглядом вироби на основі термопластичного в'язучого, наповненого порошком деревини, мало відрізняються від звичайних дерев'яних виробів, але мають нові, не притаманні для дерева властивості. Такі вироби можна використовувати в різних областях, де традиційно застосовують дерево або полімери: в будівництві, архітектурі, ландшафтному та інтер'єрному дизайні.

В таблиці 1.6 наведено найбільш вживані природні наповнювачі, які активно використовують для виготовлення біокомпозитних виробів.

Таблиця 1.6 Класифікація та хімічний склад природніх волокон

Тип	Волокно	Целюлоза, %	Геміцелюлоза, %	Лігнін, %
Трава	Жом	44,1	31,8	22,3
	Бамбук	73,83	12,49	10,15
	Кукурудза	41,7	46	7,4
Луб'яні	Джгут	61-71,5	13,6-20,4	12-13
	Льон	74,93	10,37	2,62
	Конопля	75	15	3
	Кенаф	31-57	21,5	15-19
	Кудзу	33	11,3	14
	Кропива	79-83,6	6,5-12,5	3,5-4,4
	Рамі	61,85-73,21	5,27-7,58	4,6-9,06
Листя	Абака	60,4	20,8	12,4
	Банан	63-64	10-24	5
	Ананас	70-82	18	5-12
	Сизаль	26	38,2	26
Насіння	Бавовна	82,7-92	5,7-6	0
	Капок	64	13	23
Солома	Пшениця	33-38	26-32	17-19
	Рис	28-36	23-28	12-14
Фрукти	Койр	36-43	0,15-0,25	41-45
	Капок	35	22	21,5
	Олійна пальма	47,91	19,06	24,45
Лушпиння	Рис	45	19	19,5
	Фундук	25,9	29,9	42,5
Дерев'яні	Тверда деревина	31-64	25-40	14-34
	М'яка деревина	30-60	20-30	21-37

Використання рослинних волокон також дає можливість досягти енергетичної вигоди і обмежити викиди парникових газів, оскільки для виробництва волокон використовується фотосинтез.

Природні наповнювачі можуть оптимізувати механічні властивості, але з економічної точки зору, природні наповнювачі можуть зробити композити більш конкурентоспроможними за рахунок їх великої кількості і низької вартості.

Застосування сільськогосподарських ресурсів (відходів та продуктів) для виробництва біоматеріалів є однією з причин, чому біокомпозити приваблюють науковців. Передбачається, що використання даних біокомпозитів поліпшить швидкість виробництва та переробку з підвищеною екологічною безпекою.

Властивості біокомпозитів не тільки залежать від властивостей складових компонентів, їх розподілу та взаємодії між ними, а також від впливу багатьох факторів. Біокомпозити демонструють впорядковані складні структури, які в синтетичних композитах наразі не вдається досягти. Ключовими відмінностями у способі створення цих впорядкованих структур є зростання парадигми в природі, тобто створення сприятливих умов (тиску, температури), а також створення порожнин, щоб забезпечити перенесення рідини та обміну поживних речовин.

Впорядковані складні структури спостерігаються в біологічних нанокompозитах, таких як дерево, кістки, зуби і оболонки молюсків (наприклад, перламутру), які досягають високих механічних характеристик щодо відносно слабкої складової речовини, структуруючи її за різними шкалами довжини. Порівняно із складовими фазами, біологічні нанокompозити можуть мати високу межу міцності та в'язкість.

Природа робить номінально крихкі мінеральні кристали нечутливими до поширення тріщини, обмежуючи їх наномасштабом. В поєднанні з м'якими матрицями вони здатні поглинати енергію, що робить їх оптимізованими та еластичними біокомпозитами. Стійкість до дефектів на наномасштабі може поширюватися на масштаби більшої довжини за допомогою впорядкованості структури.

Принцип шахового розташування жорсткої фази в м'яких матрицях, що в поєднанні з досить високим співвідношенням сторін фаз армування і великим співвідношенням модулів між м'якою і твердою фазами, призводить до перерозподілу навантаження, при якому в жорсткій фазі відбувається механізм великої деформації, а в м'якій фазі – розсіювання енергії.

Поширені градуйовані та анізотропні клітинні структури в природі, мають хороші специфічні властивості. Взявши за приклад кістку, механізми деформації білкової матриці та мінерального підкріплення дуже відрізняються. Деформація руйнування мінеральних кристалів переважно еластична, тоді як білки зазнають дуже великих деформацій при їх граничній міцності, шляхом розгортання їх молекулярних структур. Природа врівноважує велику різницю в міцності між матрицею та наповнювачем за допомогою співвідношення сторін мінеральних фаз, при якій більш м'яка фаза або білкова матриця сприймає значно менші навантаження. Їх розподілена структура служить рівновазі жорсткість – в'язкість.

Рослинні волокна – це композиційний матеріал, розроблений природою. Волокна в основному жорсткі, кристалічна целюлоза, посилена мікрофібрилою, аморфний лігнін та геміцелюлозна матриця. Волокна можуть відрізнятися грубістю, довжиною комірок, міцністю і жорсткістю клітинних стінок. Найважливіше з природних волокон, що використовуються в композиційних матеріалах є льон, конопля, джут, кенаф (рис. 1.1) і сизаль завдяки своїм властивостям і доступності. Льон, конопля, джут і кенаф – це луб'яні волокна. Льон, коноплі та джут мають більш-менш подібні морфології та можуть мати подібні функції в композиті. Ці волокна складаються в основному з целюлози і трохи лігніну, а іноді їх називають лігніноцелюлозними волокнами.

Під час біологічного синтезу рослинної клітини стінки одночасно виробляються такі полісахариди, як целюлоза та геміцелюлоза. Лігнін заповнює простір між полісахаридними волокнами, цементуючи їх між собою. Цей процес лігніфікації викликає жорсткість клітинних стінок, а вуглевод захищений від хімічного та фізичного пошкодження.

Переваги застосування природних натуральних волокон:

- низька щільність: що може призвести до зниження ваги на 10...30 %;
- задовільні механічні властивості;
- хороші акустичні властивості;
- сприятливі технологічні властивості:
- варіанти нових технологій виробництва та матеріалів;
- сприятливі характеристики аварії, висока стійкість, менше осколків;
- сприятливий екобаланс для виробництва деталей;
- сприятливий екобаланс під час експлуатації автомобіля завдяки економії ваги;
- безпека праці порівняно зі скляними волокнами під час виробництва;
- відсутність газоутворення токсичних сполук (на відміну від деревини, що склеюється фенольною смолою);
- знижена поведінка запотівання;
- порівняно легка переробка;
- нижчі ціни як на волокна, так і на застосовувані технології.



Рисунок 1.1. Загальний вигляд кенафу

Очевидно, що виробництво та застосування деталей, армованих природними волокнами, мають суттєві переваги, але також і деякі труднощі:

- при виробництві нетканих матеріалів наявний пил з дуже коротких волокон;
- нерівномірний розподіл по довжині та нерівномірна декортикація волокон (особливо для нетканих матеріалів);
- невідтворювана якість клітковини в поєднанні з доступністю;
- відхилення в якості нетканого матеріалу та однорідності через зміни якості волокна;
- чутливість до вологості, як під час обробки, так і під час нанесення;
- обмежена теплостійкість волокон;
- специфічний запах деталей;
- обмежена вогнестійкість;
- відхилення в якості та однорідності виготовлених деталей;
- можливе гниття.

Очевидно, загальний баланс властивостей виглядає позитивним, оскільки все більше нових біокомпозитів виготовляються з природних волокон. Виробники використовують поєднання різних технологій та матеріалів.

Деревина – це клітинна тверда речовина, що складається з твердих, кристалічних целюлозних фібрил, вбудованих в аморфну геміцелюлозу і лігнінову матрицю, розміщену у довгі призматичні клітини. За шкалою в сто мікрометрів деревина може розглядатися як клітинний матеріал; параметри також можуть варіюватись на цьому впорядкованому рівні, включаючи діаметр і форму поперечного перерізу клітини і товщини клітинної стінки.

Целюлоза – природний гідрофільний гомополімер, який можна отримати переважно зі стінок паренхіматозних рослин (наприклад, бавовна); певні бактерії і цинікати (морські бризки) виробляють целюлозу.

Целюлоза складається з глюкопіранозних одиниць, які є з'єднані між собою глікозидними зв'язками. Самородна молекула целюлози має довжину принаймні 5000 нм зі ступенем полімеризації близько 10^6 .

Нанокристали целюлози, які також називають целюлозою – одні з найбільш вивчених целюлозних матеріалів для армування композитних матеріалів. Вони часто зумовлюють міцність і жорсткість в структурі матеріалу, помітно покращуючи властивості композиційних матеріалів.

Нанокристали целюлози можна отримати з багатьох різних целюлозних матеріалів, таких як бавовна, деревна целюлоза, целюлоза цукрових буряків, а також бактеріальна целюлоза.

Поверхнєве селективне розчинення бактеріальної целюлози протягом 10 хвилин призводило до отримання біокомпозитів із середньою міцністю на розтяг 411 МПа і модуль Юнга 18 ГПа. Однак таке розчинення незмінно порушує добре організовану кристалічну структуру целюлози. Жорсткість збільшується із збільшенням часу розчинення; завдяки цьому перетворенню целюлоза перекристалізується і твердіє. Біокомпозит демонструє добрі властивості домінування на межі розподілу, з поперечними показниками міцності на розтяг, які знаходяться в межах 22...40 МПа, що досягається хорошим розподілом або просочуванням нанонаповнювача по всій матриці.

Якщо вміст частинок нанонаповнювачів у матриці збільшуються, то кристалізація матриці та міжфазні властивості відіграватимуть вирішальну роль у загальних механічних властивостях біокомпозитів.

Покращити традиційні біокомпозити можна зміцненням волокон з віновлюваних джерел, шляхом диспергування (часто модифікованих) нанофібрил целюлози або приєднання їх до первинного волокна.

Співвідношення та вирівнювання нанонаповнювача целюлози відносно матриці є важливими факторами, що визначають ефективність біокомпозиту.

Модифікація целюлозних нанонаповнювачів має забезпечити нове покоління віновлюваних багатофункціональних впорядкованих біокомпозитних матеріалів.

Джутове (рис. 1.2) волокно отримують з двох трав'янистих однорічних рослин, білий *Corchorus capsularis* (білий джут), що походить з Азії, та *Corchorus olitorius* (джут Tossa), що походить з Африки. Поруч з бавовною це друга найпоширеніша природна

клітковина, культивована у світі і широко вирощується в Бангладеші, Китаї, Індії, Індонезії та Бразилії.



Рисунок 1.2. Загальний вигляд джуту

Джутове волокно має помірно високу питому міцність, жорсткість і модуль Юнга в лігніноцелюлозній клітковині, яка особливо важлива для властивостей біокомпозитів.

Необхідність використання джутових волокон частково або повністю замість традиційного скловолокна як армуючого елементу композитів, підходить завдяки його нижчій питомій ваги і високого питомого модуля пружності (40 ГПа), порівняно зі скловолоком. Хоча міцність на розрив і модуль Юнга джуту нижчий, ніж у скловолокна, питомий модуль джутового волокна перевершує скловолокло.

Такі фактори, як менша вартість, відновлюваність сировини, значно нижча потреба в енергії для виробництва джуту робить його привабливим для використання в якості армуючих волокон в біокомпозитах.

Поєднання скла із джутом призводить до значного збільшення механічних властивостей композитів. Завдяки наявності гідроксильних та інших полярних груп у різних складових джутового волокна. Поглинання води джутовим волокном є високим (приблизно 12,5% за 65% відносної вологості та температури 20 °C)

сухого волокна і 14,6% мокрого волокна. Цей недолік при застосуванні джутових волокон і призводить до поганої змочуваності смолою, слабого міжфазного зчеплення між джутовим волокном та гідрофобною матрицею.

Екологічні показники таких композитів як правило незадовільні через розшарування у вологому стані. Отже, щоб розробити композити з кращими механічними властивостями та екологічними показниками, необхідно надати волокнам гідрофобності хімічною реакцією з відповідними сполучними агентами або покрити відповідними смолами.

Джутові композити можна використовувати в повсякденних додатках, таких як абажури, валізи, паперові гір, каски, душові кабінки та ванни. Вони також використовуються для кришок електроприладів, труб, поштових скриньок, даху, плитки, силосів для зберігання зерна, панелей для перегородки стелі, контейнерів для біогазу, а також при будівництві недорогих мобільних або збірних будівель.

Джут як волокно, фліс, пряжа та тканина при перетворенні в композит з полімерними матеріалами набуває фізико-механічних властивостей деревини. Ці композиційні вироби є економічно вигідними в порівнянні з іншими традиційними армуючими волокнами, так як джутові волокна значно дешевші і складають третину вартості волокон з бананової шкірки і кокосового горіха.

Кокосове волокно (рис. 1.3) є лігніноцелюлозним. Це волокно отримують із зовнішньої оболонки або лущиння кокосового горіха, (плід *Cocos nucifera*), що є тропічною рослиною, яка широко розповсюджена в тропічних країнах. Загальний обсяг світового виробництва волокон із кокосового волокна становить 250 000 тонн. Понад 50% кокосового волокна, що виробляється щорічно у всьому світі, споживається переважно в Індії, прибережному регіоні (узбережжя Малабара) штату Керала та прибережному регіоні Карнатака.



Рис. 1.3. Загальний вигляд кокосового волокна

Дослідження кокосових волокон показують, що зовнішня лігнінова оболонка містить целюлозу. Видалення поверхневого шару лігніну зазвичай призводить до кращого і більш стабільного зв'язку. Хоча багате лігніном кокосове волокно є слабким у порівнянні з багатими целюлозою волокнами, такими як сизаль, джут, ананас тощо. Але завдяки його якості, міцності, довговічності та інших переваг, воно використовується для виготовлення елементів підлоги, пряжі, мотузок.

Сизаль – натуральне грубе волокно, що отримують з листя рослини *Agave sisolana* з роду Агава. Сизаль (рисунок 1.4) складається з коротких і дуже товстих стебел. Листя довге, пряме, темно-зелене, мають загострену структуру і часто покриті восковим шаром. Сизалеве волокно забезпечує кращу міцність, також воно гнучке і міцне у воді. Клітковина сизалю отримується з листя рослини і може бути витягнута різними методами: кип'ятінням або механічним методом (лист подрібнюється між валками). Тоді волокно миють і сушать механічним або природним способом. Висушена клітковина становить лише 4 % від загальної маси листя. Волокна сизалю, витягнуті вручну з листя мають гнучкий і багатоклітинний характер.



Рисунок 1.4. Загальний вигляд сизалю

Клітковина сизалю – одна з найміцніших волокон, яка застосовується для морських, сільськогосподарських, судноплавних та загальнопромислових потреб. Широко використовується для виготовлення дверей, стелажів, перегородок, сидіння тощо. В якості волокон використовуються сизалеві волокна, геотекстиль, мотузки, шпагати, килими, рукоділля та інші продукти.

Банан походить з південно-східної Азії, гібрид родових видів *Musa acuminata* та *Musa balbisiana*. Бананові волокна, отримані зі стебла банана (*Musa sapientum*), що є відходом від бананів не використовується належним чином. Бананові волокна складні за структурою і є зазвичай лігніноцелюлозні, що складаються з мікрофібрил целюлози в аморфній матриці лігніну та геміцелюлози. Вміст целюлози зазвичай є вирішальним фактором для механічних властивостей.

Було детально досліджено морфологію, водостійкість та біодеградацію біокомпозиту, армованого банановими волокнами соєвого білка. Було встановлено, що обробка лугами волокон банану знизилася лігніновий компонент, який був необхідний для отримання композитів з помірними механічними властивостями. Це також призвело до збільшення шорсткості поверхні.

Бананове волокно (рис. 1.5) відоме своєю природною стійкістю, довговічністю та стійкістю до грибків та бактерій. Бананове волокно

застосовується частіше як армуючий елемент та найбільш підходить для агропромислового комплексу, також широко використовується у виробництві спеціальних паперів, особливо там, де необхідна висока міцність, а також для предметів декору і для інтер'єрів будівель.



Рис. 1.5. Загальний вигляд бананового волокна

До складу деревокомпозитного матеріалу повинні входити декілька компонентів, три з яких є основними: деревне борошно (тирса, волокна), полімерне в'язуче і спеціальні добавки. Наразі актуальним залишається питання використання модифікатора, який збільшує механічну міцність та експлуатаційні характеристики, щоб забезпечити вихід біокомпозитних виробів на ринок конструкційних матеріалів. Для цього необхідно підібрати добавки, що дозволяють проводити екструзію композиції на максимальній швидкості, але зберігаючи при цьому високу якість поверхні.

Зручно, що в якості наповнювача може бути використана не тільки деревина хвойних порід, але будь-яка деревина, а також різні технологічні відходи (рейка, обрізки, шпон, стружки, тирса) лісопильних і деревообробних виробництв. Крім того, потужним додатковим сировинним ресурсом є відходи виробництва сільськогосподарської продукції (стебла льону, ріпак, рисове

лушпиння тощо, а також самовідновні рослини: очерет, технічна верба тощо.

В процесі виготовлення виробів виникають проблеми пов'язані з тим, що деревина, на відміну від полімерів, не здатна пластифікуватися в екструдері або машині для лиття, що призводить до загоряння при високому тиску і температурі. Крім того, деревина додатково має абразивні властивості та високопористу структуру, що викликає ряд технологічних проблем: абсорбція газів порами в тирсі з подальшим їх виділенням в екструдері; вогнестійкість отриманої газової суміші; виділення смолистих речовин у випадку використання хвойних порід деревини при переробці.

Для вирішення цих проблем, доцільним є застосування наступних типів добавок:

- мастильні матеріали, які є важливою частиною комплексу в'язучих компонентів. Мастила можуть бути зовнішні і внутрішні, які допомагають запобігти прилипанню композиції до стінок екструдера, витиснення композиції через фільтри, підвищити текучість, зменшити в'язкість;

- диспергуючі компоненти призначені для покращення взаємодії компонентів в полімерній матриці, що забезпечує покращення механічних властивостей (міцність при стисненні, міцність при розриві і міцність при згині, ударні характеристики). Такі компоненти також підсилюють зносостійкість за рахунок зменшення водопоглинання і деформації;

- антипірени, які використовують для зниження горючості термопластичних полімерних композитів. Антипірени повинні відповідати таким вимогам: мати термодинамічну сумісність з полімером; не погіршувати фізико-механічні властивості композитів; бути нетоксичними та безбарвними. У більшості випадків потрібно також, щоб антипірени були атмосферостійкими, прозорими, мали високу діелектричну стійкість та пластифікуючу дію. Антипірени поділяють на інертні (не вступають в реакцію з полімером і утворюють з ним однорідну механічну суміш) і хімічно активні (вступають в хімічну реакцію з полімером);

➤ компатибілізатори, тобто речовини, що покращують адгезію компонентів композиції. Особливо доцільним є використання компатибілізаторів для виробництва полімеркомпозитів, наповнених порошком деревини на основі поліолефінів;

➤ спінуючі агенти, які допомагають забезпечити зовнішній вигляд і технологічність, зменшити вагу виробів з деревинно-полімерного композиту і полегшити механічну обробку напівфабрикатів (вбивання цвяхів, свердління, вкручування і різання);

➤ процесингові добавки, які застосовують для запобігання прилипання до стінок екструдера і підвищення технологічності композиції, зокрема для покращення міцності, еластичності і зовнішнього вигляду композиції;

➤ антиоксиданти застосовують для запобігання погіршення якостей матеріалу під час експлуатації в процесі старіння. Теплові стабілізатори стабілізують структуру полімеру під час переробки і старіння матеріалу протягом багатьох років експлуатації:

➤ модифікатори надають жорсткість і надійність біокомпозитам на основі наповнених порошком деревини термопластів. Ці добавки покращують стійкість до впливу кліматичних факторів, а також стійкість до механічних подряпин і пошкоджень;

➤ стабілізатори структури і пігменти, які підвищують стійкість до сонячного світла та ультрафіолету, а також допомагають захистити біокомпозитні вироби від впливу променів і запобігти втраті їх кольору;

➤ фунгіциди захищають біокомпозитні вироби від впливу мікроорганізмів і грибків.

У композицію полімеру та наповнювача необхідно вводити добавки, що підвищують адгезію полімеру до частинок деревини, антиоксиданти, стабілізатори, які підвищують стійкість композиту до впливу світла і температури, антимікробні та протигрибкові добавки. Такі добавки становлять невеликий відсоток 1...5 % в композиції, проте мають вирішальний вплив на формування властивостей готового продукту (міцність, зовнішній вигляд, довговічність).

При цьому найбільш важливим є усунення недоліків в термопластичних композитах, до яких відноситься низька термостійкість, здатність до горіння, набухання, гниття деревини і недостатня міцність, а також низькі експлуатаційні характеристики, які обумовлені невисокою адгезійною взаємодією компонентів між собою в композиті.

Використання компонентів дозволяє отримати композити, які матимуть переваги над виробами з деревини: в'язучі речовини надають міцності деревоцелюлозним волокнам, забезпечуючи зчеплення між молекулами целюлози і полімерами на основі вуглеводню. Вони також підвищують дисперсність деревних наповнювачів. Сполучні речовини використовуються в поєднанні з іншими добавками: мастильні матеріали, термостабілізатори, світлостабілізатори, барвники, біоциди та піноутворювачі.

В окремих випадках такі добавки можуть давати негативні ефекти, оскільки деякі мастильні матеріали схильні до інтерференції з в'язучими речовинами. Загальна мета полягає в створенні багатофункціональних добавок, наприклад окремої сполуки, що здатна одночасно виконувати функцію в'язучої речовини і мастильного матеріалу.

На теперішній час найбільш поширеними серед полімерних в'язучих є малеїнові поліолефіни. Вони складаються основним чином з поліетилену (PE) або поліпропілену (PP), які містять функціональні групи малеїнового ангідриду, що приєднані до основного ланцюга полімеру.

Для цього моменту використовували пероксидні агенти. Заміну проводять атомів вуглею в полімерному ланцюзі або близько розташованих алкенових груп.

Після формування сополімерів на основі поліолефінів з полімерами подібного складу і подальшого їх охолодження відбувається кристалізація і формування базових полімерів. При цьому функціональні групи малеїнового ангідриду взаємодіють з групами гідроксиду, що перебувають на поверхні целюлозних волокон і утворюють потужні ковалентні ефірні зв'язки. Добавки у вигляді

малеїнових поліолефінів представляють собою гранули, які є досить технологічними і легко можна використовувати в стандартному обладнанні для екструзії або лиття під тиском. Малеїнові поліолефіни в більшості випадків входять до складу поліетилену низького тиску, лінійного поліетилену високого тиску і поліпропілену. Такі добавки забезпечують значне поліпшення властивостей термопластичних композитів, наповнених порошками деревини. Одна добавка до в'язучих речовин на основі малеїнових поліолефінів здатна збільшити межу міцності на розрив у деревовмісних композитах на 200...300 % порівняно з композитами на основі поліетилену, які не містять модифікуючих добавок. Подібним чином 3 %-ий вміст модифікуючої добавки на основі поліетилену може підвищити межу міцності на розрив у два рази і підвищити ударну в'язкість у три рази деревовмісних композитів порівняно з композитами, що не містять модифікуючі добавки.

Для підвищення міцності ефективності модифікуючих добавок на основі малеїнованого поліолефіну особливо важливими є використання правильних мастильних матеріалів. Таким чином, мастильні матеріали на основі стеарату цинку негативно впливають на ефективність малеїнових модифікуючих добавок. Проте, ефективність таких добавок значно підсилюється у випадку використання неметалевих стеаратових мастильних матеріалів. Мастильні матеріали, які здатні суміщатися, підвищують сумісність між базовим полімером і деревним наповнювачем. В загальному випадку отримаємо систему, яка є сумішшю стеарату цинку і воску. Така система призначена для підсилення технологічних характеристик високонаповнених поліолефінів. Крім цього, система призначена для поліпшення диспергуючих властивостей наповнювачів. Використання суміші аліфатичних карбонових кислот та солей підвищує ефективність композитів на основі поліолефінів, наповнених деревним порошком, підвищує якість їх поверхні. Суміш складних ефірів жирних кислот підвищує змочування наповнювачів в композитах на основі поліолефінів.

Значні переваги термопластичних деревовмісних композитів на основі в'язучих речовин, призначення яких поєднувати базовий полімер і порошок деревини. Якщо ці в'язучі компоненти використовувати в кількості 1...5 %, тоді вони значно підвищують міцність деревовмісних композитів, знижують вміст вологи, а також збільшують їх стійкість до кліматичних впливів. Мастильні матеріали виконують важливу функцію в процесі модифікування добавок. Окремі мастильні матеріали можуть знизити ефективність модифікуючих добавок, однак в більшості випадків такі добавки практично на них не впливають. Деякі мастильні матеріали здатні підсилювати сумісність між базовими полімерами і деревними наповнювачами навіть без використання модифікуючих добавок.

Значний інтерес представляє хімічний склад добавок, які об'єднують в собі підвищену сумісність з поліпшеними мастильними властивостями і мають форму окремого молекулярного об'єкта. Такі добавки називають лубрикантами, які збільшують швидкість екструзії термопластичного деревовмісного композиту і покращують якість поверхні виробів. В процесі виробництва термопластичних деревовмісних композитів можна використовувати класичні лубриканти для поліолефінів і полівінілхлориду. При цьому стеарати металів здатні розщеплювати хімічні зв'язки між деревиною і полімером, які утворені малеїновим ангідридом. Тому знижується позитивний ефект від застосування модифікуючих добавок та лубрикантів. На даний час окремі виробники добавок термопластичного деревовмісного композиту пропонують використовувати новий тип лубрикантів (окислений поліетилен). Кількість лубриканта в термопластичному деревовмісному композиті залежить від хімічного складу полімерної матриці. На практиці встановлено, що відсотковий вміст лубриканта в полімерному композиті на основі поліетилену низького тиску становить 4...5 %; на основі поліпропілену – 1...2 %; на основі полівінілхлориду – 5-10 %.

Досить поширеним є використання продукції на основі спінених матеріалів. В основному, це стосується термопластичних полімерних композитів на базі полівінілхлориду, наповнених порошком деревини.

Провести операцію спінювання полімерів із кристалічною структурою (поліетилен, поліпропілен) є складніше, ніж спінювання аморфних полімерів (полівінілхлорид, полістирол). Необхідно враховувати, що за умови збільшення ступеня наповнення деревним волокном, знижується здатність до спінювання. Біокомпозити після декількох тижнів впливу атмосфери і ультрафіолетових променів після формування термопластичний дерево-полімерний композит схильний до зниження ваги. При цьому деяка кількість волокон деревини може бути вимита дощовою водою. Постійний процес руйнування полімеру внаслідок деструкції під впливом ультрафіолетових променів і вимивання волокон призводить до втрати кольору у біокомпозитних виробках. Накопичена волога створює сприятливе середовище для виникнення і поширення грибкових мікроорганізмів. Тому від шкідливого впливу грибків і забруднень доцільно додавати в композицію антифунгіцидні добавки або біоциди. Біоциди захищають деревовмісні полімери від появи грибка та гниття, а також вони здатні знижувати здатність до вологопоглинання. У термопластичних деревовмісних композитах використовують модифікуючі добавки; до них відносять: органосилани; деривати жирних кислот; довголанцюгові хлоровані парафіни, а також поліолефінові полімери з кислотними ангідридами, які прищеплені до основного ланцюга полімерів.

1.3 Модифікація поверхні волокон природного походження

Незважаючи на численні переваги використання природних волокон як армуючого компоненту, їх характерна несумісність з неполярними полімерними матрицями залишається серйозною проблемою. Натуральні волокна на основі целюлози гідрофільні, тоді як загальноновживані полімерні матриці гідрофобні. Гідрофільні природні волокна несумісні з гідрофобною полімерною матрицею і, як правило, утворюють пустоти, які впливають на якість розділу волокно-матриця. Отже, поганий взаємозв'язок між волокном та матрицею зумовлений несумісністю поверхні, що призводить до поганих

властивостей поверхні та дефектів матеріалу та сприяє попередньому механічному руйнуванню композитів. Оскільки вони гідрофільні, то мають погану резистентність до вологи. Щоб усунути цю проблему, поверхню рослинних волокон модифікують, включаючи фізичну, хімічну та біологічну обробки. Однак їх метою є розірвати зв'язки атомів деяких поверхневих груп волокон, щоб забезпечити їх функціональність. Таким чином, намагаються модифікувати природні волокна з метою отримання гідрофобних волокон, щоб поліпшити міжфазну адгезію між волокном і матричним полімером. Це призводить до поліпшення механічної адгезії до полімеру та більшої сумісності з матрицею в композиті.

Для модифікації поверхні наповнювача використовують метод плазмової (термічної) обробки. Плазмова обробка – один із найпоширеніших методів модифікації фізичної поверхні, що використовується в даний час у промисловості. Даний метод дуже ефективний, особливо, якщо застосовувати його для модифікації природних волокон. Плазмова обробка використовується для видалення поверхневих забруднень (очищаючий ефект), що спричиняє зміни властивостей поверхні, таких як змочуваність, здатність до фарбування або загоряння. Ця обробка може також збільшити шорсткість поверхні, забезпечуючи краще механічне зчеплення з полімером та покращити адгезію на поверхні волокна.

Плазма може утворювати вільні радикали, здатні реагувати з киснем або іншими газами, що призводить до утворення поверхонь з різною гідрофільною або гідрофобною природою. Обробка плазмою атмосферного тиску є дуже привабливим методом, оскільки дозволяє обробляти зразок на місці, а не обмежуватися вакуумною камерою; забезпечує безперервну і рівномірну обробку, надійну, відтворювану і не настільки дорогу, як обробка при низькому тиску, уникаючи використання вакуумних систем.

Існує чотири основних типи методів обробки з використанням плазми атмосферного тиску: обробка коронним розрядом, технологія діелектричного бар'єрного розряду, розжарений розряд, струмінь плазми атмосферного тиску. Обробка коронним розрядом є одним із

найцікавіших методів активації поверхневого окислення матеріалів, тоді як полярність волокна та кількість груп -ОН та -COOH зростають, а, отже, і адгезія між волокном та полярною матрицею підвищується. Обробка коронним розрядом заснована на високочастотних розрядах, нанесених на електроди та заземлений металевий вал. Ця обробка також може бути використана як етап підготовки для прищеплення поверхні целюлозного волокна гідрофобним неполярним полімерам. Обробка тліючим розрядом підходить для отримання більш рівномірної поверхні. Тліючий розряд характеризується як рівномірний, однорідний і стабільний розряд, який зазвичай генерується в гелії (іноді можна використовувати аргон і азот). Попередньо оброблені лугом волокна мають кілька морфологічних змін під час обробки плазмою, що розжарюється.

Шорсткість поверхні, а також шліфувальна здатність зростають із збільшенням плазмової потужності та часу обробки. Ультразвукова модифікація також ефективна при переміщенні різних речовин та забруднень з поверхонь навіть без використання поверхнево-активних речовин у мийній ванні. Цей ефект можна пояснити акустичною кавітацією, відомою як утворення та руйнування бульбашок, відповідальних за більшість фізичних та хімічних ефектів ультразвуку, що спостерігаються у системах тверде тіло-рідина. Дослідження впливу ультразвукової обробки на природні волокна показало, що ультразвукова обробка може змінити морфологію кристалів та подальші механічні та хімічні властивості волокон. Ультрафіолетове випромінювання є потенційним джерелом енергії, яке може стимулювати фотохімічні реакції в молекулярних структурах природних волокон, змінюючи їх механічні властивості. Ультрафіолетове випромінювання виявилось чистим методом модифікації поверхні природних волокон, економічно ефективним та простим, тому є дуже перспективним для промислового застосування.

Хімічні методи модифікації застосовуються до природного волокна для покращення адгезії матриці до волокна. Деякі хімічні модифікації можуть зменшити поглинання вологи природними волокнами. Більшість хімічних модифікацій природних волокон

включають силанізацію, алкалізацію, обробку малеатним сполучним агентом, ацетилювання, бензойлювання, обробку перманганатом і перекисом, етерифікацію, прищеплену кополімеризацію, обробку ізоціанатами тощо. Єдиний результат усіх хімічних обробок волокон – це видалення забруднень та ОН-груп, видалення нецелюлозних матеріалів, неорганічних речовин та воску, що призводить до отримання вищої шорсткості поверхні волокна. Ці хімічні модифікації складаються з хімічних реакцій між реакційноздатними компонентами природних волокон (наприклад, гідроксильними групами) та хімічним реагентом, який утворює між ними ковалентний зв'язок. Лужна обробка, також відома як мерсеризація, є однією з найдавніших та найбільш часто використовуваних хімічних засобів для обробки природних волокон. Цей спосіб полягає в обробці волокон гідроксидом натрію (NaOH) для переміщення певної кількості лігніну та геміцелюлози з поверхні та повного видалення пектину, воску, олій та інших органічних сполук. Передбачається, що після цього видалення на поверхні буде експонуватися більше молекул целюлози, що покращить адгезію волокон до полімерної матриці завдяки більшій кількості можливих реакцій. Таким чином, обробка впливає на хімічний склад волокон та молекулярну орієнтацію кристалітів целюлози. Шорсткість поверхневої поверхні також збільшується, покращуючи механічні властивості та адгезію.

Дослідження показують, що компоненти на основі волокон, оброблені нижчими концентраціями лугу, мають вищу міцність на розрив та ударну в'язкість. Обробка низькою концентрацією розчину NaOH викликає гідрофобність у природних волокнах. Подальші дослідження показують, що більша концентрація NaOH призводить до руйнування волокна. Крім того, лужне модифікування можна комбінувати з іншими методами модифікації поверхні для отримання синергетичного ефекту. Силани – це дуже перспективні та універсальні сполучні агенти, які можна використовувати при обробці природних волокон для покращення хімічної взаємодії між волокном та полімерною матрицею. Молекула силану повинна мати біфункціональні групи, які можуть відповідно реагувати з двома

фазами, утворюючи тим самим місток між ними. Першим етапом механізму реакції є гідроліз силанового сполучного агента. Алокси-групи використововуваного сполучного агента спочатку гідролізують з утворенням реакційноздатних силанольних груп. Після цього гідролізований розчин силану змішують з природними волокнами. Реакційноздатні силанові групи молекули силану дозволяють силану зв'язуватися з ОН-групами поверхні волокна за допомогою водневих зв'язків. З іншого боку, алкідні групи з'єднують атом кремнію з полімерними функціональними групами, утворюючи силоксановий місток між волокном і полімером. Це явище підвищує сумісність з органічними сполуками та гідрофобну природу поверхні, що призводить до збільшення міцності межі розділу в полімерній матриці.

Крім того, ефективність обробки силану може бути вищою, коли зразки лужно обробляють до обробки силаном. У цьому випадку у молекулі збільшується утворення реактивних центрів, що призводить до більш успішної реакції з силанами. Обидва способи модифікування можуть поєднуватися, покращуючи властивості волокон та покращуючи зв'язок волокно-матриця у композитах. Метод ацетилювання дуже ефективний для модифікації поверхні природних волокон з метою збільшення їх гідрофобності. Зазвичай, модифікування полягає у використанні ангідриду оцтової кислоти та оцтової кислоти для пластифікації целюлозних волокон (метод етерифікації). Етерифікація відбувається в результаті реакції ацетильних груп ($\text{CH}_3\text{CO}-$) з гідроксильними групами ($-\text{OH}$) на волокнах. Ця хімічна модифікація сприяє заміщенню полярних гідроксильних груп, виявлених на клітинній стінці клітковини, менш полярними ацетильними групами. В результаті гідрофільний характер волокна зменшується, що призводить до кращої сумісності з неполярною матрицею. Модифікування ацетилюванням ефективно зменшує поглинання вологи природними волокнами, а також покращує механічні властивості композитів, таких як зсув між поверхнями та міцність на розрив. У деяких випадках для досягнення найкращих результатів ацетилюванню може передувати попередня обробка лугом.

Як і при ацетилюванні, основною метою методу бензолування є також зменшення гідрофобності волокон. По-перше, попередня обробка лугом зазвичай проводиться для активації гідроксильних груп волокна. По-друге, бензолування здійснюється реакцією бензолхлориду з гідроксильними групами целюлози.

Ця реакція призводить до введення в волокна функціональних бензольних груп (C_6H_5CO-), що покращує можливу адгезію до матриці. Процес бензолування покращує взаємодію волокно-полімер, але також підвищує термічну стабільність волокон і міцність композиту. Зовнішня сторона природних волокон модифікована, а міжфазний зв'язок покращується за допомогою діазомодифікування. Хлорид бензендіазонію у волокні утворює шорстке покриття та взаємодію на поверхні волокна, що посилює морфологічні властивості. Крім того, обробка хлоридом бензолдіазонію частково заповнює порожнечі простору волокна та вирівнює нерівні волокна, що забезпечує більш гладку текстуру поверхні. Цей результат також вказує на те, що хімічна реакція утворює стабільну межу взаємодії з клітинними стінками волокна, що пояснює збільшення пружності композитів.

Метод обробки малеїновим в'язучим агентом широко застосовується для зміцнення композитів, що містять природні волокна. Принципова відмінність від інших хімічних обробок полягає в тому, що ангідрид малеїну використовується не тільки для модифікації поверхні волокон, але і для полімерної матриці, щоб досягти кращого міжфазного зв'язку між ними та поліпшити механічні властивості. Одним з найбільш часто використовуваних полімерів є поліпропілен, який у присутності ангідриду малеїну утворює щеплений поліпропілен ангідриду малеїну (MA-g-PP). При такій обробці MA-g-PP може реагувати з гідроксильними групами в аморфній області целюлозної структури, що призводить до утворення між ними гідрогену або ковалентних зв'язків. Малеїновий ангідрид може утворювати вуглець-вуглецевий ковалентний зв'язок з полімерною матрицею, а також поєднуватися з гідроксильними групами волокна, утворюючи ефективний мостик.

Багато інших хімічних сполук також можна використовувати для зменшення кількості гідроксильних груп, а також для поліпшення міжфазної адгезії між волокном і полімером. Перманганат – це сполука, що містить перманганатну групу MnO_4^- . Обробка перманганатом призводить до утворення целюлозного радикала шляхом утворення іонів MnO_3^- . Ці високоактивні іони Mn_3^+ відповідають за ініціювання кополімеризації трансплантата. Більшість обробок перманганатом проводять із застосуванням розчину перманганату калію в ацетоні в різних концентраціях після попередньої лужної обробки. Пероксидні функціональні групи можуть ініціювати вільнорадикальні реакції між матрицею і целюлозним волокном. Бензоїлпероксид $((\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2)$ і дикумілпероксид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2$ – хімічні речовини класу органічних пероксидів, що використовуються в поверхневих модифікаціях природних волокон.

Ізоціанат дуже чутливий до реакції з гідроксильними групами. У цьому методі обробки ізоціанатна функціональна група $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ реагує з гідроксильними групами целюлози та лігніну і утворює міцні ковалентні зв'язки, які, в свою чергу, додаються до матриці.

Стеаринова кислота $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH})$ також використовується для зменшення гідрофільності лігноцелюлозних волокон і, отже, підвищення їх водостійкості. Обробка поверхні природних волокон стеариною кислотою призводить до зміни топографії поверхні. Стеарацію перевіряли на різні типи лігноцелюлозної біомаси, включаючи джут, сизаль, кенаф та цукровий очерет. Модифікації – один з найпоширеніших видів обробки поверхонь. Однак у них є кілька недоліків, таких як: використання великої кількості розчинників та небезпечних хімічних речовин, утворення відходів, забруднення, велике споживання енергії та висока вартість деяких хімікатів та обладнання. Для подолання цієї проблеми можуть бути використані мікроорганізми, такі як гриби, бактерії та ферменти; вони можуть змінювати поверхню природних волокон при меншому споживанні енергії. Існує три типи біологічних методів модифікування: ферментативна, грибкова та бактеріальна обробка. Ферментативна обробка природних волокон є екологічно чистим і

дуже специфічним методом. Процес полягає у використанні ферментів для селективного видалення гідрофільних пектину, лігніну та геміцелюлярних компонентів з волокон, зменшуючи гідрофільність природних целюлозних волокон. Основними ферментами, що використовуються в цьому каталітичному процесі (ферментативний гідроліз), є гідролази та оксидоредуктази. Декілька дослідницьких робіт зазначають, що ферментативна обробка сприяє кращій адгезії матриці та покращенню механічних властивостей композитів. Незважаючи на переваги, вартість використання ферментів залишається найважливішою проблемою та ймовірною причиною обмеженого їх використання.

Модифікування грибками природних волокон також є екологічно чистою та ефективною альтернативою хімічним методам. Застосовується для видалення нецелюлозних компонентів (таких як віск, лігнін або пектин) з поверхні волокон під дією певних ферментів. Гриб білої гнилі *Schizophyllum commune* продукує позаклітинні оксидази – ферменти, які реагують з компонентами лігніну (лігнінпероксидаза). Ці ензими відповідають за видалення лігніну з поверхні природного волокна, збільшуючи його шорсткість. Одночасно гриби здатні утворювати гіфи, які створюють тонкі отвори на поверхні волокон, забезпечуючи шорсткість поверхні волокон, і в результаті збільшують міжфазну адгезію до матриці. Переробка грибами є недорогим методом і відноситься до екообробок, яка повинна перетворити композитну промисловість із традиційних синтетичних матеріалів на екологічно чисті продукти.

Попередньо наведені методи враховують обробку природних волокон шляхом видалення речовини з їх поверхні. Покриття поверхні бактеріальною целюлозою є останньою технікою модифікації, яка передбачає додавання нового матеріалу до поверхні природних волокон, а не його видалення. Целюлоза може синтезуватися за розміром за допомогою різних типів бактеріальних родів, таких як *Glu-conacetobacter* (*Acetobacter*), *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Salmonella*, *Esche-richia* і *Sarcina*. Коли бактерії цього типу додають у відповідне середовище в

присутності природних волокон, вони виробляють бактеріальну целюлозу, яка переважно зберігається на місці природних волокон. Метою покриття природних волокон бактеріальною целюлозою є покращення міжфазної адгезії між волокном і полімером, а також створення ієрархічних нанокомпозитів, зміцнених зеленим волокном із покращеними властивостями та значно вищою міцністю.

1.4. Застосування крохмалю в якості матриці для біокомпозитів

Вибір крохмалю в якості основи для створення композиційних полімерних матеріалів зумовлений низкою причин:

- доступністю і практично невичерпною сировинною базою;
- наявністю таких корисних властивостей, які відсутні у синтетичних полімерів (підвищена гідрофільність, стійкість до дії органічних розчинників, простота біохімічного розкладу, велика поглинальна здатність по відношенню до деяких реагентів);
- можливістю синтезу похідних крохмалю.

Крохмаль – полісахарид, що накопичується в процесі життєдіяльності рослин в їх бульбах, насінні, стеблах і листках. У промислових масштабах його отримують з картоплі, кукурудзи, пшениці, рису. Безбарвна аморфна речовина, не розчиняється у холодній воді, діетиловому ефірі, етанолі; в гарячій воді утворює клейстер. Температура руйнування від 180 до 210 °С. У зернах крохмалю містяться 98...99,5% полісахаридів і 0,5...2% неуглеводних компонентів (таких як ліпіди, білки, зольні елементи). Крохмаль є сумішшю лінійного (амілози) і розгалуженого (амілопектину) полісахаридів (рис. 1.6).

Амілоза побудована із залишків α -D-глюкопіраноз з 1,4-глікозидними зв'язками. Залежно від виду рослини молекулярна маса амілози змінюється від 150 тис. (рисовий, кукурудзяний крохмаль) до 500 тис. (картопляний крохмаль). Молекули амілопектину сильно розгалужені і складаються з фрагментів амілози (близько 20 моносахаридних залишків), пов'язаних між собою α -1,6-

зв'язками. Молекулярна маса не перевищує 120. У структурі амілопектину розрізняють центральний ланцюг з кількістю ланок більше 60, що несе залишок глюкози з вільною відновлювальною групою (альдегідною), та короткі ланцюги з 15...20 залишків (S-ланцюга), розташовані на периферії молекули і всередині неї, і довгі (близько 45 ланок) L-ланцюга. За будовою амілопектин близький до глікогену (основному запасному полісахариду грибів і тварин). У воді амілопектин, так само як амілоза, утворює міцелярні розчини.

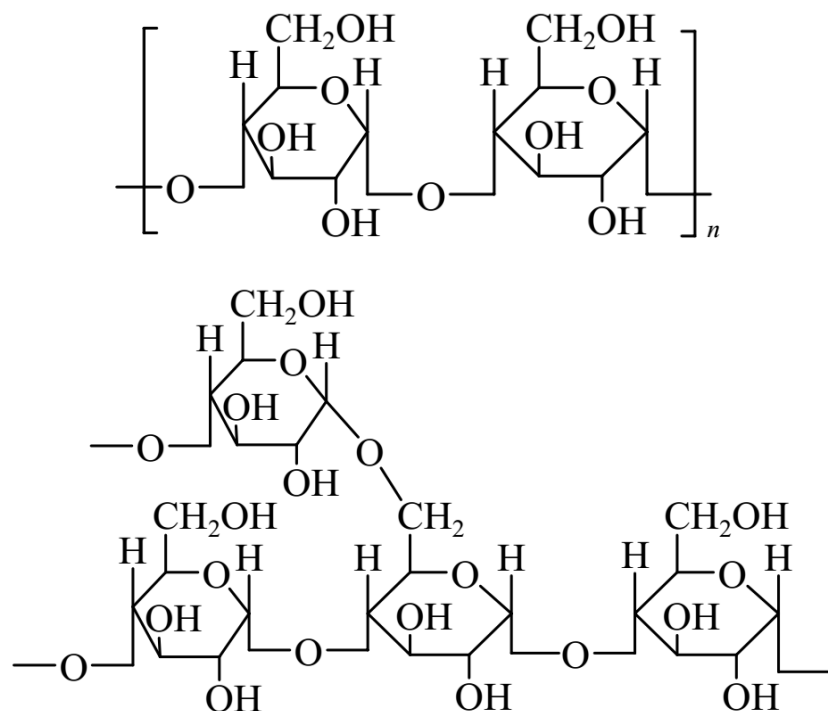


Рис. 1.6. Будова ланки макромолекули крохмалю

Співвідношення амілози і амілопектину в крохмалі залежить від виду рослини і стадії його розвитку. В середньому крохмаль містить 15...25% амілози і 75...86% амілопектину; в результаті селекції виділені сорти рослин, крохмаль яких збагачений одним з полісахаридів.

У звичайних умовах крохмаль утворює по гідроксильних групах прості або складні ефіри і окислюється солями йодної кислоти. Дія деяких реагентів (формальдегіду, фосфорної кислоти і епіхлоргідріна) призводить до утворення похідних крохмалю, що містять поперечні зшивання. З йодом і полярними органічними речовинами крохмаль

утворює включення (клатрати). Такі сполуки з йодом забарвлені в характерні кольори: синій для амілози і червоний для амілопектину. Молекули амілози в цих комплексах утворюють навколо молекули йоду спіраль, кожен виток якої містить 6 залишків глюкози.

Крохмаль – унікальний вуглеводень. Короткі відгалуження ланцюгів амілопектину утворюють спіральні структури, які можуть кристалізуватися. Гранули крохмалю виявляють гідрофільні властивості, формують міцні асоціати завдяки прояву водневих зв'язків між гідроксильними групами на поверхні гранул. Для додання термопластичності матеріалу кристалічна структура повинна бути зруйнована шляхом впливу тиску, тепла, механічних факторів, введення пластифікаторів (води, гліцерину, поліолів).

Хімічно модифікований крохмаль являє собою крохмаль з заміщеними гідрофільними групами на ефірні групи найрізноманітнішого складу. Хімічна модифікація крохмалю призводить до зміни гідрофільних, реологічних, фізичних і хімічних властивостей. Поперечне зшивання за рахунок взаємодії гідроксильних груп також відноситься до реакції хімічної модифікації крохмалю, яка запобігає сильному набуханню гранул крохмалю при желатинізації.

Хімічно модифікований крохмаль можна використовувати для виготовлення різних виробів. На ринку пропонуються сополімери крохмалю, композити на основі крохмалю в якості термопластичних матеріалів.

При нагріванні крохмалю вище температури склування і плавлення в присутності пластифікаторів ендотермічні переходи замінюються екзотермічними. При введенні кремнезему дані системи утворюють нанокompозити. Вміст води в такому «термопластичному крохмалі» має бути менше 10%.

Крохмаль піддається деструкції в композитах з синтетичними полімерами (поліетиленом, полівініловим спиртом). Вміст крохмалю разом з пластифікатором в таких системах може бути близько 40 %. Структура композиту складається з трьох фаз: крохмаль, синтетичний полімер, зона «проникнення», що характеризується сильною

взаємодією між двома попередніми фазами. Виявляються хороші для пакувальних цілей фізико-механічні властивості, однак залишається спірним питання біорозкладу даних матеріалів.

Композити, що містять крохмаль і полівініловий спирт, можуть утворювати різні морфологічні структури (залежно від ступеня гідрофільності синтетичного сополімеру) і проявляти властивості, що залежать від умов виробництва, виду крохмалю і складу сополімера.

Застосовуються в основному композити крохмалю і аліфатичних поліефірів. Відомо, що аліфатичні поліефіри (полілактид і його сополімери) з низькою температурою плавлення дуже важкі для переробки традиційними способами.

В системи вводять комплексоутворюючі агенти (сукцинати, епоксиди, шаруваті органосилікати), що призводять до утворення двох видів надмолекулярних структур: капельновидної і шаруватої. Наявність двох структур і великої кількості похідних даної системи пояснює широкий спектр механічних, хімічних, реологічних властивостей матеріалів, що володіють на цій основі різними термінами біорозкладу.

Таким чином, використовуючи матеріали на основі крохмалю, можна, наприклад, запропонувати оригінальні рішення для упаковки харчової продукції з технологічної та екологічної точки зору.

При термічній обробці сухого крохмалю (300 °C), γ -опроміненні, кислотному або ферментативному гідролізі отримують продукти його часткового розщеплення – різні декстрини. Відомі численні ферменти, що каталізують гідроліз крохмалю (амілази). Вибірчий гідроліз α -1,6-глікозидних зв'язків в крохмалі може бути здійснений під дією ізоамілази і пуллуланаза. При дії деяких бактерій крохмаль перетворюється в циклічні олігосахариди – циклоамілози (циклодекстрини). Кількісно крохмаль і його компоненти визначають гравіметричним способом (осадження йодом), амперометричним і потенціометричним титруванням, спектрофотометричним способом (комплекси з йодом), а також за допомогою кислотного і ферментативного гідролізу. В останніх випадках утворену глюкозу визначають хімічними або ферментативними методами.

Біосинтез крохмалю в рослинах здійснюється глюкозил-трансферазу, що переносять залишки глюкози від молекул нуклеозиддифосфатглюкози на зростаючі ланцюга з утворенням α -1,4-зв'язків, і ферментом, перебудовувати лінійні ланцюга в розгалужені. Крохмаль, що накопичується в листках, швидко перетворюється в сахарозу, яка переходить з листя в насіння, бульби і цибулини, де сахароза знову перетворюється в крохмаль, що відкладається на тривале зберігання. Розщеплення крохмалю в рослинах здійснюється під дією фосфорилази (фосфороліз крохмалю) і гідролітичних ферментів.

У промисловому масштабі крохмаль отримують головним чином з картоплі та кукурудзи, в меншій мірі – з рису, пшениці, батату, сагової пальми, сорго та інших рослин. З подрібненої сировини після вимивання крохмалю водою, відділення відходів і осадження крохмалю з промивної рідини (крохмального молока) на центрифугі отримують сирий крохмаль з вологістю до 36 %; після очищення від білків, ліпідів і інших речовин його зневоднюють і сушать до вологості 20 % (чистий крохмаль).

Крохмаль застосовують в харчовій промисловості як загущувач і желеутворюючий засіб; в біотехнології – для виробництва патоки, різних декстринів (мальтіна, циклоамілози) і глюкози; в бродильній промисловості – в якості сировини для виробництва етилового і бутилового спиртів, ацетону, глюконової, лимонної і молочної кислот, гліцерину. Крохмаль застосовують також як клеї, в мікробіологічних середовищах при виробництві ферментів, антибіотиків, вітамінів та інших біопрепаратів; використовують для шліхтування тканин і паперу; виготовлення амілозних полімерних плівок, які легко піддаються біодеградації. Застосовують також модифікований крохмаль, який отримують відповідною технологічною або хімічною обробкою чистого крохмалю. Так, частково гідролізований, окислений гіпохлоритом, зшитий фосфорною кислотою і швидконабухаючий крохмаль використовують в харчовій і фармацевтичній промисловості; ацетильований – при виробництві плівок і волокон;

гідроксиетильований – в текстильній і паперовій промисловості; алкілутворюючий крохмаль – в якості клеїв і пластифікаторів. Обсяг світового виробництва крохмалю становить близько 20 млн. т/рік.

Водорозкладна крохмальна плівка руйнується бактеріями. До складу композиції з суміші крохмалю і пектину вводять пластифікатори: гліцерин або поліоксиетиленгліколь. Зі збільшенням вмісту крохмалю крихкість плівки збільшується.

З композиції, що містить поряд з крохмалем амілозу і незначну кількість слабких кислот, екструзією отримують листи, з яких формуванням з роздуванням виготовляються вироби для упаковки.

Переробку композицій, що містять суміш високоамілозного і звичайного крохмалю, пластифікованих гліцерином, сечовиною і поліетиленгліколем з молекулярною масою більше 3000, здійснюють на двохшнековому екструдері. Потім з гранул екструдують плівку у вигляді рукава зі ступенем роздування 3,0, усадкою 14 % і міцністю 10 МПа. Отримані біорозкладні плівки використовують в сільському господарстві і для упаковки.

З метою зниження собівартості біорозкладних матеріалів побутового призначення (упаковка, плівка для мульчування в агротехніці, пакети для сміття) рекомендується використовувати неочищений крохмаль, змішаний з полівініловим спиртом, тальком і іншими речовинами.

Спінені листи, одноразовий посуд отримують з композиції, що містить гранульований крохмаль і водний розчин полівінілового спирту. Кращі показники міцності, гнучкості і водостійкості отримують на композиціях, що містять 10...30% полівінілового спирту. Вивчення поведінки композиції в ґрунті показало, що суміш швидко розкладається за один тиждень.

Незважаючи на те, що сам крохмаль біорозкладаний, все ж для прискорення біодеградації і отримання виробів із заданими властивостями в композицію поряд з крохмалем вводять і полімери на основі поліефіру. Наприклад, спінені вироби для упаковки пропонується отримувати на основі двох компонентів: крохмалю і поліефіру гідроксикарбонових кислот. Плівка, отримана з суміші

крохмалю і полілактиду, розкладається в компості при 40° С протягом семи діб.

Водостійкі композиції без погіршення біорозкладу отримують з суміші ефірів крохмалю і поліоксіалкіленгліколю, в якій частину поліетиленгліколю замінюють поліоксібутиратом з молекулярною масою 1000...10 000. Біорозкладні підгузники, гігієнічні подушечки, які добре вбирають рідину, виготовляють на основі гідрофільної композиції, що містить крохмаль, просочений сополімером етилену з вініловим спиртом і аліфатичним поліефіром. Плівка на основі такого матеріалу має високу міцність, зберігає властивості за температури 50 °С протягом 3 місяців. Така плівка використовується в сільському господарстві для мульчування і при упаковки харчових продуктів.

В зв'язку із проведенням науково-пошукових робіт зі створення композицій та застосування крохмаловмісних біорозкладних пластики в побуті, окремі фірми перейшли до практичного використання таких матеріалів.

На основі крохмалю фірма Biotec GmbH виробляє пластичні маси, придатні до компостування, для різних областей застосування:

- литтєвий біопласт у вигляді гранул для лиття виробів разового призначення;
- піноматеріали для упаковки харчових продуктів;
- гранули для отримання плівок, придатних до компостування.

Висока екологічність і здатність розкладатися в компості при 30° С протягом 2 місяців з утворенням сприятливих для рослин продуктів розпаду робить перспективним застосування таких матеріалів в побуті.

В рамках програми з охорони навколишнього середовища чеська фірма Fatra спільно з виробниками крохмалю та Інститутом полімерів розробила пакувальну плівку марки Eco-fol на основі крохмалю з поліолефіном. Використання недорогих компонентів дозволило отримати готову плівку за ціною близько 3,4 євро за 1 кг). Така плівка в умовах компостування розкладається за 3-4 місяці.

1.5. Апрети та антипірени

Апрети – речовини, що мають функціональні групи двох типів: одні з певною спорідненістю до поверхні наповнювача, інші – до полімеру. Аpret наносять на поверхню наповнювача, його можуть також вводити в полімерну матрицю. Іноді проводять одночасно аpretування наповнювача і введення аpretу в полімерне в'язуче.

Аpretування покращує умови змочування поверхні наповнювача полімером, що підвищує адгезію. Крім того, вона зростає за рахунок хімічної взаємодії в системі матриця-аpret-наповнювач. Аpretування також знижує рівень залишкових напружень у композиті.

Підвищення механічних властивостей композиту можна досягнути в результаті зміни умов релаксації залишкових напружень в граничному шарі. Чим нижче такі залишкові напруження, що є наслідком адсорбційної взаємодії на межі розподілу фаз, тим вища адгезійна міцність. Перспективним є використання двокомпонентних в'язучих, що характеризуються різною адгезією до поверхні наповнювача.

В результаті термодинамічної несумісності в'язучих буде відбуватися переважно адсорбція одного з них на поверхні наповнювача і утворення демпфуючого перехідного шару. Особливо перспективним є використання як в'язучих взаємопроникаючих полімерних сіток, що дозволяють майже повністю виключити виникнення залишкових напружень.

Антипірени – це добавки, що підвищують стійкість до горіння матеріалів, перешкоджають його займанню і стримують процес поширення полум'я. Крім цього, антипірени не повинні погіршувати властивості матеріалів – твердість, міцність та теплостійкість. Також під час обробки матеріалів антипіренами повинна забезпечуватись атмосферна стійкість і дуже низька токсичність, а також антипірени не повинні взаємодіяти з іншими компонентами. Найбільш доцільно вводити антипірени в композиційні матеріали під час виготовлення або перед їх переробкою. Також їх можна використовувати у вигляді

покриття. Антипіренами служать переважно галогеновмісні сполуки, похідні фосфору, ізоціанати, сполуки сурми, а також їх комбінації.

Основні системи, сповільнювачі горіння, складаються з галогеновмісних сполук, сполук фосфору, азоту, ряду неорганічних сполук.

Неорганічні антипірени: гідроксид алюмінію, гідроксид магнію, поліфосфат амонію, червоний фосфор та інші становлять приблизно 50 % від всього світового виробництва сповільнювачів горіння. Галогеновмісні (хлоро- і бромовмісні) антипірени – близько 25 % світового виробництва антипіренів. Фосфорорганічні антипірени, в основному похідні ефірів, – приблизно 20 % світового виробництва, фосфорорганічні антипірени можуть включати також атоми бромов або хлору.

Антипірени попереджують або пригнічують процеси горіння шляхом хімічного або фізичного впливу в газовій або конденсованій фазі.

Традиційні антипірени, такі як галоген-, фосфороорганічні або добавки, які в своєму складі мають важкі метали, мають ряд негативних властивостей. Проблеми навколишнього світу і здоров'я людини, які виникають при їх використанні, ведуть до пошуку нових екологічно безпечних антипіренів для біокомпозитів.

Серед нових напрямків в сповільненні горіння можна відмітити наступні: інтумісцентні (спучувальні) системи, полімерні нанокомпозити, передкерамічні добавки, легкоплавке скло, різні типи коксоутворювачів, а також нові типи екоантипіренів на основі відновлюючої природної сировини: лігніну, крохмалю тощо.

Залежно від хімічного складу, антипірени можуть пригнічувати процеси, супроводжуючи горіння в твердій, рідкій або газоподібній фазі. Вони можуть впливати на окремі стадії високотемпературного піролізу, займання та поширення вогню.

Виробники біокомпозитів інтенсивно розробляють нові екологічно безпечні системи зниження горючості матеріалів. Так, основний акцент сьогодні спирається на фосфоровмісні антипірени. Вони широко використовуються в різних класах матеріалів. Однак

фосфоровмісні антипірени також можна віднести до потенційно небезпечних для навколишнього середовища і життєздатності людини.

Абсолютно безпечними сьогодні вважають деякі неорганічні гідроксиди. Так, гідроксиду магнію і алюмінію широко застосовуються в якості антипіренів для біокомпозитів. Але ці безгалоگенові добавки мають недоліки, такі як незадовільні фізико-механічні характеристики, низькі температури деформації при нагріванні і технічні проблеми, що виникають в процесі переробки в розплаві.

До екологічно безпечних антипіренів відносяться: полімерні нанокомпозити на основі шаруватих силікатів і вуглецевих нанотрубок, легкоплавке скло, інтумісцентні системи і еко-антипірени на основі поновлюваної природної сировини (лігніну) і природних полісахаридів (крохмалю).

Явище інтумісценції на поверхні в процесі горіння відбувається під дією одночасного спінювання і карбонізації палаючого матеріалу. Інтумісцентні добавки прийнято вважати екологічно безпечними антипіренами через відсутність в навколишньому середовищі високотоксичних продуктів займання. Починаючи з 1938 року, коли інтумісцентні покриття (матеріали) були вперше запатентовані, механізм вогнезахисту за допомогою формування піни між полум'ям і поверхнею біокомпозитного матеріалу пояснювався ізолюючою бар'єрною дією піни.

Хоча інтумісцентні покриття здатні надати біокомпозитам хорошу вогнестійкість, вони мають кілька недоліків, такі як розчинність в воді, проблеми нанесення покриття стандартними методами і порівняно високу вартість.

Фосфатні антипірени були досліджені і запропоновані як інтумісцентні вогнезахисні системи. Детальне вивчення композиції, що складається з поліфосфатів амонію і пентаеритриту показало, що спучування досягалося в умовах горіння. Ряд нових інтумісцентних матеріалів з відповідною термічною стійкістю на основі поліфосфату амонію був розроблений для додання підвищеної вогнестійкості різним біокомпозитним матеріалам.

Зокрема, поліфосфат амонію використовується в складі інтумісцентного вогнезахисного покриття для жорстких спінених поліуретанів. Найбільш поширеним, що містить органічний азот, який застосовується до антипірену, є меламін і його похідні, які додаються в інтумісцентні лаки і фарби. Цей шар, армований вуглецевим коксом, створює захисний дифузний бар'єр, який знижує проникність газоподібних продуктів піролізу в зону горіння і, таким чином, його сповільнює.

Результати дослідження характеристик тепловиділення при горінні деревини з покриттями на основі окислених крохмальних реагентів також підтверджують високу ефективність їх вогнезахисної дії.

Механізм вогнезахисту окислених крохмальних реагентів з утворенням на поверхні деревини коксового шару з високою теплоізоляційною здатністю, пов'язаний зі зміною термохімічних властивостей матеріалу. Водні розчини окисленого лігніну також проявляють себе ефективними антипіренами для деревини і целюлозно-паперових виробів. Дані антипірени є екологічно безпечними, не утворюють токсичних продуктів, виходять з відновлюваної сировини і представляють собою новий клас екоматеріалів.

Виробники біокомпозитів інтенсивно розробляють нові екологічно безпечні підходи в напрямку зниження здатності до горіння матеріалів. Фосфоровмісні антипірени 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.

Широко використовують як екологічно безпечні антипірени полімерні наноккомпозити на основі шаруватих силікатів і вуглецевих нанотрубок, легкоплавке скло, інтумісцентні системи і еко-антипірени

на основі відновної природної сировини (лігніну) і природних полісахаридів (крохмалю).

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 теплозахисний 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 термохімічних властивостей матеріалу. Водні розчини окисленого лігніну також проявляють себе в якості ефективних антипіренів для деревини і целюлозно-паперових виробів. Дані антипірени є екологічно безпечними, не утворюють токсичних продуктів, належать до відновлюваної сировини і представляють собою новий клас екоматеріалів.

Використання продуктів переробки лігніну в якості антипіренів також є надзвичайно важливим технічним рішенням проблеми утилізації гігантських запасів відходів целюлозно-паперової промисловості. Водні розчини окислених крохмальних реагентів і окисленого лігніну володіють значно вищою вогнестійкістю порівняно з чистою водою. На сьогоднішній день деревина залишається одним з найбільш широкоживаних будівельних матеріалів внаслідок її відносно високої міцності, малої теплопровідності і щільності, а також простоти механічної обробки.

1.6. Технологічні методи виготовлення біокомпозитів

Методи виготовлення біокомпозитів в значній мірі засновані на існуючих технологіях обробки пластмас або композитних матеріалів, таких як пресування, ручне укладання, намотування ниток, пултрузія,

екструзія, лиття під тиском, формування під тиском, лиття з перенесенням смоли і складання листового формування. Більшість сучасних біокомпозитних матеріалів на основі термопластичних полімерів, таких як поліпропілен і поліетилен переробляються компаундуванням і екструзією.

Під час компаундування термопластичний полімер піддається нагріву або від зовнішнього джерела тепла, або в результаті механічного різання в екструдері. У цьому стані деревне волокно, зазвичай у вигляді борошна, можна додавати разом з іншими добавками аби поліпшити характеристики отриманого матеріалу. Як тільки компоненти будуть ретельно перемішані, компаунд може бути екструдований безпосередньо в кінцевий продукт, або гранульований і упакований як попередник для подальшої екструзії або лиття під тиском. Одним з недоліків компаундування і екструзії є те, що лише відносно короткі волокна можна використовувати в даному методі, якщо волокна довші, то повинні бути включені, альтернативні методи формування.

В автомобільній промисловості часто використовуються довші волокна льону, кенафу та бавовни, які зазвичай змішуються з волокнами термопластичного полімера, який використовується в якості армування для формування нетканого «флісу», який згодом нагрівається, пресується, для того, щоб розплавити термопластичне волокно, тим самим утворивши композит. Перевага такого підходу є те, що можна використовувати довші волокна, які мають найкращий потенціал армування.

Хоча промислове виробництво біокомпозитів з термореактивною полімерною матрицею є значно меншим, проте інтерес до цієї сфери залишається високим. Технології виробництва в цілому відображають ті, що використовуються в «традиційній» композитній промисловості, яка включає такі методи як «відкриті форми» (ручне укладання і розпорошення) і «закриті форми» (формування з перенесенням смоли, вакуумна інфузія і компресійне формування).

Поточний бар'єр для застосування більшості сучасних термореактивних біополімерів пов'язано з необхідністю високих

температур тверднення. В багатьох випадках, коли температури перевищують 150 °С, що обмежує доступність інструментів і можливість обробки. Крім того, більшість натуральних волокон не витримують температури обробки вище 175 °С протягом тривалого часу, що обмежує їх можливість використання з деякими термореактивними полімерами, які тверднуть при високих температурах. Цей маршрут виробництва в даний час обмежений браком відповідних на ринку термореактивних матеріалів на основі відновлюваних джерел енергії.

Методи виготовлення композитів:

1. Намотування нитки – це процес, при якому безперервне волокно (або попередньо змочене смолою, або покрите під час намотування) витягується з великої котушки і намотаної на обертову оправку після того, як нарощується достатня кількість шарів, форму намотки вигинають, а оправку видаляють.

Частини, які найчастіше виготовляють за цим методом, – це циліндричні труби, приводні вали, переносні ємності для води з повітряними плотами, сферичні резервуари під тиском та щогли для яхт.

2. Методи укладання. Шари тканини (prepreg) будуються на формі в односпрямованій або багатоосьовій формі. Потім вони піддаються консолідній силі і вилікуються. Процес може виконуватися як вручну, так і за допомогою автоматизованого укладання, що значно скорочує час виготовлення. Таким чином можна зарахувати складні форми.

3.. У методі смоляного перенесення сухе армуюче волокно утримується в закритій формі, а потім смола прокачується через форму під високим тиском. Це більш трудомісткий процес, оскільки він вимагає трудомісткої підготовки та укладання, але він має багато переваг, оскільки за допомогою цього методу закривається форма, зменшуються шкідливі викиди і можна створити ламінат без пустот і складні деталі.

4. При вакуумному склеюванні композит (зазвичай великі сендвіч-структури) спочатку поміщають на форму, потім зверху розміщують вакуумний відсік, повітря видаляється з вакууму, що змушує мішок

опускатися на поверхню під тиском 1 бар. Потім весь вузол поміщається в піч для затвердіння смоли, і матеріал виготовляється за відносно короткий час. Цей метод використовується в поєднанні з методами намотування нитки або укладання.

5. Автоклавне склеювання. Автоклав – це посудина під тиском, яка контролює точну температуру тиску та умови вакууму. Технологія дуже схожа на технологію вакуумного склеювання, за винятком того, що поверхня замінюється автоклавом. Це означає, що стан віджимання можна точно контролювати, щоб отримати високоякісні композити для певної мети. Цей процес займає набагато більше часу, ніж інші, і є відносно дорогим.

Методи виготовлення зелених композитних плит. Загалом, існують різні методи, за допомогою яких можна виробляти зелену композитну ДСП. У цій главі в основному представлені різні методи виготовлення ДСП з прикладами кількох натуральних композитних плит.

1. Тришарова ДСП. Цей вид виробництва відомий в основному виробництвом тришарових ДСП. Зовсім недавно також розвинулися ДСП з градуйованою щільністю. Він містить частинки, які поступово стають меншими, коли вони наближаються до поверхні, таке виробництво також може бути виготовлено за допомогою цього процесу.

ДСП виготовляється шляхом змішування частинок деревини або пластівців разом зі смолою та формування суміші в лист. Сировина, яка буде використана для частинок, подається в дисковий подрібнювач між чотирма та шістнадцятьма радіально розташованими лезами. Частинки спочатку висушують, після чого відсіюють будь-які частинки великого чи низького розміру.

Смола у рідкій формі потім розпилюється через форсунки на частинки. Існує кілька типів смол, які зазвичай використовуються. Сечовиноформальдегідна смола – найдешевша і проста у використанні. Використовується для неводостійких плит. Меламінформальдегідна смола значно дорожча. Фенолформальдегід також досить дорогий. Він темного кольору і дуже міцний. Ці смоли

іноді змішують з іншими добавками перед нанесенням на частинки, щоб зробити кінцевий продукт водонепроникним, вогнетривким, захищеним від комах тощо. Після того, як смола була змішана з частинками, рідка суміш перетворюється на лист.

Вагове пристрій відмічає вагу пластівців і розподіляє їх на місце за допомогою обертових граблів. У ДСП з градуванням щільності пластівці поширюються повітряним струменем, який викидає більш дрібні частинки, ніж грубі. Два таких струменя дозволяють частинкам накопичуватися від дрібних до грубих і назад до дрібних. Сформовані листи потім піддають холодному пресуванню, щоб зменшити їх товщину і полегшити транспортування. Пізніше вони знову стискаються під тиском від двох до трьох мегапаскалей і температурою від 140°C до 220°C. Цей процес схоплює і застигає клей. Усі аспекти цього процесу необхідно ретельно контролювати, щоб забезпечити правильний розмір, щільність та консистенцію дошки. Потім дошки охолоджують, обрізають і шліфують.

2. Бамбукова композитна дошка. Цей метод прийнято для виготовлення ДСП з бамбуковим волокном. Ця техніка є найбільш придатною для обробки таких твердих волокон. Волокно, піддане паровому вибуху, перемішують за допомогою змішувача для домашнього використання, а флокулянтне волокно разом зі смолою PLA (дисперсійного типу) змішують і сушать при температурі 70 C протягом приблизно 15 годин. І, нарешті, проводиться гідравлічне пресування при температурі 180 C протягом 10 хвилин. Нижче наведено схему процесу : Подібний процес виконується з різними волокнами, такими як бананове волокно, багасса тощо. Але залежно від використовуваного волокна час висихання та пресування буде відрізнятися.

1.7. Переробка і біодеградабельність

На теперешній час дослідники прагнуть створювати біодеградабельні матеріали, які здатні до руйнування в природному середовищі. Це пов'язано з підвищенням вимог до екологічної

безпеки, особливо викиду парникових газів (насамперед діоксиду вуглецю). Дані вимоги спрямовані зменшити зміни клімату, що викликані життєдіяльністю людини. Найбільш актуальною дана проблема є для полімерів.

Біодеградабельність полімерних пакувальних матеріалів визначається в результаті випробувань на аеробне та анаеробне біоруйнування. При аеробному руйнуванні тривалість випробування повинна складати не більше 6 місяців. При цьому ступінь біоруйнування становить не менше 90 % максимального руйнування стандартної речовини. Анаеробне руйнування повинно тривати не більше 6 місяців, а ступінь біоруйнування має бути не менше 50 % від сухої маси матеріалу. У загальному стані полімери здатні розкладатися в аеробних або анаеробних умовах на хімічні сполуки: оксид вуглецю, метан, воду, біомасу і неорганічні сполуки.

За останні кілька років попит на вироби з пластмаси збільшився. Використання пакетів, тари, пакувального матеріалу небезпечно для навколишнього середовища. Понад 100 років необхідно для розкладання пластику в природі та під час цього процесу порушується газообмін в ґрунті та воді, виділяються токсичні речовини.

Дослідженнями встановлено, що розкладання пластику небезпечно тим, що контактуючи з ним в середовище (повітря, вода, ґрунт) виділяються хімічні реагенти, що негативно впливають на організм людини та тварин. Шкідливість зазначених матеріалів в першу чергу залежить від наявності мономерів (стирол, фенол, формальдегід, хлоропрен, уретан, тощо). Токсичними можуть бути також допоміжні компоненти, що використовуються при виробництві полімерних матеріалів. Крім цього, потрапляючи в їжу тварин, шматочки полімерних відходів (наприклад, пакета) можуть стати причиною їх загибелі.

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 біорозкладні матеріали, точніше біорозкладні пластики.

Протягом короткого проміжку часу (до 6 місяців) після наявності біорозкладного пакування в компостних умовах, воно природним чином «поїдається» мікроорганізмами, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу. Немає стандартного визначення біодеградації. Під біодеградацією, зазвичай розуміють процес розкладання полімерів під дією ферментів і/або хімічне розкладання полімерів, яке відбувається завдяки впливу живих організмів, таких як бактерії та гриби. Біорозкладні полімери складаються в основному з полімерів, які показують високий ступінь розкладання мікроорганізмами. В результаті розкладання біопакування залишається лише гумус (перегній), вода і вуглекислий газ. Таким чином, використовуючи біополімери, тобто 100 % біорозкладний (біодеградує) матеріал, можна не тільки отримати екологічне пакування, а й направити утворених залишків під час розкладу (гумус) на потреби сільського господарства.

Біорозкладність сполук є пріоритетним напрямом, який виключає велике число проблем «пластмасового сміття», що виникають при використанні виробів з пластмас. Літературні джерела показують, що активний розвиток ведеться в напрямку виробництва полімерів на основі оксикарбонатних кислот. Пильне вивчення цього класу сполук відбулося в 1925 році, де було встановлено, що полігідроксимаєляна кислота є живильною речовиною і середовищем для зберігання різних видів мікроорганізмів. Під їх впливом полімер на основі гідроксимаєляної кислоти розкладається на CO_2 і H_2O . Поліефіри на основі інших гідроксикарбонових кислот – гліколевої, молочної, валеріанової або капронової поведуться аналогічно.

До числа основних застосувань біополімерів відносять вироби для пакування харчових продуктів: плівки, контейнери, пакети тощо. Біорозкладні полімери останні 8 років широко використовуються в медицині, оскільки вони гідролізуються в організмі за допомогою різних ферментів. Біорозкладні полімери діляться на чотири групи:

- полімери, виділені з біомаси, і природні полімери: крохмаль, целюлоза, білки;

- полімери, що вироблені мікроорганізмами в ході своєї життєдіяльності (полімолочна і подібні кислоти);

- полімери, що штучно синтезовані з природних мономерів (полілактид);

- традиційні синтетичні пластики з введеними в них біодобавками.

Переваги біополімерів:

- простота обробки полімерів, можливість обробки на стандартному обладнанні;

- пропускання кисню і водяної пари зведено до мінімуму (оптимально для використання в області харчового пакування);

- відсутність проблем з утилізацією відходів, оскільки відбувається повна розчинність за спеціально створених умов або природних;

- відсутність використання нафтохімічної сировини.

Недоліки біополімерів:

- обмеження для великотоннажного виробництва;

- висока ціна (поки в середньому 2...5 євро за кілограм).

Слід зазначити, що економічна вартість визначається не лише вартістю продукту, а також і витратами по утилізації та використанню.

Перспективний напрямок для України – виробництво біопакувальних полімерів. Ринок пластикового пакування стабільно збільшується в натуральних показниках на 10...20% щорічно, завдяки зростанню харчової промисловості, роздрібної торгівлі, а також змінами в структурі попиту на пакування: висуваються нові вимоги по екологічності, економічності, оригінальності, з'являється попит з боку виробників товарів, які раніше не упаковували продукцію.

Сучасне суспільство не зможе собі уявити життя без поліетиленових пакетів і пластикового пакування. Щодня жителі міста заходять в магазини, і все, що вони купують, упаковано в пластик – в плівку, пакети, мішки, коробки, пляшки, блістери. Після використання продукту весь пакувальний матеріал в 99% випадків відправляється на утилізацію – в сміттеві баки та на звалища, а також в наші двори, ями, кущі, водойми. Пластикове сміття, потрапляючи на звалище,

залишається незмінним десятиліттями. Адже пластик не гниє і не розкладається протягом 50 років і більше.

На зміну традиційним пластикам у виробництві пакування поступово приходять біорозкладні полімери. Біорозкладні, біополімери – матеріали з регульованим терміном експлуатації, мимовільно руйнуються в результаті природних мікробіологічних і хімічних процесів. На відміну від більшості пластмас, біорозкладні полімери можуть розщеплюватися в умовах навколишнього середовища за допомогою мікроорганізмів – бактерій або грибків. У багатьох випадках продуктами розпаду є вуглекислий газ і вода.

З метою створення широкого спектру біополімерних матеріалів за кордоном відбувається об'єднання зусиль в таких організаціях, як Міжнародна асоціація біополімерів (IBAW) та Інститут оксидеградабельних пластмас (OPI). Зростає число фірм, які виробляють біорозкладні полімери та оксидо добавки для звичайних полімерних матеріалів. Розробляються десятки міжнародних стандартів на випробування біополімерних матеріалів (ASTM, DIN, ISO, JIS.).

На заході періодично проводяться міжнародні конференції по біополімерах, регулярно випускається науковий журнал "Bioplastics". Так, на IX міжнародній конференції "біопластика-2007" були повідомлені практичні результати по промислому виробництву поліалканоатів на основі мікроорганізмів, що використовують в якості субстрату глюкози і пропіонату.

Особливо інтенсивно роботи в цьому напрямку ведуться в США, ЄС, Китаї, Японії і Бразилії. Виробничі потужності окремих підприємств складають до 190 тис. т на рік. У таблиці 1.7 представлені основні світові виробники біодеградабельних полімерів.

Головною метою інноваційних розробок є «підбір компонентів і технологічних параметрів при виготовленні матеріалів, які поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик, що включають фізико-механічні та дифузійні властивості, реологічні та технологічні показники та, одночасно, що володіють здатністю до біорозкладних в певний проміжок часу з урахуванням регулювання процесів деструкції».

Таблиця 1.7. Найбільші світові фірми-виробники біодеградабельних полімерів

Країна виробник	Виробник (марка)	Склад полімерної композиції	Область застосування
1	2	3	4
Італія	Novanmont (materBi)	Полімерні композиції на основі крохмалю і СЕВС	Лотки, одноразовий посуд, плівка з низькою кисневою проникністю
Японія	Plantic Technologies (Plantic)	Полімерні композиції на основі крохмалю і СЕВА	Плівкові матеріали
Нідерланди	Rodenburg Biopolymers (Solanyl)	Полімерні композиції на основі крохмалю і СЕВА	Плівкові матеріали
Німеччина	Biologische Verpackung s(Biopac)	Полімерні композиції на основі крохмалю і поліолефінів	Пакувальна плівка для пакування хлібобулочних виробів, круп, яєць, су-хих продовольчих продуктів
Німеччина	Biotec GmbH (Bioflex)	Полімерні композиції на основі крохмалю і поліолефінів	Пакувальна плівка для плівок разового призначення
США	Wamer- Lambert Co (Novon)	Полімерні композиції на основі крохмалю і СЕВС	Одноразовий посуд, коробки для яєць
Чехія	Fatra (Ecofol)	Полімерні композиції на основі крохмалю і поліолефінів	Пакувальна плівка

Японія	Research Developme nt	Полімерні композиції на основі крохмалю і хітозину	Пакувальна плівка, коробки
1	2	3	4
Японія	Eastman (Tenite)	Полімерні композиції на основі целюлози	Тара
Італія	Inno7a Films (Natureflex)	Полімерні композиції на основі целюлози	Тара
Італія	IFA (Fasal)	Полімерні композиції на основі целюлози	Тара
Франція	Tubize Plastics (Bioceta)	Полімерні композиції на основі ацетату целюлози	Тара
США	Procter & Gamble	Полігідроксіалканоати	Плівкові матеріали
США	Cargill Inc/	Полімерні композиції на основі крохмалю і полілактиду	Плівкові матеріали
США	Natural Work	Полілактид	Плівкові матеріали
Нідерланд и	Purac- Gruppe (PURAC)	Молочна кислота	Плівкові матеріали
Великобр итанія	Zeneca Bioproducts PLC (Biopol)	Суміш гідрокси карбонових кислот	Плівкові матеріали
Японія	Mutsui Toatsu&Dai Nippon (Lacea)	Полілактид	Плівкові матеріали

Фінляндія	Huhtamaki (BioWare)	Полілактид	Одноразовий посуд, Упаковка
1	2	3	4
Німеччина	Basf (Ecoflex F)	Полімерні матеріали на основі аліфатичних діолів і органічних дикарбонових кислот	Мішки, плівка для сільського господарства
Німеччина	Bayer FG (Bak-1095, Bak-2195)	Поліефіри	Плівкові матеріали

1.8. Тенденції розвитку ринку біодеградабельних полімерів

Швидке зростання населення планети тягне за собою збільшення кількості відходів, в тому числі пластикових виробів всіх видів. Великотоннажні синтетичні полімери (поліетилен, поліпропілен, поліетилентерефталат, полівінілхлорид) характеризуються високою стійкістю до впливу температури, сонячної радіації, води, а також мікроорганізмів та інших біологічних об'єктів. Час розкладання синтетичних полімерів в природних умовах значно перевищує тривалість життя людини. Їх надзвичайна стійкість до впливу навколишнього середовища стає справжньою проблемою для сучасної екологічної ситуації, а спалювання подібних відходів призводить до виділення токсичних газів.

Пакування з синтетичних полімерів є найбільш дешевим, а також зручним та естетичним. Тому очікувати повної заміни на пакування з нешкідливих матеріалів, наприклад паперове, безперспективно. У зв'язку з цим необхідно розробити процеси отримання нових високомолекулярних сполук, що зберігають всі експлуатаційні та фізико-механічні властивості великотоннажних пластиків, а також здатних розкладатися в навколишньому середовищі протягом

нетривалих проміжків часу. Основна маса пластикових виробів розміщується на полігонах твердих побутових відходів або спалюється, завдаючи при цьому непоправної шкоди екології. Сьогодні найбільш перспективним напрямком в утилізації використаних полімерних виробів є створення біорозкладних полімерів на основі гідроксикарбонових кислот. У 1925 році було виявлено, що полігідроксіолійна кислота є дуже гарним живильним середовищем для різних видів мікроорганізмів, а це значить, що проблеми її утилізації просто не існує. Аналогічні властивості проявляють полієфіри інших гідроксикарбонових кислот, наприклад молочної та гліколевої. Полімери й сополімери на основі молочної та гліколевої кислот є унікальними матеріалами, і інтерес до них зростає з кожним роком. Це пов'язано з наявністю у даних полімерів таких властивостей, як біорозкладність і біосумісність. Застосування біосумісних полімерів в медицині обумовлено тим, що при попаданні в живі організми вони розкладаються на нетоксичні продукти, які беруть участь у метаболізмі. Перевага таких полімерів полягає в тому, що вони не викликають запальних або алергічних процесів в організмі, а також не вимагають повторних операцій, як при використанні інших матеріалів. Крім цього, вони мають досить широко регульовані терміни біорозкладання.

Біорозкладні полімери використовуються при виготовленні хірургічних ниток, пластин, затискачів, гвинтів, штифтів, а також плівок різного функціонального призначення. Такі вироби знаходять широке застосування в різних галузях медицини: хірургії, травматології, косметології, стоматології, тощо. Асортимент даних виробів розширюється з кожним роком. Останнім часом великого значення набувають роботи в області лікарських речовин. Мікрокапсули з лікарським наповненням отримують з сополімерів і полімерів, що добре розчиняються в різних органічних розчинниках. У багатьох розвинених країнах виробляють ряд біорозкладних полімерів і отримують вироби на їх основі.

Зараз основною сировиною для виробництва більшості полімерних матеріалів залишається нафта, запаси якої стрімко

зменшуються. Нафта – це не тільки бензин, гас, мазут та інші види палива, вона є основною сировиною для хімічної промисловості, що випускає величезний асортимент продукції, значну частину якого займають полімерні матеріали. Наприклад, на виробництво пластикової плівки для пакування, пластмасових пляшок і пакетів, витрачається значна частка невідновлюваних нафтових запасів. Крім цього, дані вироби практично не розкладаються в природних умовах, вимагаючи при цьому утилізації, а в іншому випадку забруднюють навколишнє середовище на кілька століть вперед. У зв'язку з цим розробка і вдосконалення технологій виробництва біополімерів є виключно актуальними завданнями. На сьогодні у світі вже виробляють біорозкладні полімери, які практично ні в чому не поступаються синтетичним полімерам, проте широкого поширення вони ще не отримали.

Біорозкладні полімери виходять на ринок, витісняючи при цьому інші види полімерів. Комерційне значення даний ринок отримав понад 20 років тому, проте не дивлячись на це його розвитку заважає ряд невирішених проблем, до яких відносяться законодавчі обмеження, відсутність промислової інфраструктури, а також високі ціни. За прогнозами аналітиків найбільше зростання світового ринку біорозкладних полімерів буде спостерігатися протягом найближчих 15 років. У 2011 році світовий ринок біорозкладних пластиків оцінювався в 1,484 млрд. доларів, а у 2016 році – 4,14 млрд. доларів. Аналітики IBAW (незалежна бізнес-асоціація штату Вісконсин) дають і більш сміливі прогнози, вони вважають, що виробництво біорозкладних полімерів буде рости на 20...40% щорічно і вже до 2025 року перетвориться в глобальний бізнес вартістю 38 млрд. доларів, при цьому частка біопластика може скласти вже 5...6%.

Близько 70% від загального обсягу ринку становить сегмент пакувальних біорозкладних матеріалів (пакетів, контейнерів, харчових плівок, одноразового посуду, мішків для збору харчових відходів), оскільки широке використання екологічно безпечного і «самоутилізуючого» матеріалу в якості харчової упаковки краще порівняно з полімерами, виготовленими з нафти або природного газу.

У 2011 році виробництво біополімерів для пакування в грошовому вираженні склало 1,04 млрд. доларів, а у 2026 році воно збільшиться до 2,7 млрд. доларів. Інший сегмент – виробництво волокон/тканини також продемонструє істотне зростання протягом прогнозованого періоду, особливо в секторі продуктів гігієни. Використання біорозкладних полімерів при виробництві волокон і тканини у 2011 році оцінювався у 213,4 млн. доларів, а у 2026 році, згідно з прогнозами, досягне 692,8 млн. доларів.

Останнім часом значне зростання виробництва біорозкладних полімерів спостерігається в сегменті «медицина», що пов'язано, наприклад, зі збільшенням попиту на біошовні нитки та імпланти різного призначення, широко використовувані в хірургії, які виробляють з полігліколіду і його сополімерів з полілактиду. Таким чином, найбільш значне зростання світового ринку біополімерів очікується в сегментах пакування, волокон/ниток та медицини. Останнім часом відбуваються технологічні прориви, знижуються ціни, з'являються нові продукти та ринки для біополімерів. Найбільш активно ринок біорозкладної продукції розвивається в Європі, що визначається особливою увагою уряду до проблем екології. Так, наприклад, на частку європейських країн припадає більша частина всього світового ринку біорозкладного пакування. До основних рушійних сил ринку відносяться законодавство, обмеження можливостей поховання відходів, тиск з боку підприємств роздрібної торгівлі, зростаючий інтерес споживачів до екологічно сприятливої продукції, зниження кількості викидів, які призводять до парникового ефекту. У Північній Америці споживання за останні роки зросло значною мірою, причини, в основному, ті ж, що і в Європі, додатково можна відзначити поліпшення технологій отримання біополімерів та їх властивостей, а також всебічну підтримку на державному та муніципальному рівнях.

В Японії також спостерігається деяке зростання виробництва біополімерів в результаті того, що уряд та промисловість проводять сприятливу політику щодо даного продукту, крім цього зробило свій внесок підвищення цін на нафту і нафтопродукти. Очікується, що в

інших азійських країнах в найближчі роки буде спостерігатися збільшення попиту. В останні роки активно розвиваються великотоннажне виробництво та переробка молочної кислоти, продуктом полімеризації якої є полілактид – один з найбільш поширених біополімерів. Виробники полілактиду приділяють значну увагу питанню зниження вартості одержуваних біопродуктів шляхом створення високопродуктивних технологічних процесів.

Переробка в кінцеві вироби відбувається на стандартному обладнанні. У зв'язку з цим можна досить швидко освоїти випуск нових екологічно безпечних полімерних матеріалів і знизити на них ціну, а також певною мірою розв'язувати проблему накопичення полімерних відходів. На глобальному ринку даної продукції існує кілька десятків ключових гравців, при цьому на чолі стоять такі корпорації, як NatureWorks LLC (Північна Америка), Novamont і Basf (Європа). Також в даному бізнесі бере участь кілька японських компаній, однак відносно малими обсягами виробництва, і, в основному, обмежуються тільки пілотним виробництвом. Біорозкладні полімери залишаються нішевим ринком спеціалізованого асортименту як мінімум на найближчі десять років.

На разі частка біополімерів досить мала, проте потенціал цього ринку величезний. Можна стверджувати, що в найближчі роки споживати біорозкладні полімери почнуть галузі ІТ-технологій, автомобілебудування, виробництва іграшок, тощо. Зростанню споживання сприятимуть спрощення технологій виробництва та їх здешевлення, а також зниження терміну біодеградації.

1.9. Застосування біокомпозитів

Вироби на основі біокомпозитів є відносно дешевими та мають високу біодеградабельність, відносяться до класу матеріалів з відновлюваних джерел, легко піддаються утилізації з отриманням енергії (спалювання) або переробці (термопластичних матриць) без завдання шкоди навколишньому середовищу. Матеріали такого класу є високотехнологічними, а тому знаходять застосування у

виготовленні елементів упаковки, у будівництві (конструкції даху, вікна, двері), в автомобільній та аерокосмічній галузях, військовому комплексі, електроніці тощо.

Переваги зелених композитів перед традиційними композитами:

- дешевші;
- знижена вага;
- підвищена гнучкість;
- відновлювані ресурси;
- звукоізоляція;
- можливість термічної переробки;
- екологічна обробка та відсутність подразнення шкіри.

Недоліки:

- нижчі властивості міцності (особливо ударна міцність);
- поглинання вологи, що викликає набухання волокон;
- менша довговічність;
- низька вогнестійкість і нерегулярна довжина волокна.

Однак застосування обробки волокон покращує ці властивості.

Одним із найбільш відомих природних полімерів є натуральний каучук, який складає 40% від загального використання каучуку у техніці для виготовлення гуми та гумових виробів. Природний каучук отримують в результаті коагуляції молочно-білого соку каучуконосних рослин, який являє собою полімерну хімічну сполуку (поліізопрен), що становить основу натурального латексу (субмікроскопічної дисперсії каучука). Структурна особливість каучука полягає в тому, що центральна частина молекули утворює просторову полімеризацію (рис. 1.7).

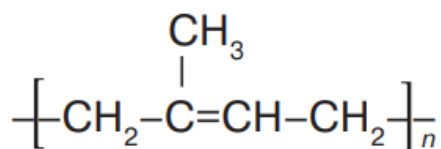


Рис. 1.7. Хімічна структура натурального каучука

Латекс, який отриманий з різних сировинних джерел відрізняється в основному кількістю поліконденсаційних зв'язків, що призводить до

різної молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу. Природний каучук досить реакційноздатний полімер із-за наявності подвійних алкенових зв'язків на кожному п'ятому атомі вуглецю.

Високий ступінь ненасиченості і невелика відстань між цими подвійними зв'язками роблять їх активними для впливу вільних радикалів та окислення. Макромолекула може також підтримувати оптимізовану хімічну реакцію в результаті гідратування, приєднання та заміщення. Можливо отримати інертний каучук за рахунок повного хлорування подвійних зв'язків із вмістом до 65% мас. хлору. Природний каучук розчиняється у більшості ароматичних, аліфатичних та хлорованих розчинників, однак у випадку підвищення молекулярної маси відбувається ускладнення його розчинення.

На практиці натуральний каучук має обмежене застосування і повинен компаундуватись з іншими інгредієнтами, такими як вуглецеві наповнювачі, антиоксиданти, пластифікатори, пігменти та агенти вулканізації, для покращення його хімічних та фізичних властивостей.

Відомі різні підходи для створення біополімерних систем. Серед них можна виділити наступні напрямки:

- природні полімери – використання матеріалів, виготовлених безпосередньо з природних полімерів;
- полімери з функціональними групами – створення полімерів, що містять функціональні групи, що піддаються розпаду під дією хімічних і/або біологічних факторів;
- біополімери – використання полімерів, які піддаються розпаду під дією спеціальних штамів мікроорганізмів;
- біополімерні композиції – композиції, що містять полімер і органічні наповнювачі.

Найпоширенішим методом отримання біополімерних композицій, що містять наповнювач, є пряме змішування компонентів.

Розподіл наповнювача в основному відбувається в зонах полімеру, що є аморфними. Також слід зазначити, що в системі полімер-наповнювач в шарах, які є граничними, спостерігається вдвічі менша щільність пакування макромолекул порівняно з рештою об'єму полімеру. У зв'язку з цим доступ мікроорганізмів полегшується у разі

розкладання наповнювача до частини полімеру, що є менш стійкою з точки зору біодеструкції.

У першій половині минулого століття активно використовували рослинну сировину для створення біополімерних композицій, наприклад, полімерних матеріалів на основі сої. Велика кількість робіт, проведених ще в 70- та 80-х роках двадцятого століття, присвячені отриманню полімерних матеріалів з наповнювачем у вигляді крохмалю. Зараз кількість біополімерів в порівнянні зі звичайними вкрай мало (близько 0,1 % від усіх вироблених полімерів). Однак обсяг виробництва біополімерів активно зростає (у 2010 – 700 тис. т, в 2011 – 1 млн. т, в 2015 – 1,7 млн. т.). Також варто відзначити, що саме ринок біополімерів є одним з найбільш швидко зростаючих серед інших сегментів світової економіки.

На ринку біополімерів одним з основних споживачів біоматеріалів вважається сільське господарство і пакувальне виробництво, тому що в них важливі біодеградабельність і компостування.

Одним з провідних виробників полімерних композицій на основі крохмалю є компанія Novamont. Обсяги виробництва біокомпозитів під маркою Mater-Bi в Європі складають приблизно 20 тис. тонн в рік, а Ecofoam в США – 15 тис. тонн в рік.

Перші створені Mater-Bi марки були композиціями на основі крохмалю та етилену з вініловим спиртом (KEVC). Їх отримували, змішуючи в процесі екструзії KEVC з підготовленим модифікованим крохмалем. Такі полімерні матеріали мають хороші механічні характеристики, що дозволяло отримувати плівкові матеріали. Однак при підвищенні вологості та при низьких температурах у плівкових матеріалів спостерігалось різке зменшення фізико-механічних властивостей.

Ще одним біорозкладним полімером, що включає складні сополієфіри, є полібутиленадипат терефталат (ПБТА). ПБТА за хімічною будовою відносять до сополімера з низьким ступенем кристалічності, що пов'язано з його будовою. ПБТА виготовляється різними виробниками та може бути відомий під торговими марками ecoflex (BASF), Wango, Ecoworld, Eastar Bio і Origo-Bi.

Під час виробництва полімерних плівок на основі ПТБА використовують його змішання з 5% полікапролактоном (ПКЛ), полімолочною кислотою або полілактидом (ПЛА). Це дозволяє поліпшити характеристики міцності одержуваних плівкових матеріалів. Матеріали ПТБА володіють гідрофобними властивостями порівняно з полімерними композиціями на основі крохмалю.

Фізичні, хімічні та механічні властивості полімерів і сополімерів на основі лактиду досить подібні до таких полімерів як поліетилен, поліпропілен (ПП), поліетилентерефталат (ПЕТФ) і полістирол (таблиця 1.8).

Позитивним моментом в процесі отримання виробів на основі полілактиду є застосування стандартного устаткування, що використовують при обробці класичних синтетичних полімерів. Тому можна розглядати полілактид в якості альтернативного матеріалу класичним полімерам.

Біологічна деструкція полілактиду описується складним механізмом, що містить двохстадійний гідроліз. На першому етапі відбувається руйнування ефірних зв'язків між структурними елементами полімеру з утворенням низькомолекулярних продуктів. На другому етапі отримані продукти руйнуються мікроорганізмами, в результаті чого утворюється вуглекислий газ і вода.

Ще одним напрямком біорозкладних полімерів є полігідроксиалканоати (ПГА) представляють собою біополімери ациклічних кислот, які синтезують різними мікроорганізмами в спеціальних умовах за умови надлишку вуглецевої сировини в середовищі недостатньої кількості мінеральних елементів, зокрема азоту, сірки, фосфатів та кисню.

Велика перевага даного класу біополімерів – можливість отримання матеріалів з різними властивостями, які можна змінювати в залежності від будови бічних груп в полімерного ланцюга і відстані між ефірними групами в макромолекулі. Зараз ідентифіковано понад 150 видів ПГА. Однак більшість представників даного класу отримані в лабораторних умовах.

Таблиця 1.8.

Властивості полілактиду в порівнянні з властивостями класичних полімерів

Властивості	Значення властивостей для полімерів			
	Полілактид	Полістирол	Поліпропілен	ПЕТФ
Щільність, г/см ³	1,3	1,04...1,06	0,91	1,37
Прозорість	Прозорий	Напіврозорий	Прозорий	Прозорий
Механічні властивості				
Межа міцності при розтягу, МПа	48...110	34...46	21...37	47
Модуль пружності при розтягу, ГПа	3,5...3,8	2,9-3,5	1,1...1,5	3,1
Відносне видовження при розтягу, %	2,5...100	3...4	20...800	79
Термічні властивості				
Температура склування, ° С	55...80	95	0	75
Температура плавлення, ° С	173...178	-	163	250

В промисловому масштабі ПГА виробляють близько 8% спеціалізованих компаній. До основних факторів, що стримують великотоннажне виробництво ПГА, є досить висока вартість полімеру, низька термостабільність і повільна кристалізація.

Основним і найбільш дослідженим продуктом є полігідроксибутират (ПГБ), який представляє собою гомополімер гідроксибутанової кислоти. Молекулярна маса полімеру та його властивості залежать від умов синтезу, вмісту хімічних речовин і добавок, а також методів витяжки полімеру з сировини (таблиця 1.9).

Синтез продуктів (ПГБ та ПГА) в принципі можливий з використанням різної природної сировини: цукрів, спиртів, ацетату, а також водню і вуглекислоти. Вибір сировини визначається насамперед економічними чинниками. Кращою сировиною для виробництва полімеру є меляса та тростинний цукор. Полігідроксибутират можна отримувати з високим виходом при вирощуванні бактерій на глюкозі і подачі кисню.

Ще одним біорозкладним полімером є полікапролактон (ПКЛ). ПКЛ – це вироблений з нафтохімічних продуктів біополімер. Вперше ПКЛ був синтезований групою вчених під керівництвом Карозерса в першій половині минулого століття. Комерційну доцільність він отримав завдяки таким властивостям, як біосумісність і біодеградація. ПКЛ – гідрофобний полімер зі ступенем кристалічності 60...80%.

Впровадження біокомпозитів в автомобільній галузі зумовлене низькою питомою густиною матеріалів, що забезпечило доцільність виготовлення конструкцій декору салонів транспортних засобів. Виробники автомобілів Mercedes, BMW, Audi та Volkswagen є лідером у використанні композитів з натуральних волокон для внутрішнього та зовнішнього застосування. Внутрішні дверні панелі автомобіля Mercedes-Benz S-класу 1999 року виробництва складаються з 35% напівтвердого еластомеру та 65% суміші волокон льону, конопель та сизалю. Виробник Mercedes-Benz використовував епоксидну матрицю з додаванням джуту в облицюванні дверних панелей своїх автомобілів Е-класу починаючи з 1996 року. В 2000 році виробник Audi випустив автомобіль середнього класу, де елементи облицювання панелей дверей були виготовлені з поліуретану, армованого змішаними волокнами льону або сизалю. Фірма Toyota розробила екопластик, виготовлений із цукрової тростини для виготовлення елементів декору салонів автомобілів.

Таблиця 1.9.

Фізичні, хімічні та механічні властивості біополімерів

Властивості	Показники			
	ПГБ	ПГБВ	ПП	ПЕТФ
Температура плавлення, ° С	180	145	176	267
Ступінь кристалічності, %	60...80	50...60	50...70	30...50
Модуль згину, ГПа	3,5	1,2	1,7	2,9
Межа міцності при розтягу, МПа	40	32	38	70
Відносне видовження при розтягу, %	8	50	400	100

Досліджено вплив дискретних волокон технічної коноплі та льону на фізико-механічні властивості та структуру біокомпозитів на основі епоксидної смоли. Встановлено, що оптимальний вміст дискретних волокон природного походження у біокомпозитних матеріалах становить 25-30 мас. ч. За меншого вмісту наповнювача когезійна міцність біокомпозитів є дещо вищою, що визначається високою адгезійною міцністю епоксидного полімеру, однак за високого вмісту епоксидного в'язучого знижується біодеградабельність, яка забезпечує екологічну безпеку біокомпозитів на етапі утилізації.

Досліджено вплив вмісту високодисперсного порошку крохмалю на фізичні, хімічні та механічні властивості біокомпозитів з середнім та високим ступенем наповнення системи. Оптимальний вміст крохмалю для біокомпозитних виробів становить 70 мас. ч., що забезпечує підвищення межі міцності при стисканні та ударної в'язкості. Біокомпозити з вищим ступенем наповнення (60-80 мас. ч.) характеризуються високим водопоглинанням, що зумовлено більшим

вмістом порошку крохмалю, який має гідрофільні властивості та легко поглинає воду.

Дослідники в США розробили екологічно чистий біорозкладний матеріал зі смоли соєвого борошна та лляної пряжі. Він виготовлений з рослинних волокон і смол – відновлюваних джерел, що робить композитний матеріал більш екологічною альтернативою нафтовим матеріалам. Цей композит має хороші фізико-механічні властивості порівняно з аналогічними матеріалами, виготовленими з відновлюваних ресурсів – пряжа зміцнює смолу, яка також зшита для підвищення її міцності. Смоляно-нитяний матеріал досить міцний і довговічний для застосування в приміщенні з низьким навантаженням. Прогнозується, що смола і пряжа легко руйнуються в кінці терміну служби композитного матеріалу.

Мінімізація відходів шляхом компостування є значною перевагою цього матеріалу перед традиційними пластмасами, міцність і стабільність яких ускладнюють їх деградацію та додають великі обсяги відходів на сміттєзвалища. Низька щільність лляної пряжі робить її привабливим зміцнюючим волокном матеріалом для застосувань, де важлива вага. Однак натуральні волокна можуть обмежити широке використання цих матеріалів.

У США з соломи виготовляють композитні будівельні матеріали. Солом'яні тюки використовуються при будівництві будівель. Багато автомобільних компонентів вже виробляються з натуральних композитів, головним чином на основі поліестеру або поліпропілену та волокон, таких як льон, конопля або сизаль. Впровадження композитів із натуральних волокон у цій галузі зумовлене зниженням ваги та збуту, а не технічними вимогами. Німеччина є лідером у використанні композитів з натуральних волокон. Німецькі автовиробники Mercedes, BMW, Audi та Volkswagen взяли на себе ініціативу щодо введення композитів з натуральних волокон для внутрішнього та зовнішнього застосування.

Біорозкладні епоксидні композити, армовані тканининою з кори, розроблені з метою застосування на автомобільних приладових панелях. Кокосові або поліефірні композити використовувались для

виготовлення корпусів дзеркал, паперових ваг, кришок проектора, кришок стабілізатора напруги, поштових скриньок, шоломів та даху. У конструкційних та інфраструктурних галузях композити з натурального волокна використовувались для розробки несучих елементів, таких як балка, дах, багатофункціональна панель, резервуари для води та пішохідний міст. Зелені композити на основі джуту підійдуть навіть для основних структурних застосувань, таких як внутрішні елементи житла, тимчасові зовнішні приміщення. Завдяки своїм ізоляційним характеристикам джут може знайти сфери застосування в автомобільних дверних та стельових панелях та панелях, що розділяють моторний та пасажирський відсіки.

Використання натурального волокна як арматури в полімерній матриці зосередило увагу на екологічній свідомості у всьому світі. Гібридний композит – це поєднання двох або більше різних типів волокна, в яких один тип волокна врівноважує дефіцит іншого волокна. Полімерні композити, зміцнені природним волокном, є альтернативою полімерним композитам, посиленням синтетичним волокном. Багато композитних виробів з натуральних волокон розробляються та продаються, дуже мало композитів з натуральних волокон розроблено, більшість їх технологій все ще перебувають на стадії досліджень та розробок. Композити з натурального волокна в автомобілі включаючи полиці для посилок, дверні панелі, панелі приладів, підлокітники, підголівники та оболонки сидінь. Композити з пластику та деревного волокна використовуються у великій кількості застосувань у палубах, доках, віконних рамах та формованих панельних компонентах. Балка бампера легкового автомобіля виготовляється з епоксидного композиційного матеріалу кенаф / скло. Останнім часом композиції, зміцнені банановим волокном, викликають інтерес завдяки інноваційному застосуванню бананового волокна в захисті під підлогою легкових автомобілів. Такі автомобільні деталі, як дзеркало заднього виду, козирок на двоколісному колі, чохол на сидіння, кришка індикатора, кришка з боку, табличка з іменами виготовлені з використанням гібридних композитів із сизалю та волокон гібіскусу.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика та властивості вихідних матеріалів

2.1.1. Характеристика крохмалю

Крохмаль ($C_6H_{10}O_5$)_n – природний полімер, який виробляється і міститься в рослинах. Найбільш поширеними джерелами формування крохмалю є: кукурудза, картопля, пшениця, цукрова тростина. Крохмаль зберігається в рослинах у вигляді гранул діаметром 15...110 мкм. Крохмаль містить амілозу та амілопектин в гранулах, для яких механічні, термічні і реологічні властивості є специфічними для конкретних видів рослин.

Крохмаль в основному являє собою полімери α -D-глюкози, які з хімічної точки зору можна розділити як мінімум на два типи: амілозу (в цілому лінійний полімер) і амілопектин (сильно розгалужений полімер). Тобто, молекула крохмалю складається з двох хімічно-незалежних частин (полісахариди): амілози (20...30 %) і амілопектину (70...80 %), співвідношення яких залежить від природи рослин. Крохмаль містить полісахариду 97...99 %, білкових речовин 0,3...1,5 %, клітковини 0,2...0,7 %, зольних речовин (фосфати, силікатні кислоти) 0,3...0,6 %.

В складі технічного крохмалю містяться додаткові другорядні компоненти, але вони присутні в малих кількостях, що пов'язано з недостатнім видаленням їх в процесі отримання. Разом з тим такі домішки, незважаючи на їх надто малу кількість, можуть суттєво впливати на якості крохмалю. Відомо, що картопляний крохмаль етерифікується до глюкозних залишків, тоді як з крохмалем зернових культур цього не відбувається.

В крохмалі міститься 0,6 % жирних кислот, незначна кількість ліпідів, які є полярними. Для їх виділення необхідні полярні розчинники, зокрема водний розчин метилового спирту. Зазвичай,

вміст ліпідів в крохмалі із зернових культур складає 0,5...1,0%, а отриманих із незернової сировини майже не містить.

Крім того, до складу крохмалю може входити в незначних кількостях фосфор і азот. В зернових культурах основна маса фосфору представлена у вигляді фосфоліпідів. Також у всіх видах крохмалів міститься незначна кількість азоту (менше 0,05%), частина якого входить до складу ліпідів, а інша частина до складу білків.

Амілоза та амілопектин відмінні між собою хімічною будовою. При цьому, обидва полісахариди складаються із глюкозних залишків, які з'єднані між собою у вигляді лінійних або розгалужених ланцюгів. У гранулах крохмалю молекули амілози та амілопектину утворюють прошарки із кристалічною та аморфною будовою.

Щоб отримати термопластичний крохмальний матеріал, структура гранул повинна бути зруйнована методом екструзії (термічної або механічної обробки) з введенням розчинника (води, гліцерини або інші). Крохмаль може бути також джерелом мономерів в окремих етапах процесу полімеризації, що призводить до утворення різних полімерних матеріалів: біорозкладних (полілактид); небіорозкладних (біополіетелен).

Крохмаль – це білий, хрусткий, аморфний і гігроскопічний порошок без смаку і запаху (рис. 2.1). Зазвичай містить 10-20% води, яка легко видаляється висушуванням за температури 100...110 °С. Зовнішній вигляд – порошок у вигляді гранул, які нерозчинні у холодній воді, ефірі та спирті. У гарячій воді крохмаль набухає і утворює колоїдний розчин, при охолодженні якого утворюється гель (крохмальний клейстер). Амілоза в крохмалі дає синє забарвлення, а амілопектин – від червоного до фіолетового. Хімічна реакція з йодом дає змогу виявити навіть незначну частину крохмалю в розчині. Крохмаль містить полісахариду 97-99%, білкових речовин 0,3-1,5%, клітковини 0,2...0,7%, зольних речовин (фосфати, силікатні кислоти) 0,3...0,6%.



Рис. 2.1. Загальний вигляд високодисперсного порошку крохмалю

Зберігають крохмаль у чистих, сухих, провітрюваних складах, без стороннього запаху, не заражених шкідниками. Оптимальна відносна вологість повітря для зберігання становить 70%, хоч допускається до 75%, і температура біля 10 °С. У цих умовах зберігання картопляного та кукурудзяного крохмалю складає 2 роки, а пшеничного – 1 рік. Більш тривале зберігання суттєво знижує клейстеризуючу здатність крохмалю. У приміщеннях з підвищеною відносною вологістю повітря крохмаль зволожується, а внаслідок мікробіологічних впливів псується.

Крохмаль використовують як клей, як мікробіологічне середовище при одержанні різних, ліків, вітамінів, а також як основа штучних біодеградабельних біополімерів.

2.1.2. Характеристика кісткового клею

Органічний клей виготовляють на основі природних полімерів – продуктів переробки кісток і м'якої сполучної тканинної сировини.

Клей кістковий являє собою білковий клей тваринного походження, який отримують способом екстракції глютину зі знежиреної кістки великої рогатої худоби. Для виробництва клею і желатину використовують тканини й органи, частини туш тварин, що містять великий відсоток колагену. Це багаті на колаген види щільної сполучної тканини: кістки, волокнистий колаген дерми, сухожилля великої рогатої худоби, а також волокнистий колаген дерми свиней. Морфологічна розбіжність цих видів сировини визначає кількість і

тривалість технологічних операцій у процесі підготовки сировини для екстракційного виварювання желатину і клею. Від наявності мінеральних речовин і білків, що відповідають колагену, а також умов розчинення колагену залежать вихід та якість желатину.

Міздряний клей отримують розварюванням з водою міздри, хрящів, обрізів пергаментних шкур, лап і сирих шкур та інших видів відходів з наступним концентруванням отриманих розчинів і висушуванням.

Міздряний клей має вищу здатність до склеювання, ніж кістковий. Залежно від вмісту сухих речовин та ступеня подрібнення кістковий клей виготовляють у вигляді: плиток, гранул, крупинок, пластинок, а також порошку. Крім цього, клей можна випускати у вигляді клейових драглів (галерти), що містять не менше ніж 49% сухих речовин, та розчину, що складається з 18 % товарного сухого клею, 80% вологи та 2% мінеральних речовин.

Вихідним матеріалом для досліджень використано кістковий клей (ГОСТ 2067-93) (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Загальний вигляд кісткового клею

Плитки клею мають колір від світло-жовтого до темно-коричневого з гладкою або гофрованою блискучою поверхнею. У середині плиток допускаються наявність невеликих бульбашок повітря. В тонких місцях плитки повинні просвічуватись. Усі види клею не повинні мати слідів плісняви і наявності бактеріологічних уражень. Розміри плиток: довжина до 20 см, ширина до 10 см, товщина до 15 мм. Гранульований клей має проходити крізь сито з отворами 1 см².

Види кісткового клею:

- гранульований
- лускатий
- подрібнений
- галерта (клеювий холодець)

Якість твердого кісткового клею (табл. 2.1) залежить від його здатності до склеювання та міцності за граничним напруженням зсуву склеєних зразків матеріалу, яке становить від 4 кПа до 10 кПа, вмісту води, яка не повинна перевищувати 17 %. Зольність твердого клею складає 2,0-3,5 %, вміст жиру – 0,3-0,5 % до сухого залишку, рН – 5,5-7,5. Залежно від фізико-хімічних властивостей поділяється на наступні марки: К_{3,5}; К_{3,0}; К_{2,5}; К_{2,2}; К_{2,0}.

Табл. 2.1. Фізико-хімічні показники кісткового клею

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Гранули, крупинки, порошкоподібні частинки, клейовий студень
Колір	Від світло-жовтого до темно-коричневого
Розмір частинок	
гранульований	2-5 мм
лускоподібний, не більше	0,5 мм
подрібнений, не більше	3 мм
Масова частка води, %, не більш:	
гранульований	17
лускоподібний	8
дроблений	11
Міцність склеювання деревини, МПа	7,5...10
Масова частка загального жиру, %	3,0
Стійкість розчину проти загнивання, діб	до 6
Піноутворення, см ³	від 20...50

Застосування кісткового клею:

- склеювання поверхонь у деревообробній, паперовій, меблевій промисловості;
- у палітурно-брошурувальному виробництві;
- у поліграфічній промисловості;
- у побуті в якості столярного клею;
- у сірниковому виробництві – клей входить до складу запалювальної – суміші та використовується для склеювання сірникової коробки;
- у абразивній промисловості та під час цинкування;
- як добавка до суміші для наливних підлог, плиткового клею, шпаклівок, сумішей для вирівнювання стін, затирання швів на плитці, виробництві гіпсоблоків;
- у виробництві штучного (литтєвого) мармуру;
- у виробництві піноутворювача.

Кістковий і міздряний клеї відносяться до групи колагенових або глютинових клеїв. До цієї ж групи належить і риб'ячий клей. Традиційно, ця група клеїв називається столярним клеєм. Колаген це міцний природний полімер, – фібрилярний білок, який є основою сполучних тканин організмів. Колаген міститься в сухожиллях, шкірі, м'язах і кістках тварин. Колаген під час нагрівання його у воді переходить в форму іншого з'єднання – глютину (желатину). Глютин проявляє наступні властивості: він набухає в холодній воді, розчиняється під час нагрівання та після охолодження перетворюється в пружноподібну драглисту масу.

Спосіб приготування глютинового клею: гранули сухого клею поміщають в холодну воду. У воді він набухає, поглинаючи її в кількості, що перевищує його власну вагу та утворює холодець. Холодець завантажують в місткість і акуратно нагрівають. При температурі 35...40 градусів клей починає плавитися. Потім температуру підвищують до 60...80 градусів, при якій клей перетворюється в однорідну рідину. Тривалість варіння клею не повинна перевищувати 2 години у запобігання погіршення

властивостей. Місткість для розплавлення клею, зазвичай, має водяний або електричний підігрів.

Глютинові клеї являють собою екологічно чисті матеріали. Вони нешкідливі, не мають вологостійкості та грибостійкості. За нормальних умов і вологості деревини 12% міцність клейового шва може перевищувати міцність склеєної деревини. Залежно від вологості повітря столярний клей то віддає, то поглинає вологу. Часті зміни вологості з часом призводять до ослаблення клейового шару. Однак, старінню піддаються не тільки столярний, а й будь-які інші клеї. Як відомо, всі антикварні меблі та музичні інструменти, які виготовлені із застосуванням глютинових клеїв, служать за нормальної експлуатації, 150 і більше років без руйнування. Рекомендується нанесення клею на склеюванні поверхні в гарячому вигляді. Температура робочого розчину для кісткового клею повинна бути в межах 40...60 °С.

2.1.3. Характеристика порошку деревного борошна

Деревне борошно представляє собою порошок, що складається з дрібних частинок деревини довільної форми (рис. 2.3), які отримують спеціально в процесі розмелювання деревини твердих та м'яких листяних і хвойних порід.



Рис. 2.3. Загальний вигляд порошку деревного борошна

В якості сировини для одержання деревного борошна використовують шматки відходів лісо- та деревообробних виробництв (тирса і технологічна тріска). Наразі часто в якості сировини для виробництва борошна починають застосовувати інші види рослинної

сировини (різні види солом'яних стебел, зернове лушпиння, оболонки горіхів, відходи картону). За кордоном знаходить також застосування борошно з шкарлупи горіхів (мигдалю, волоського, лісового, кокосового, арахісового). Дане борошна дозволяє отримувати матеріали з більш високою твердістю, вологостійкістю і електроізоляційними властивостями. Колір деревного борошна залежить від породи деревини і може бути від світло-солом'яного до темно-коричневого. Частинки деревної муки мають довільну нерегулярну форму. З одного боку це визначається особливостями структури деревини, а з іншого – технологічним процесом подрібнення частинок в робочих органах млинів під час випадкових багатосторонніх впливів (стиснення, зсуву, ударів і зіткнень).

Волокниста структура частинок деревини пориста і неоднорідна, в ній розрізняють капіляри (відкриті та закупорені), фібрили та міжфібрилярний простір (рис. 2.4).

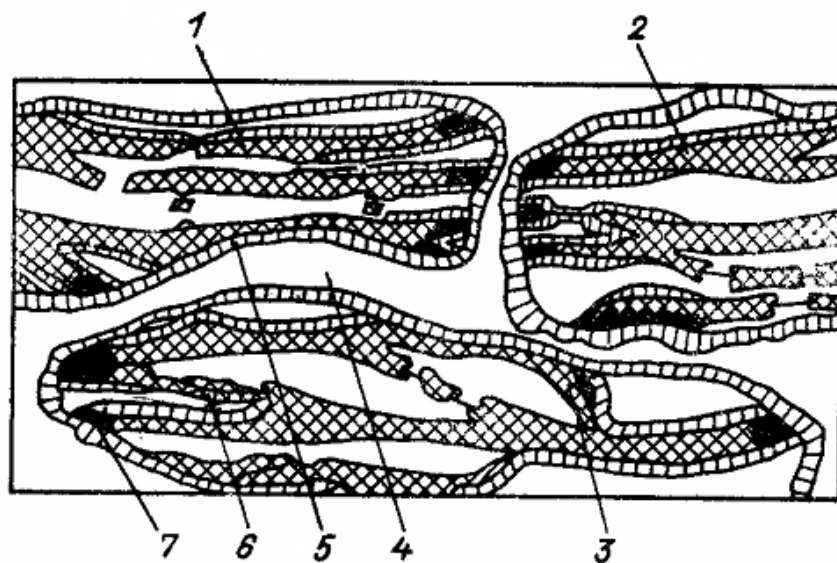


Рис. 2.4. Модель волокнистої структури частинок деревини: 1 – частина деревини листяних порід; 2 – частинки деревини хвойних порід з відкритими капілярами; 3 – частинки деревини хвойних порід з закупореними капілярами; 4 – простір між частинками, заповнений сполучною; 5 – межа розділу на зовнішній поверхні частинки; 6 – межа розділу на капілярній поверхні; 7 – торець фібрили

Деревине борошно – високоякісний наповнювач, що характеризується низькою щільністю, достатньою міцністю, високою

демпфуючою здатністю, хорошою адгезією до в'язучого та низькою теплопровідністю.

Просочення волокнистих частинок в'язучими відбувається через торцеві поверхні, при цьому в'язуче проникає не тільки в простір між частинками, але і в міжфібрилярний простір і в капіляри (відкриті). Можливість проникнення в'язучого в капіляри та міжфібрилярний простір визначається співвідношенням розмірів елементів частинок й молекул складу, а також наявністю вологи в елементах частинок. Для частинок деревної муки характерні наступні розміри: довжина 0,1...2,0 мм, ширина і товщина менше ніж 0,25 мм, діаметр капілярів становить 33 мкм для частинок борошна з ялини та сосни, 41 мкм – ялиці. Основними недоліками деревної муки є низькі волого-, тепло- і хімічна стійкість.

Важливим показником для частинок деревного борошна є вологість, навіть розміри частинок можуть значно збільшуватися при підвищеному вмісті вологи, крім того, волога знаходиться і в капілярах і в міжфібрилярному просторі, що зазвичай вимагає ретельного сушіння наповнювача перед суміщенням з в'язучим. Вологість за стандартом повинна складати не більше 8%. Проте, при використанні у виробництві термопластичних біокомпозитів вологість борошна повинна бути менше 1%. Вологість деревного борошна для виробництва фенопластів не повинна бути менше 3,0%. За погодженням із споживачем допускається виготовляти деревне борошно з показником масової частки забарвлених домішок для марок 140 і 180 не більше 0,5%, для марки Т – не більше 0,6%.

Властивості частинок деревної муки визначаються породою деревини, віком та місцем розташування частинки в стовбурі. Щільність, крім цього, сильно залежить від вологості, наприклад, для сухого деревного борошна з ялини щільність дорівнює 0,42 г/см³, а при 8%-вій вологості вже 0,437 г/см³; для сухого деревного борошна з сосни 0,47 г/см³, при 8%-вій вологості – 0,491 г/см³.

Фракційний склад деревного борошна залежить від способу розмелювання і класифікації частинок (відцентровий, ситовий тощо.). Нормативний документ (ГОСТ 16361-87) визначає марки деревного борошна (табл. 2.2). Стандарт не передбачає в прямій

формі вимог до розмірів частинок борошна. Вони встановлені в табличній формі у вигляді показників результатів ситового аналізу.

Табл. 2.2. Марки деревного борошна

Марка борошна	Основне призначення
120, 160	Виробництво пластиків світлих тонів
140, 180	Виробництво пластиків, промислових вибухових речовин, полімеркомпозитних та будівельних матеріалів
200	Виробництво алкідного лінолеуму, будівельних матеріалів
250	Виробництво промислових вибухових речовин
T	Виробництво пігментного титану (IV) оксиду
560, 1250	Виробництво фільтруючих елементів та каталізаторів

Насипна щільність деревного борошна залежить від багатьох факторів (вологість, розміри і форми частинок, порода деревини) і знаходиться в межах 100...220 кг/м³; нормативне значення для борошна марок 120...180 знаходиться в межах 100...140 кг/м³. Деревина під час виробництва деревного борошна практично не піддається хімічним перетворенням. При цьому, хімічний склад деревного борошна відповідає складу вихідної деревини, а деревне борошно можна вважати повністю природним матеріалом.

Застосування деревного борошна марок 140 і 180 із зазначеним вмістом забарвлених домішок для виробництва фенопластів світлих тонів не допускається. У деревного борошна марок 140 і 180, призначених для виробництва вибухових речовин і полімерних композиційних і будівельних матеріалів, масова частка деревини листяних порід не нормується.

У борошні марок 560 і 1250, призначених для виробництва каталізаторів, масова частка кислот не повинна перевищувати 0,08%, а масова частка смол і масел – 3,0%. Якість деревного борошна повинно відповідати значенням, вказаним в табл. 2.3.

Табл. 2.3. Фізико-хімічні показники деревного борошна

Показник	Значення
Вологість, %, не більше	8,0
Масова частка золи, %, не більше	
120, 160	0,6
140, 180, 250, Т	0,8
200, 560, 1250	1,0
Масова частка домішок, %, не більше	
120, 160	0,1
140, 180, Т	0,2
200, 250, 560, 1250	4,0
Масова частка металоманітних домішок, %, не більше	
120, 160	0,0005
140, 180, 250, Т	0,0010
200, 560, 1250	0,0016
Насипна густина, кг/м ³	
120, 140, 160, 180	От 100 до 140
200, 250, Т, 560, 1250	Не нормується
Масова частка залишку, %	
120 – на сітці 01,	11,0
140 – на сітці 01	18,0
200 – на сітці 018	5,0
Масова частка деревини листяних порід, %, не більше	
120, 160	0,0
140, 180, Т	5,0
200, 250, 560, 1250	Не нормується
Масова частка кислот, %, не більше	
120, 160	0,07
140, 180, 250, Т	0,08
200, 560, 1250	Не нормується
Масова частка смол і масел, %, не більше	
120, 140, 160, 180, 250, Т	4,0
200, 560, 1250	5,0

Деревне борошно може загорітися за температури вище 200 °С. Температура спалахування аерозолі 420 °С. Деревне борошно здатне легко поглинати вологу, тому в фасується в щільні паперові або пластикові пакети, мішки, пластикові ємності (відра, бочки, контейнери).

Значна сфера застосування деревного борошна – це створення виробів з фенопластів, таких як бакеліт та карболіт. До винаходу ПВХ і поліолефінів з дерево-фенольних сполук виготовляли велику кількість продуктів цивільного і військового призначення.

Зазвичай для наповнення полімерів використовується борошно з розміром частинок 40 (348 мкм), 60 (212 мкм) і 80 (158 мкм), але випускається борошно і більш тонкого помелу з розміром до 140 (44 мкм). Деревне борошно використовують в складі комплексних наповнювачів (в поєднанні з мінеральними) для спрямованого регулювання властивостей матеріалів.

За необхідності деревне борошно може бути ущільнене шляхом брикетування або гранулювання. Наразі деревне борошно широко використовується в різних галузях промисловості як в Україні, так і за кордоном. Сфери застосування деревного борошна та обсяги виробництва досить швидко збільшуються. Деревне борошно може використовуватися в якості:

- компоненту в процесі виробництва пігментного двоокису титану;
- добавки для отримання покриття для зварювальних електродів;
- добавки для виготовлення обпалювальної кераміки та цегли;
- добавки в отримання пористих абразивних виробів;
- добавки в штукатурні та декоративні будівельні суміші;
- добавки для бетонів та композитних дорожніх покриттів;
- добавки в склади клейових композицій на основі натуральних та синтетичних клеїв;
- як наповнювачі для натуральних і синтетичних лінолеумів;
- в якості основи для вигодовлення преспорошків і пресмас і компаундів на базі термореактивних смол;
- добавки в композити на базі епоксидних, поліефірних смол;

- основи для виготовлення термопластичних деревно-полімерних композиційних матеріалів;
- наповнювача у виготовленні клеючих мастик та герметиків (паркет, покрівельний матеріал);
- основи для виготовлення фільтрів та фільтруючих матеріалів;
- добавки для виготовлення сталей та феросплавів;
- добавки у формувальні суміші для виготовлення ливарних форм;
- сировини для виготовлення сорбентів;
- сировини для виготовлення активованого вугілля;
- засобу для очищення у виробництві шкіри і хутра;
- м'якого шліфувального або полірувального засобу для очищення в металообробці, наприклад, у виробництві металовиробів і підшипників;
- розпушувача для поліпшення структури важких збіднених ґрунтів.

Наразі інтерес до виробництва деревного борошна пов'язаний з розвитком нового напрямку застосування – виготовлення термопластичних деревно-полімерних композиційних матеріалів (ДПК), в яких воно займає до 80 % і більше.

Деревне борошно отримують подрібненням деревини на машинах безперервної або періодичної дії з сухих та чистих шматків деревини або тирси. Оскільки деревина – не найбільш твердий та міцний продукт, тому розмелювання може виконуватися на різних типах млинів. Подрібнення може виконуватися в одну або в кілька стадій. Існують спеціальні установки і для сушіння деревного борошна. Розмельні пристрої для створення деревного борошна відрізняються компактною конструкцією і не вимагають великих площ. Устаткування для виробництва деревного борошна може мати продуктивність виготовлення від декількох кілограмів до кількох тонн на годину.

Розміри частинок деревного борошна не перевищують 1,2 мм. Кольорова гама деревного борошна залежить від сорту деревини і буває від світло-солом'яного до темно-коричневого кольору. В

табличній формі подано показники результатів ситового аналізу (табл. 2.4).

Табл. 2.4. Орієнтовні розміри частинок деревного борошна

Марка борошна	Залишок на ситі з просвітом вічка, мм, не більше, %			Приблиз. розмір часток, в основному
120	0,1 мм...11%	0,14 мм...1%	0,2 мм...0%	менше 0,13 мм
140	0,1 мм...18%	0,14 мм...2%	0,2 мм...0%	менше 0,13 мм
160	0,125мм...11%	0,18 мм...1%	0,25мм...0%	менше 0,17 мм
180	0,125мм...18%	0,18 мм...2%	0,25мм...0%	менше 0,17 мм
200	0,18 мм...5%	—	0,25мм...5%	менше 0,24 мм
250	0,25 мм...3,5%	—	0,355мм...0,2%	менше 0,25 мм
T	0,063мм...60%	0,18мм...18%	0,25 мм...5%	менше 0,25 мм
560	0,25 мм...45%	—	0,56 мм...5%	менше 0,5 мм
1250	0,63 мм...50%	—	1,25 мм...5%	менше 1,2 мм

Форма частинок деревного борошна відрізняється випадковими формами. Це пов'язано з особливостями структури лісоматеріалів, а також з тим, що процедура подрібнення частинок в робочих млинах здійснюється внаслідок випадкових багатосторонніх дій – стиснень, зсувів, ударів, зіткнень.

Деревне борошно не токсичне, але його виробництво потребує певних заходів безпеки, зокрема, захисту органів дихання. Повинні бути дотримані і інші заходи для забезпечення безпечного виробництва. У виробничих умовах борошно повинно зберігатись у спеціальних сухих приміщеннях в мішках, ємностях, а також у бункерах або елеваторах. На відміну від зарубіжних країн, в Україні поки немає спеціалізованих заводів, що займаються виготовленням лише деревного борошна. Виробництво деревного борошна є найпростішим способом глибокої переробки відходів деревини,

тому представляє собою один з найбільш простих способів утилізації відходів деревообробних виробництв.

2.1.4. Характеристика волокон льону

Льон служить людству вже кілька тисячоліть. З луб'яної частини стебла льону отримують прекрасне міцне волокно (рис. 2.5), з якого роблять брезенти, вітрила, нитки для мереж, постільну білизну, одяг. Медики відзначають високі бактерицидні та інші медико-гігієнічні властивості лляних тканин, ниток і вати.

Для армування композиційних матеріалів в основному використовують волокнисті відходи льону-довгунця, який має довге (80-120 см) стебло у самої вершини. Його використовують для отримання волокна, а насіння – для відтворення, як посадковий матеріал, і для отримання олії. Він має стрижневий корінь зі слабозвиненими бічними відгалуженнями; виростає здебільшого в помірному вологому кліматі.



Рис. 2.5. Загальний вигляд волокон льону

2.1.5. Характеристика койру кокосу

Плоди кокосової пальми є великими – їх довжина до 30...40 см, ширина – до 25-30 см, маса 1,4-2,5 кг. Зовні плід покритий шкіряним екзокарпом зеленого, жовтого або червоного кольору. Зовнішня оболонка плоду пронизана волокнами. Далі знаходиться волокнистий шар мезокарпія товщиною 2-15 см. Цей шар запобігає

перегріву насіння і забезпечує плавучість плоду. У цьому шарі в значних кількостях накопичується калій і інші зольні елементи. Внутрішня оболонка (ендокарпій) – тверда «шкаралупа» з трьома порами, з яких тільки одна розвивається в насіння. Насіння складається з зародка і твердого ендосперму (м'ясистого поверхневого шару) білого кольору товщиною близько 12 мм (м'якоть, або копра).

Період від запилення квітки до дозрівання плодів знаходиться в межах 330-430 днів. Плоди ростуть групами по 15-20 штук, повністю дозріваючи протягом восьми-десяти місяців. У культурі дерево починає плодоносити з семи-дев'яти років і продовжує близько 50 років. Одне дерево щорічно дає від 60...200 плодів. Плоди збирають повністю дозрілими (на копру і інші продукти) або за місяць до дозрівання (на койр).

Койр кокосу (рис. 2.6) – це волокно з горіхів кокосової пальми. Койр виготовляється зі здеревілих судинних пучків довжиною 15...33 см, товщиною 0,05...0,3 мм. Стінки волокон складаються з целюлози. У незрілому вигляді волокна білі і м'які, але коли утворюється лігнін, вони стають жорсткішими і набувають червонувато-бурий колір. Гнучке біле волокно отримують з незрілих плодів, буре – з повністю дозрілих.



Рис. 2.6. Загальний вигляд кокосового койру

Зібрані кокосові горіхи вимочують в морській або проточній воді (зазвичай до 10 місяців), потім волокна відокремлюють

(вручну), вичісують і сушать. З найдовших (25,4...30,5 см) та середніх (20,3...25,4 см) волокон роблять койрову нитку, з якої виготовляють мати, циновки, мотузки і канати. Грубе здеревіле волокно зрілих горіхів йде на виготовлення щіткових виробів; коротке і заплутане волокно – на набивання матраців і подушок.

Завдяки високому вмісту лігніну кокосове волокно має хорошу еластичність, воно міцне і не піддається гниттю. Вироби з койру кокосу, зокрема морські канати, стійкі до впливу морської води.

2.1.6. Характеристика кавової гущі

Сирі кавові зерна містять 32...36 % екстрактивних речовин. Вони зберігаються протягом семи років при нормальних умовах зберігання. До складу сухої речовини сирих кавових зерен входять наступні компоненти:

- кофеїн – 0,7...2,5%;
- білкові речовини – 9...19,2%;
- жири – 9,4...18%;
- сахароза – 4,2...11,8%;
- моносахариди – 0,17...0,65%;
- клітковина – 32,5...33,5%;
- пентозани – 5...7%;
- дубильні речовини – 8,7...11,9%;
- мінеральні речовини – 3,7...4,5%;
- органічні кислоти:
 - хлорогенова – 4...10,9;
 - лимонна – 0,3%;
 - винна – 0,4%;
 - яблучна – 0,3%;
 - щавлева – 0,05%;
 - кавова – 0,2%;
- в сирій каві вологість – 9...12%.

В зернах кави міститься алкалоїд кофеїн ($C_8H_{10}N_4O_2$), або 1,3,7-триметилксантин, що є похідним пуринових основ (рис. 2.7). У каві

кофеїн є як у вільному стані, так і в сполуках з калієм і хлорогеновою кислотою.



Рис. 2.7. Хімічний склад кави

Вищі сорти кави відрізняються зниженим вмістом кофеїну, а низький африканський сорт робуста містить в собі до 3,2% кофеїну. В процесі зберігання вміст кофеїну в зернах не змінюється, а при обсмажуванні збільшується, що підтверджується даними (табл. 2.5). Поряд з кофеїном в зернах сирової кави з алкалоїдів також знаходиться трігонеллін в кількості 0,24...1,2%. Кофеїн розпадається при обсмажуванні зерен на ряд певних сполук, в тому числі піридин, який бере участь у формуванні смакових властивостей готової кави.

Табл. 2.5. Зміна вмісту кофеїну у каві в залежності від сорту та обсмаження

Сорт	Вміст кофеїну, у %	
	сира	смажена
Сантос	1,3	1,5
Плантейшин А	1,2	1,3
Плантейшин В	1,4	1,5
Ходейда	1,2	1,3
Черрі	1	1,2
Харарі	1,2	1,4
Робуста з Гвінеї	1,7	1,9

Загальний вигляд кавової гущі подано на рис. 2.8.



Рис. 2.8 – Загальний вигляд кавової гуці

При обсмажуванні компоненти зерна не тільки розпадаються на більшу кількість сполук, але й реагують один з одним, утворюючи нові складові, а тому в них суттєво змінюється кількісний вміст окремих хімічних сполук (табл. 2.6).

Табл. 2.6 Зміна вмісту хімічних сполук у кавових зернах після термічної обробки

Компоненти	Вміст у кавових зернах, %	
	сирих	обсмажених
Вода	11,3	2,7
Розчинні речовини	29,5	21,6
Азотисті речовини	12,6	11,7
Жир	11,7	12,2
Цукор	7,8	0,4
Декстрин	0,4	1
Клітчатка	23,9	20,3
Геміцелюлоза	5	2,4
Зольні елементи	3,8	3,3
Кофеїн	1,18	1,05
Каводубільна кислота	8,4	4,7
Хлорогенова кислота	9,6	3,8

2.1.7. Характеристика подрібнених стебел соломи

Солома (рис. 2.9) – сільськогосподарські відходи зі стебел зернових рослин. Утворюється при обмолочуванні зернових разом з іншими відходами. Хімічний склад соломи залежить від виду рослини, клімату, способу збирання, обмолоту, зберігання та інших чинників. Солома містить 35...45% клітковини та інших складних важко перетравлюваних вуглеводів, 2...6% протеїну, 1,2...2% жиру, 4...7% золи.



Рис. 2.9. Загальний вигляд подрібненої соломи

2.1.8. Характеристика сушеного горіхового листя

Листя волоського горіха (рис. 2.10) містить хінони, флавоноїди, вітамін С (близько 5%), вітамін В, дубильні речовини, елагову, галусову і кавову кислоти, каротиноїди, ефірну олію, флавоксантин та віолаксантин. Збір листя проводиться в червні та сушать на повітрі.



Рис. 2.10. Загальний вигляд подрібненого листя волоського горіха

2.1.9. Характеристика борної кислоти

Борна кислота – антисептичний та дезінфікуючий засіб (рис. 2.11), який випускається у вигляді порошку, водного і спиртового розчину та призначений для зовнішнього застосування. Склад: діюча речовина – борна кислота; 100 мл. розчину містять борної кислоти – 3 г; допоміжні речовини: етанол 96% і вода очищена.



Рис. 2.11. Загальний вигляд борної кислоти

Борну кислоту можна знайти в складі багатьох мінералів (бура, борацит і колеманіт). Також борну кислоту та її солі було знайдено в морській воді. Разом з тим вона знаходиться у рослинах та майже у всіх фруктах. Вона широко застосовується у медицині, хімічній промисловості, для виготовлення скла, фарб та емалей.

2.2. Методи дослідження фізико-механічних характеристик

Для забезпечення високої конструкційної міцності та визначення впливу термічної обробки на процеси формування композиції та біокомпозитних зразків застосовували методи досліджень механічних властивостей.

Межу міцності при стисканні визначено за ГОСТ 4651-82: Для випробувань використано зразки циліндричної форми (діаметром $10 \pm 0,5$ мм і висотою 15 мм), у яких відношення висоти до діаметра (h_0 / d_0) становить $1/3$, піддавали стиску за рівномірно зростаючого зусилля з швидкістю наближення площадок 2 мм/хв.

Досліджувану характеристику розраховано за формулою:

$$\sigma_{cm} = \frac{P}{S},$$

де P – навантаження, за якого зразок зруйнувався, Н;

S – площа поперечного перерізу зразка, см².

Визначення твердості методом Брінеля проведено на торцевій поверхні циліндричних зразків, в результаті втиснення кульки діаметром 5 мм з зусиллям 1875 Н (рис. 2.12, а). Отриманий відбиток не має чіткого контрасту країв для вимірювання діаметру. Тому на поверхню наносили барвник (оксид хрому) (рис. 2.12, б), отримували відбиток шляхом втискування індентора (рис. 2.12, в), на наступного очищування поверхні від барвника (рис. 2.12, г). В результаті отримано контраст поверхні заготовки та відбитку, що дозволяє виміряти діаметр з необхідною точністю.

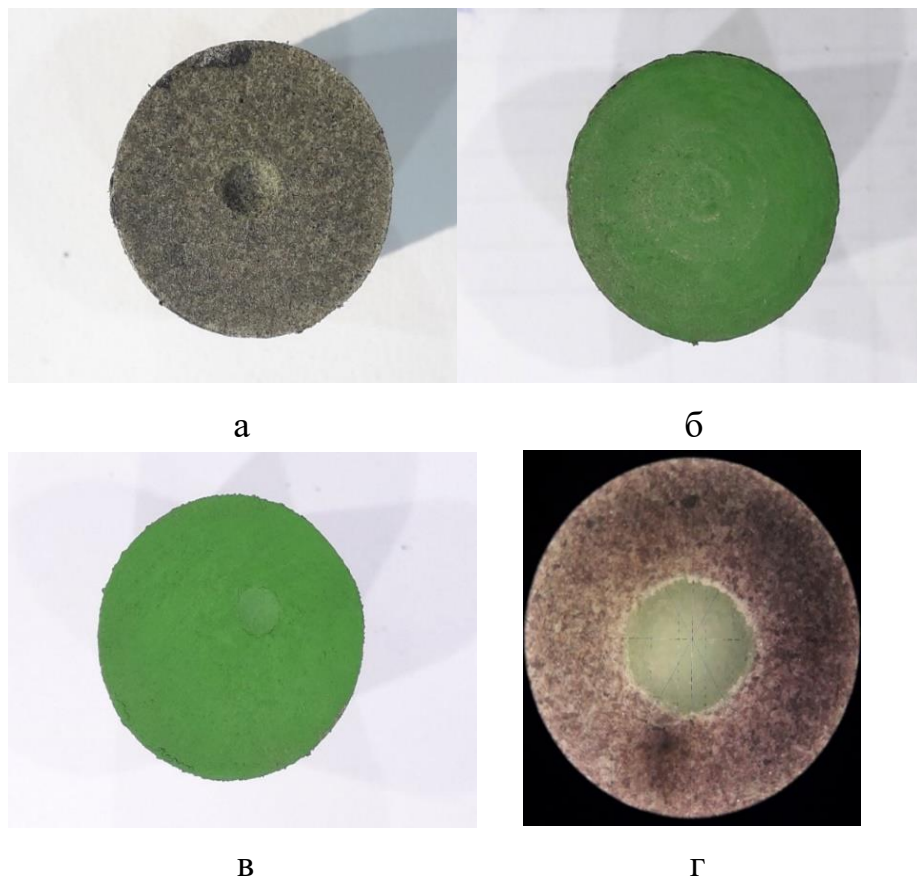


Рис. 2.12. Поверхня біокомпозитного зразка: 1 – відбиток індентора на торцевій поверхні; 2 – торцева поверхня з барвником; 3 – відбиток індентора на торцевій поверхні з барвником; 4 – контраст поверхонь відбитка і торцевої поверхні

Вироби з полімерних матеріалів при експлуатації піддаються впливу температур (підвищених або знижених) залежно від умов навколишнього середовища. Тому визначення впливу даного чинника на механічні властивості полімерних матеріалів є важливим процесом. Зміна властивостей матеріалу при впливі температур в звичайних умовах займає тривалий проміжок часу, тому для прискорення процесу термічного старіння в лабораторіях створюють штучні умови впливу температур.

2.3. Методи дослідження експлуатаційних характеристик

Оцінка ступеня старіння проводиться за коефіцієнтом старіння, який показує ступінь зниження тих чи інших властивостей матеріалу.

Беруть зразки матеріалу у вигляді брусків в кількості трьох для кожної температури. Витримують зразки при температурах, що не перевищують температури експлуатації.

Піддані температурному старінню зразки матеріалу в подальшому визначають границю міцності при стисканні.

Порівнюють отримані результати з відповідними показниками необроблених зразків і визначають коефіцієнт старіння K_t за формулою:

$$K_t = A_1 / A_0$$

де A_0 , A_1 – показники, що характеризують якість досліджуваної характеристики до старіння і після нього відповідно.

За результат приймають середнє арифметичне значення не менше трьох паралельних вимірювань для показників, що відрізняються не більше ніж на 5%.

Дослідження на біодеградабельність проводили згідно іноземного стандарту А STM D 6340 – стандартний метод випробувань для визначення аеробного біорозкладання пластикових матеріалів у водному середовищі або в середовищі компосту. Зразки занурювали у водне середовище та фіксували час біодеградації матеріалу.

Випробування на стійкість до горіння біокомпозитів визначали за ГОСТ 30244-94. Установка для випробувань складається з печі, яка поміщена в теплоізолююче середовище; утримувача зразка, пристрою для введення тримача зразка в піч; станини, на якій монтується піч.

Реєстрацію температури здійснювали протягом усього експерименту. Встановлювали стабільний температурний режим в печі: температура в печі знаходилась в діапазоні 80-100 °С, щонайменше протягом 5 хв.

Протягом випробування вели реєстрацію показів температури в печі, в центрі і на поверхні зразка. При досягненні температурного балансу випробування припинили і фіксували його тривалість. Тримач зразка витягнули з печі, зразок виймали і зважували. Розрахунки втрат маси проводили для кожного зразка. Отримані величини порівнювали згідно визначеного стандарту.

При випробуванні фіксували всі спостереження, що стосуються поведінки зразка, і реєстрували такі показники:

- масу зразка до випробування, г;
- масу зразка після випробування, г;
- початкову температуру печі, °С;
- максимальну температуру печі, °С;
- кінцеву температуру печі, °С;
- максимальну температуру поверхні зразка, °С;
- кінцеву температуру поверхні зразка, °С;
- тривалість стійкого полум'яного горіння зразка, с.

Дослідження макроструктури проводили за допомогою мікроскопу МБС-10. Мікроскоп МБС-10 призначений для спостереження як об'ємних предметів, так і тонких плівкових і прозорих об'єктів, а також препарувальних робіт.

Спостереження може проводитися як при штучному, так і при природному освітленні у відбитому і прохідному світлі. Область застосування: ботаніка, біологія, медицина, мінералогія, археологія, машинобудування, приладобудування та інші галузі науки і техніки.

Технічні характеристики: збільшення – 3,3-100,8 крат; лінійне поле зору – 39-2,4 мм; робоча відстань мікроскопа – 95 мм; джерело світла – лампа РН8-20-1 (8В, 20 Вт).

Макроскопічний аналіз (макроаналіз) біокомпозитних матеріалів полягає в дослідженні будови біокомпозитів неозброєним оком або за допомогою невеликих збільшень (до 30 разів).

За допомогою макроаналізу можна оцінити якість матеріалу, виявити у ньому макродефекти, характер попередньої обробки біокомпозиту (лиття, обробка тиском, різання, зварювання, наплавлення, термічна і хіміко-термічна обробка тощо), структурну і хімічну неоднорідність, волокнистість, причини і характер руйнування.

Структуру матеріалів, що можна спостерігати неозброєним оком або при невеликих збільшеннях, називається макроструктурою. Її можна зафіксувати фотознімком або рисунком. За допомогою макроаналізу можна дати, також, загальну оцінку стану великих поверхонь матеріалу в цілому і вибрати невеликі найбільш важливі та типові ділянки для подальшого їх вивчення.

2.4. Технологія приготування біокомпозитних зразків

Для формування матриці біокомпозитів, наповнених відходами природного походження у якості в'язучого компонента використано крохмаль, міздряний клей марки К_{3,5} (рис.2.13 а).

Для наповнення системи використано деревне борошно (рис. 2.13, б), волокна льону, кавову гущу дрібного помолу, подрібнене сушене листя волоського горіха, койр кокосу та подрібнену соломку. Вміст наповнювачів в біокомпозитному матеріалі варіювався в межах 80...130 мас. ч.

Технологія формування біокомпозитів складається з наступних етапів. Спочатку просушували інгредієнти для видалення вологи та дозували компоненти матеріалу на аналітичних вагах марки ВЛА-200 з точністю до 0,0001 г.



а



б

Рис. 2.13. Загальний вигляд компонентів у вихідному стані: а – гранул глютину; б – порошок деревного борошна

Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст компонентів у співвідношенні на 100 мас. ч. матриці. Приготування матриці (гелю крохмалю) полягало в наступному: на аналітичних вагах наважували 10 грам крохмалю, 10 грам холодної води та 50 грам гарячої води. Спочатку змішували крохмаль з холодною водою. Потім до розмішаної суміші додавали гарячу воду, ретельно перемішували та варили протягом 3 хвилин до утворення біло-прозорої суміші.

Під час формування матриці з глютину використано наступну технологію: дослідних зразків полягало в отриманні водного розчину глютину та деревного борошна, які змішували до отримання однорідної суміші. Глютин розчиняли у воді протягом 3 год за температури 50 °С із розрахованим співвідношенням компонентів. Вміст гранул глютину (m) визначали за формулою:

$$m = \frac{x \cdot m_p}{100 - W},$$

де x – концентрація розчину, %

m_p – маса розчину, г;

W – вологість гранул глютину, %.

Вміст води (m_v) визначали за формулою:

$$m_v = m_p - m$$

Вміст гелю крохмалю розраховується відповідно до об'єму форми. Після зважування гелю, до нього додаємо в необхідній кількості модифікатор з наступним ретельним вимішуванням суміші.

До даної суміші додаємо наповнювач та ретельно перемішуємо для забезпечення високої однорідності композиції.

В результаті змішування деревного борошна з розплавом глютену отримують композицію агломерованих частинок порошку (рис. 2.14).

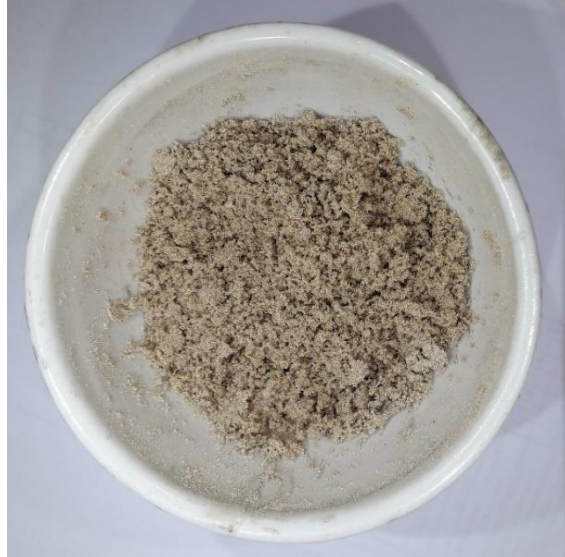


Рис. 2.14. Композиція з деревного борошна просоченого глютином

Для формування заготовок використано прес-форму (рис. 2.15), що складається з втулки та пуансонів, які стискають композицію всередині втулки.



Рис. 2.15. Загальний вигляд пресформи для формування біокомпозитних зразків

Формування та термічну обробку біокомпозитів проводили під тиском. Провести заповнення форми та забезпечити стиснення композиції. При нагріванні до 40 °С протягом 1 год відбувається усадка через зменшення в'язкості композиції та видалення води. При подальшому нагріванні до 60 °С протягом 2 год відбувається усадка через інтенсивне видалення води. Через 1,5 год за температури 80 °С починається структурування гелю, при цьому композиція залишається неструктурована. Витримка протягом 1,5 год при 130 °С забезпечує тверднення біокомпозиту. Усадка складає від 5 мм до 9 мм по висоті зразка.

Для уникнення пружної післядії та розширення матеріалу під час термічної обробки пуансони фіксують за допомогою струбцини, яка додатково стискує композицію в прес-формі (рис. 2.16). Після термічної обробки за високої температури відбувається видалення в'язучого через зазори (рис. 2.17).



Рис. 2.16. Загальний вигляд пристосування для фіксації пуансонів: 1 – пресформа; 2 – струбцина

Зразок після термічної обробки композиції (рис. 2.18) видаляють з прес-форми та піддають додатковій термічній обробці (табл. 2.7).



Рис. 2.17. Загальний вигляд пресформи після термічної обробки



Рис. 2.18. Загальний вигляд зразків біокомпозитів

Табл. 2.7. Режим термічної обробки біокомпозитів

T0	T1	T2
T = 40 °C, t = 30 хв	T = 150 °C, t = 1 год. + тиск + T = 150 °C, t = 1 год.	T=150 °C, t=2год.
T = 40 °C, t = 30 хв	T = 150 °C, t = 1 год. + тиск + T = 150 °C, t = 1 год.	T=150 °C, t=2год.
T = 40 °C, t = 30 хв	T = 150 °C, t = 1 год. + тиск + T = 150 °C, t = 1 год.	T=150 °C, t=2год.
T = 40 °C, t = 30 хв	T = 150 °C, t = 1 год. + тиск + T = 150 °C, t = 1 год.	T=150 °C, t=2год.

3. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТІВ

3.1. Розробка біокомпозитів на основі крохмального в'язучого

Формування біокомпозитних зразків на основі матриці з крохмального гелю полягало в отриманні однорідної композиції, до складу якої входили в'язуче та деревне борошно. Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст компонентів на 100 мас. ч. крохмального гелю.

Приготування в'язучого на основі крохмального гелю для формування біокомпозитних зразків проводили наступним чином. На першому етапі змішували порошок крохмалю з холодною водою у співвідношенні 10 г крохмалю на 10 г води. Після ретельного змішування до отриманого розчину додавали 50 г гарячої води ($t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) та підігрівали розчин до температури $50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2-3 хв до утворення напівпрозорого гелю. Життєздатність крохмального гелю становить не більше 15-20 хв. До складу в'язучого вводили наповнювач (деревне борошно) з дозованим вмістом від 40 мас. ч. до 60 мас. ч. та ретельно перемішували композицію з метою забезпечення її однорідності. Отриману композицію поміщали у прес-форму під тиском 10-20 МПа з фіксацією пуансонів для забезпечення високої щільності композиції і уникнення розшарування та піддавали термічній обробці: витримка протягом 6 год за температури $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ та 2 год за температури $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далі зразки видаляли з прес-форми та піддавали додатковій термічній обробці протягом 3 год за температури $90\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Технологічний режим формування біокомпозитних матеріалів визначається зусиллям стискування композиції в порожнині прес-форми, що призводить до отримання біокомпозитних зразків з різним ступенем щільності. В роботі використано прес-форму у вигляді пустотілої циліндричної матриці та пуансонів, в результаті чого формування біокомпозитного матеріалу відбувалося шляхом одностороннього стиснення композиції з фіксованим розташуванням верхнього пуансона. При цьому ступінь стиснення визначається

вмістом композиції в об'ємі прес-форми, який необхідно змінювати для регулювання величини питомого навантаження. Визначення оптимального вмісту композиції в порожнині прес-форми проводили з використанням різних співвідношень маси композиції до сталого об'єму порожнини прес-форми: 10 г, 11 г, 12 г, 13 г.

За малого вмісту композиції в порожнині прес-форми (10 г) тиск пресування становив 10 МПа, в результаті чого отримується зразок зі спотвореною формою через високу усадку в результаті інтенсивного видалення вологи (рис. 3.1, а). Виникнення наскрізної радіальної тріщини зумовлено формуванням високопористої структури та низькою когезійною міцністю біокомпозиту через низький ступінь стиснення композиції, в якій частинки деревного борошна втрачають зв'язок з крохмальною матрицею в результаті зменшення її об'єму під час термічної обробки за рахунок інтенсивного видалення вологи. У випадку завантаження композиції в кількості 11 г тиск пресування складав 12 МПа, що забезпечило формування брикету з незначною кількістю невеликих тріщин (рис. 3.1, б), які утворилися в результаті видалення вологи під час термічної обробки за температури 70 °С. Перевищення тиску пресування (15 МПа) призводить до утворення глибоких поперечних поверхневих тріщин (рис. 3.1, в), які утворюються через появу пружної післядії. Встановлено, що міцність адгезійних зв'язків виявилася нижчою порівняно із зусиллям, яке викликає розширення матеріалу після видалення з прес-форми та під впливом термічної обробки. Поява поперечного розриву біокомпозитного брикету (рис. 3.1, г) пов'язана з надлишковим вмістом композиції в прес-формі (13 г), в результаті чого тиск пресування склав 20 МПа. Це призвело до руйнування слабких фізичних зв'язків між крохмальною матрицею і частинками деревного борошна, оскільки накопичена енергія деформації вивільнюється в дефектному місці під впливом теплової енергії.

З метою підвищення міцності крохмальної матриці та усунення дефектів структури проведено модифікування біокомпозитів кістковим клеєм (глютином). Приготування модифікатора полягало в попередньому насиченні гранул глютину водою у співвідношенні 1:2

з наступною витримкою протягом 24 год за кімнатної температури. В результаті гранули глютину розчинялися у воді за рахунок руйнування фізичних зв'язків між макромолекулами амінокислот в первинній структурі білкової речовини. Для отримання однорідного розчину суміш глютину та води нагрівали на паровій бані протягом 3-5 хв. Отриманий розчин глютину дозували шляхом зважування та вводили в крохмальну матрицю. Вміст глютину варіювався в межах від 20 мас. ч. до 50 мас. ч. та розраховувався на 100 мас. ч. крохмального гелю. До суміші вводили деревне борошно в кількості 50 мас. ч. та механічно вимішували, після чого готову композицію поміщали в прес-форму та пресували за оптимального тиску 12 МПа. Наступна термічна обробка, яка полягала у витримці протягом 1 год за температури 70 °С, 1 год – 110 °С, 1 год – 150 °С забезпечувала видалення вологи з об'єму біокомпозитного матеріалу та утворення фізичних і хімічних зв'язків.

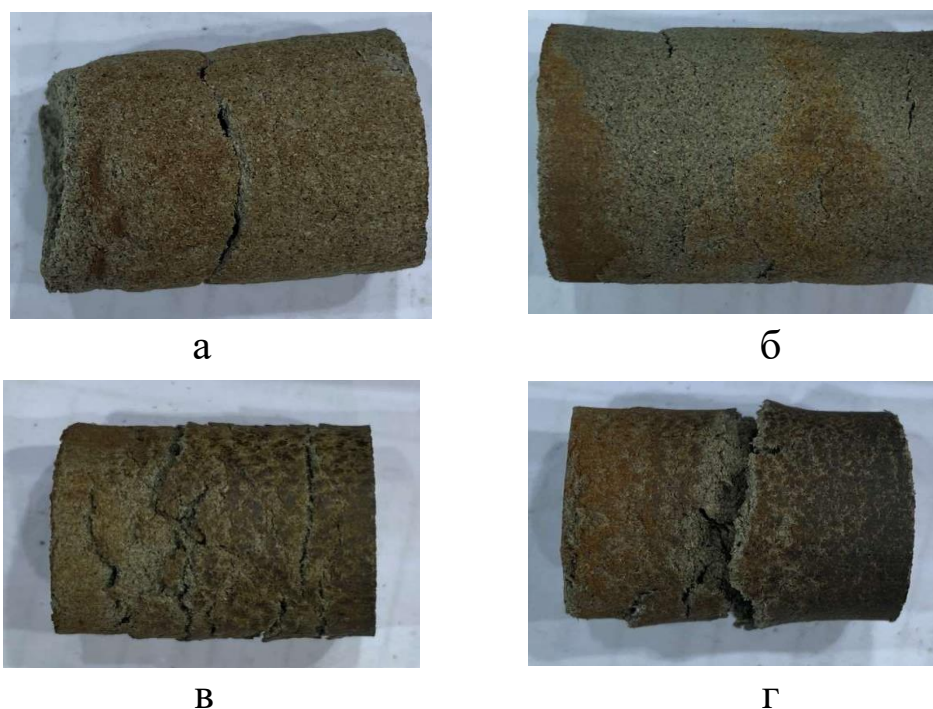


Рис. 3.1. Загальний вигляд сформованої композиції:
а – 10 МПа; б – 12 МПа; в – 15 МПа; г – 20 МПа

Встановлено, що введення в композицію модифікатора (розчин глютину) в кількості 50 мас. ч. є недостатнім, оскільки на торцевій поверхні виявлено тріщини та незначну усадку (рис. 3.2, а). Отримане

співвідношення крохмального гелю та глютину не забезпечує формування бездефектної структури біокомпозитного матеріалу, що можна пояснити додатковим введенням до складу композиції води, яка міститься у розчині глютину і спричиняє усадку в процесі випаровування під час термічної обробки. Присутні мікропори та мікротріщини на торцевій поверхні біокомпозитного зразка спричиняють викришування матеріалу (рис. 3.2, б), що пов'язано із видаленням води. Однак за вмісту розчину глютину 60 мас. ч. відбувається формування фізичних та хімічних зв'язків, які підвищують адгезійну міцність крохмальної матриці до поверхні частинок деревного борошна. Оптимальний вміст розчину глютину в складі композиції складає 70 мас. ч., що забезпечує формування однорідної щільної структури біокомпозитного матеріалу без макроскопічних дефектів з незначними усадкою після термічної обробки (рис. 3.2, в). Макромолекули амінокислот після видалення води зі складу композиції є більш міцними порівняно з макромолекулами крохмалю, що підвищує когезійну міцність полімерної матриці та адгезійну міцність зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу. Підвищення вмісту розчину глютину до 80 мас. ч. призводить до появи на торцевій поверхні зразка тріщин (рис. 3.2, г), які розташовані на периферійній частині, що пов'язано з надлишковим вмістом води в композиції, яка видаляється під час термічної обробки і викликає розшарування в зовнішніх підповерхневих шарах біокомпозитного матеріалу.

З метою надання підвищення щільності та твердості біокомпозитного матеріалу проведено дослідження визначення впливу вищого вмісту деревного борошна на особливості формування структури біокомпозитів. При формуванні біокомпозитів з підвищеним вмістом деревного борошна вміст модифікатора становив 70 мас. ч., а тривалість обробки на кінцевому етапі за температури 150 °C підвищено до 2 год для повнішого видалення вологи зі складу композиції.

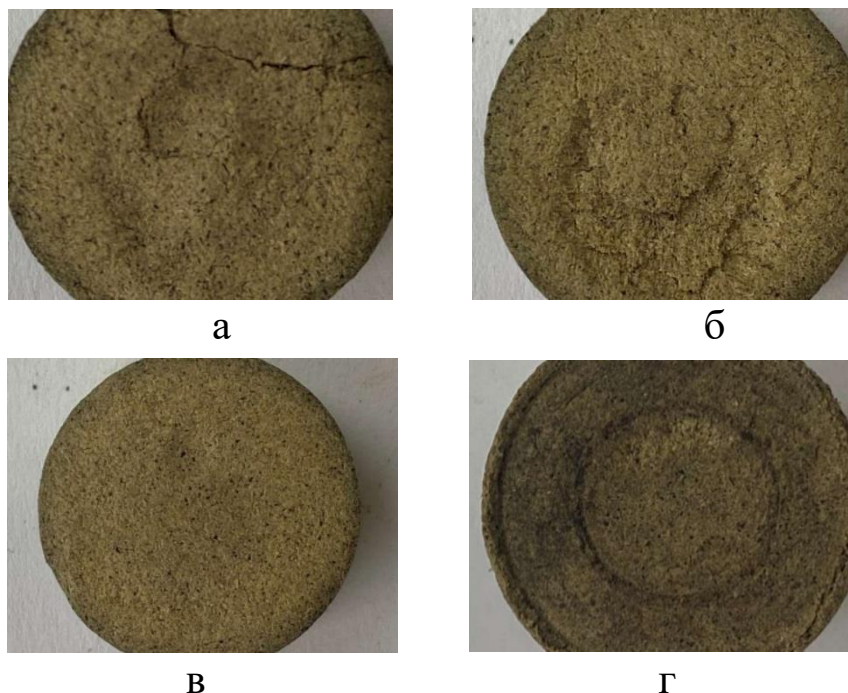


Рис. 3.2. Макроструктура біокомпозитів, наповнених 50 мас. ч. деревного борошна на основі крохмальної матриці, модифікованої кістковим клеєм в кількості: а – 50 мас. ч., б – 60 мас. ч., в – 70 мас. ч., г – 80 мас. ч.

Для біокомпозитних зразках з нижчим вмістом наповнювача 55 мас. ч. зафіксовано макротріщини на циліндричній поверхні (рис. 3.3, а), які призводять до розшарування матеріалу, що вказує на наявність надлишкового вмісту вологи, яка залишається в складі біокомпозиту через високий вміст крохмального гелю порівняно з вмістом деревного борошна. Волога не встигає випаруватись, оскільки зразки під час термічної обробки знаходяться в прес-формі, що спричиняє високу шорсткість бічної поверхні, яка утворюється в результаті тертя бічної поверхні по внутрішній поверхні прес-форми під час випресовування зразка. Тому виникає необхідність збільшення тривалості термічної обробки, що є економічно не вигідно в технологічному процесі виготовлення виробів на основі біокомпозитних матеріалів, або використання композиції з підвищеним вмістом деревного борошна, що забезпечить усунення даних дефектів структури за рахунок зменшення вмісту вологи в складі композиції.

Введення наповнювача в кількості 65 мас. ч. забезпечує формування біокомпозитного матеріалу без тріщин та розшарувань, однак з високою шорсткістю бічної поверхні (рис. 3.3, б), що пов'язано з підвищеним вмістом вологи в складі композиції. Це вказує на можливість підвищення вмісту наповнювача, який поглинає частину води та заповнює порожнечі в результаті випаровування молекул води під час термічної обробки.

Підвищення вмісту деревного борошна до 65 мас. ч. дозволяє отримати біокомпозитні матеріали без розшарувань та інших дефектів структури (рис. 3.3, в) із значно нижчою шорсткістю, що пов'язано із зменшенням вмісту вологи та вказує на вищу щільність і твердість поверхні біокомпозитного зразка. Це вказує на оптимальне співвідношення компонентів біокомпозиту, що забезпечує формування однорідної структури матеріалу.

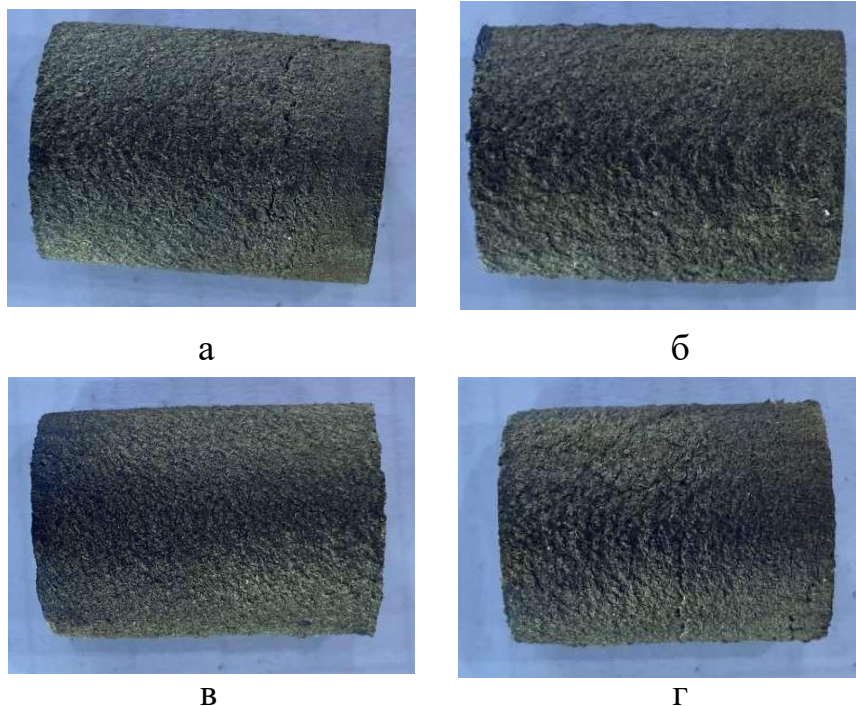


Рис. 3.3. Загальний вигляд біокомпозитів, модифікованих кістковим клеєм та наповнених деревним борошном в кількості: а – 55 мас. ч.; б – 60 мас. ч.; в – 65 мас. ч.; г – 70 мас. ч.

На зразках, які містять 70 мас. ч. деревного борошна зафіксовано невелику кількість тріщин на бічній поверхні біокомпозитного зразка (рис. 3.3, г), що пов'язано із недостатнім змочуванням частинок наповнювача модифікованою крохмальною матрицею через його

високий вміст, в результаті чого неможливо забезпечити високу адгезійну міцність компонентів матеріалу.

Експериментально встановлено, що підвищення тривалості термічної обробки до 3 год за температури 150 °С забезпечує формування однорідної макроструктури розробленого біокомпозитного матеріалу з високим ступенем щільності (рис. 3.4), оскільки після випресовування на поверхні зразків не зафіксовано утворення макроскопічних дефектів (тріщини, пори та розшарування). Однак в об'ємі матеріалу присутні дрібні пори, що забезпечує зниження питомої ваги розроблених біокомпозитних матеріалів, тому можна вважати, що розроблена технологія формування та оптимізований склад компонентів забезпечує формування біокомпозитів з підвищеною питомою міцністю.

Отже, оптимальний тиск пресування композиції складає 12 МПа, що забезпечує взаємодію компонентів біокомпозитного матеріалу з утворенням фізичних та хімічних зв'язків. У випадку низького тиску пресування відбувається руйнування матеріалу під час термічної обробки через недостатню щільність структури, а у випадку високого тиску – матеріал розшаровується через появу ефекту пружної післядії.



Рис. 3.4. Макроструктура біокомпозиту з оптимальним вмістом компонентів та підвищеною тривалістю термічної обробки

Встановлено, що за оптимального вмісту модифікатора (розчин глютину) 70 мас. ч. формується однорідна та щільна структура

біокомпозитного матеріалу, що містить мікропори, які забезпечують високу питому міцність. За меншого вмісту модифікатора частинки деревного борошна погано змочуються матрицею, що ускладнює формування та пресування композиції, а також призводить до появи макродефектів (пори, тріщини). Підвищення міцності біокомпозитних матеріалів у випадку введення модифікатора пов'язано із вищою міцністю макромолекул амінокислот порівняно з макромолекулами крохмалю, які входять до складу розчину глютину. Після видалення води зі складу композиції утворюються фізичні та хімічні зв'язки, що підвищує когезійну міцність полімерної матриці та адгезійну міцність між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Оптимальний вміст деревного борошна становить 65 мас. ч., що забезпечує формування щільної структури поверхневого шару з невисокою шорсткістю порівняно з біокомпозитами, що містять менший вміст наповнювача. Наявність рівномірно розташованих мікропор в об'ємі біокомпозитного матеріалу вказує на формування однорідної структури та оптимальне співвідношення компонентів. В біокомпозитах з меншим ступенем наповнення (55...60 мас. ч.) зафіксовано появу макротріщин на бічній поверхні через інтенсивне видалення вологи, яка міститься в розчинах крохмального гелю та глютину.

3.2. Оптимізація вмісту наповнювача в матриці

Вміст наповнювача для формування біокомпозитних зразків повинен складати більше 50 мас.ч, оскільки за високого вмісту матриці значно погіршуються механічні характеристики матеріалу. За невисокого вмісту деревного борошна 80 мас.ч. межа міцності при стисненні складає 8,1 МПа (рис. 3.5). З підвищенням вмісту наповнювача дана характеристика зростає на 34 %. Найвищі значення межі міцності при стисненні мають біокомпозитні матеріали, що містять деревне борошно в кількості 90...110 мас. ч. Оптимальний вміст деревного борошна складає 100 мас. ч., в результаті чого отримано найвищі значення межі міцності при стисненні. У випадку

введення порошку деревного борошна в кількості 120 мас.ч. межа міцності при стисненні різко знижується в 6 раз.

За низького вмісту наповнювача зразки руйнуються пластично через високий вміст термопластичної матриці (рис. 3.6, а). За оптимального вмісту наповнювача тріщина розташована під кутом 45° , що пов'язано з появою дотичних напружень (рис. 3.6, б). За високого вмісту зразки руйнуються крихко (рис. 3.6, в).

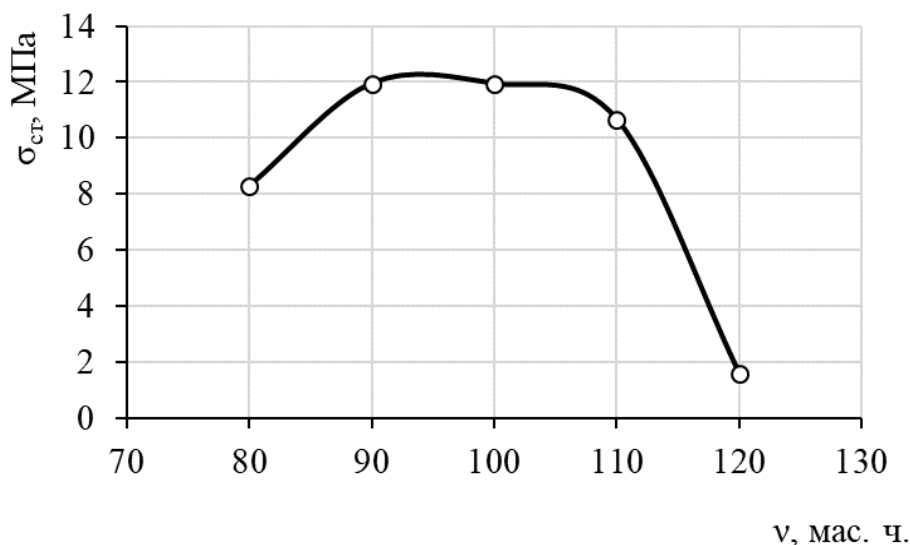


Рис. 3.5. Вплив вмісту деревного борошна на межу міцності при стисненні біокомпозитів

Після пресування композиції необхідно проводити термічну обробку, що дозволить зменшити вміст вологи або повністю її видалити. Тому пуансони пресформи затискують в струбціні з метою фіксації розмірів зразка під час термічної обробки, яка буде призводити до розширення матеріалу. Витримка за температури 70°C забезпечує прогрівання композиції та часткове видалення вологи, а наступна витримка за 100°C повинна забезпечити повне видалення вологи. Збільшення тривалості витримки за температури 100°C не забезпечує значного видалення вологи через недостатню величину одностороннього зазору, оскільки міцність зразків залишається в діапазоні незначних відхилень (рис. 3.7). Термічну обробку композиції проведено за режимом: 70°C (1 год) + 100°C . Термічну обробку композиту проведено за режимом: 70°C (1 год) + 120°C (2 год).



Рис. 3.6. Загальний вигляд біокомпозитних зразків після стиснення з вмістом наповнювача: 1 – 80 мас. ч.; 2 – 100 мас. ч.; 3 – 120 мас. ч.

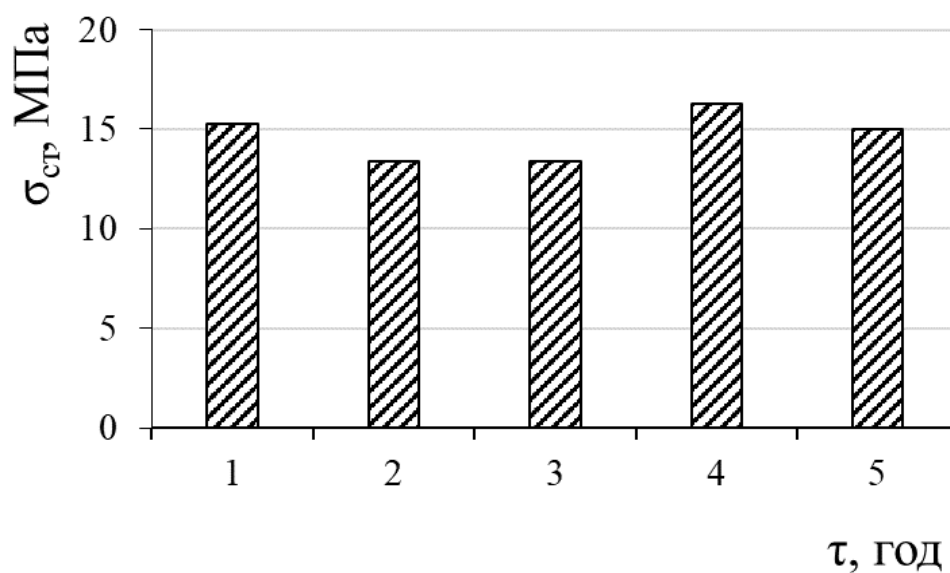


Рис. 3.7. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів від тривалості витримки композиції у формі за температури 100 °С

Твердість зростає незначно, оскільки біля торцевої поверхні волога видаляється краще (рис. 3.8). Термічну обробку композиції проведено за режимом: 70 °С (1 год) + 100 °С. Термічну обробку композиту проведено за режимом: 70 °С (1 год) + 120 °С (2 год).

Найнижче значення твердості мають біокомпозитні матеріали з термічною обробкою композиції у формі за температури 100 °С протягом 2 год. Це означає, що тривалість обробки 1...2 год є недостатньою, оскільки видалення вологи з поверхневих шарів відбувається не повністю. Найвище значення твердості мають біокомпозити з термічною обробкою протягом 3 год. За цей час з поверхні видаляється волога, в результаті чого глютин склеює між собою частинки деревного борошна. При цьому твердість зростає на 4%. Подальше зниження твердості відбувається у випадку підвищення тривалості витримки до 4...5 год, що пов'язано з наступним надходженням вологи з центральної частини. Це призводить до розшарування частинок внаслідок розм'якшення в'язучого.

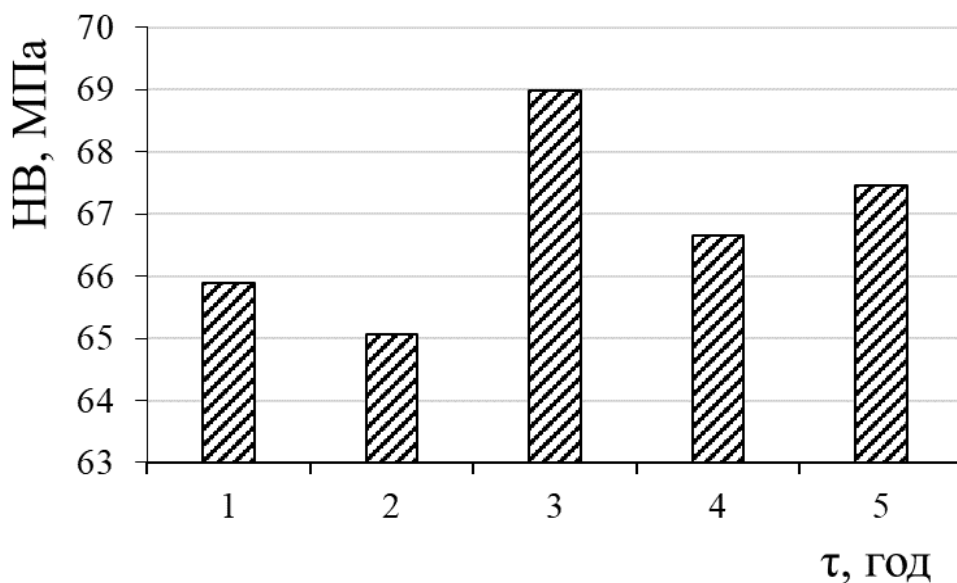


Рис. 3.8. Залежність твердості біокомпозитів від тривалості витримки композиції у формі за температури 100 °С

Після випресування зразки містять вологу, тому необхідно проводити термічну обробку безпосередньо зразків. Встановлено, що вищі значення межі міцності при стисненні (рис. 3.9) мають

біокомпозити, що пройшли термічну у формі за температури 70 °C та наступну термічну обробку за ступінчастим режимом в три етапи. Це дозволяє сформувати матрицю без розшарувань.

Термічна обробка композитів за двоступінчастим режимом забезпечує межу міцності при стисненні 9 МПа, що в 1,9...2,1 рази нижче за міцність біокомпозитів після термічної обробки за триступінчастим режимом. Згальна тривалість витримки за двоступінчастим режимом є меншою за триступінчасту, що не забезпечує повного видалення вологи та переведення в'язучого в твердий стан.

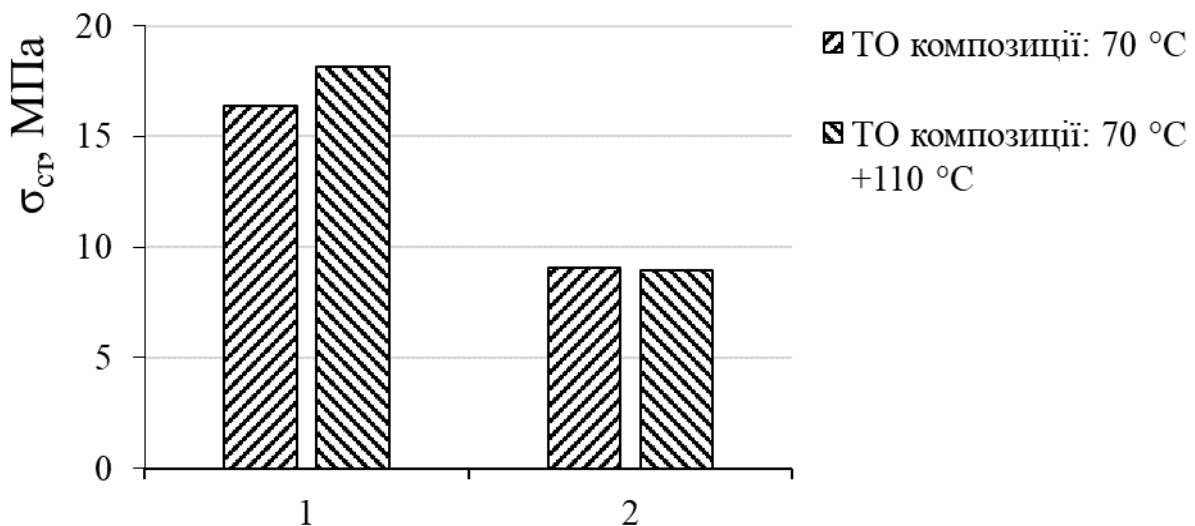


Рис. 3.9. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів від тривалості витримки зразків за режимом:

- 1 – 70 °C (1 год) + 110 °C (1 год) + 150 °C (2 год);
 2 – 70 °C (1 год) + 150 °C (2 год)

Найнижчу твердість мають біокомпозити, термічна обробка композицій яких за температури 70 °C не забезпечує видалення вологи, оскільки тривалість витримки становила 1 год. Вищу твердість мають біокомпозити, композиції яких оброблені за ступінчастим режимом в два етапи: 70 °C (1 год) + 110 °C (1 год) (рис. 3.10). При цьому загальна тривалість обробки становить 2 год, що забезпечує часткове видалення вологи за температури 70 °C та наступне підсушування за наступної витримки 1 год за температури 110 °C.

Подальша термічна обробка зразків забезпечує достатнє видалення вологи з центральної частини, що призводить до переведення в'язучого в твердий стан, який з'єднує частинки деревного борошна між собою в єдину систему. При цьому переміщення частинок та пластична деформація в'язучого під впливом індентора ускладнюється. Термічна обробка композитів за двоступінчастим режимом: 70 °С (1 год) +150 °С (2 год) призводить лише до підвищення твердості біокомпозитів, а підвищення міцності при стисненні не спостерігається, оскільки структурування інтенсивно проходить лише в поверхневих шарах, де власне відбувається пластична деформація під дією індентора.

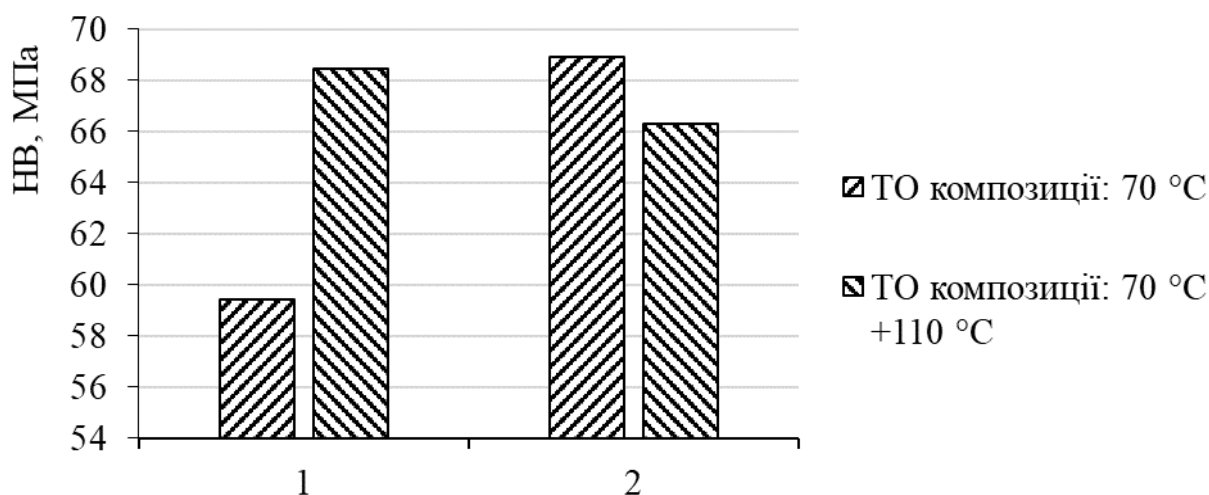


Рис. 3.10. Залежність твердості біокомпозитів від тривалості витримки зразків за режимом:

1 – 70 °С (1 год) +110 °С (1 год) + 150 °С (2 год);

2 – 70 °С (1 год) +150 °С (2 год)

Термічна обробка композитів без форми за температури 150 °С протягом 1 год забезпечує межу міцності при стисненні 9,2 МПа (рис. 3.11). Оптимальна тривалість термічної обробки зразків без форми складає 2 год, оскільки біокомпозитні матеріали мають найвищі значення (14,8 МПа) межі міцності при стисненні. Подальше підвищення тривалості витримки до 3 год призводить до незначного зниження даної характеристики, однак в технологічному аспекті збільшувати тривалість витримки є недоцільним. Витримка у 4 год

призводить до зниження у 3 рази межі міцності при стисненні, оскільки відбувається часткова втрата в'язучого та декструкція компонентів за температури 150 °С. Термічну обробку композиції проведено за режимом: 70 °С (1 год). Термічну обробку композиту проведено за режимом: 1 год при 70 °С + 1 год при 110 °С + 150 °С.

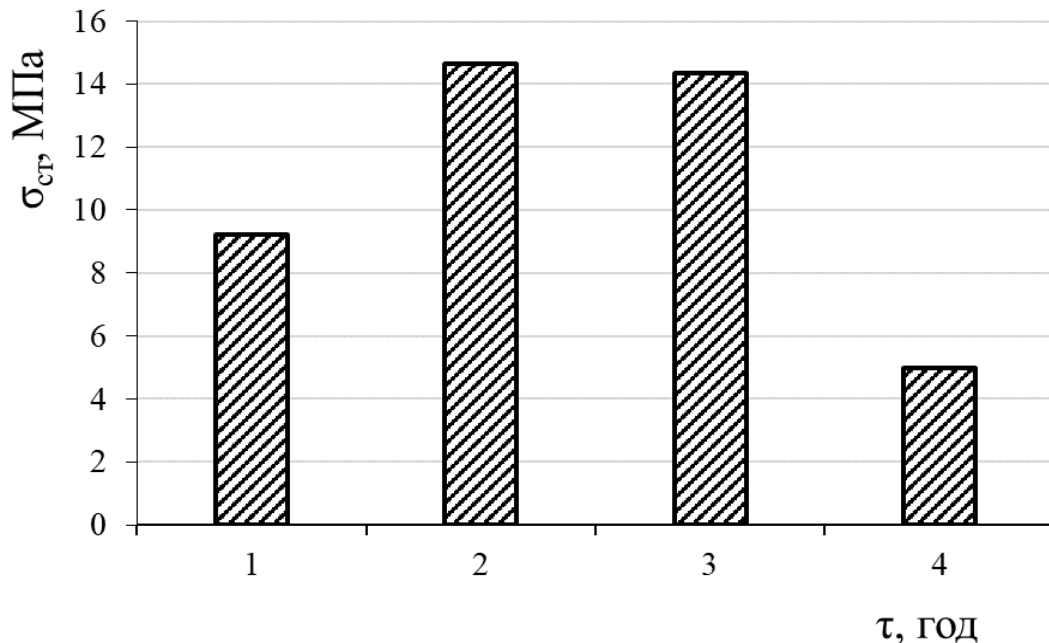


Рис. 3.11. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів від тривалості витримки зразків за температури 150 °С

Найменшу твердість мають біокомпозити (61 МПа) у випадку витримки зразків за температури 150 °С протягом 1 год, що свідчить про її недостатню тривалість (рис. 3.12). Температура 150 °С забезпечує видалення вологи з поверхневих шарів. Однак волога присутня в центральній частині в результаті чого відбувається дифузія води до поверхневих шарів, що призводить до зниження твердості.

Твердість біокомпозитних зразків з підвищенням витримки зростає, що забезпечує інтенсивне видалення вологи з поверхневих шарів, в результаті чого матеріал отримує високу щільність та твердість. Найвищу твердість отримано для біокомпозитів з витримкою зразків за температури 150 °С протягом 4 год, однак підвищення відбувається на 12%, що є мало ефективним порівняно з затратами на проведення термічної обробки.

Термічну обробку композиції доцільно провести за режимом: 70 °С (1 год). Термічну обробку композиту необхідно провести за режимом: 1 год при 70 °С + 1 год при 110 °С + 150 °С із тривалістю на кінцевому етапі 2 год.

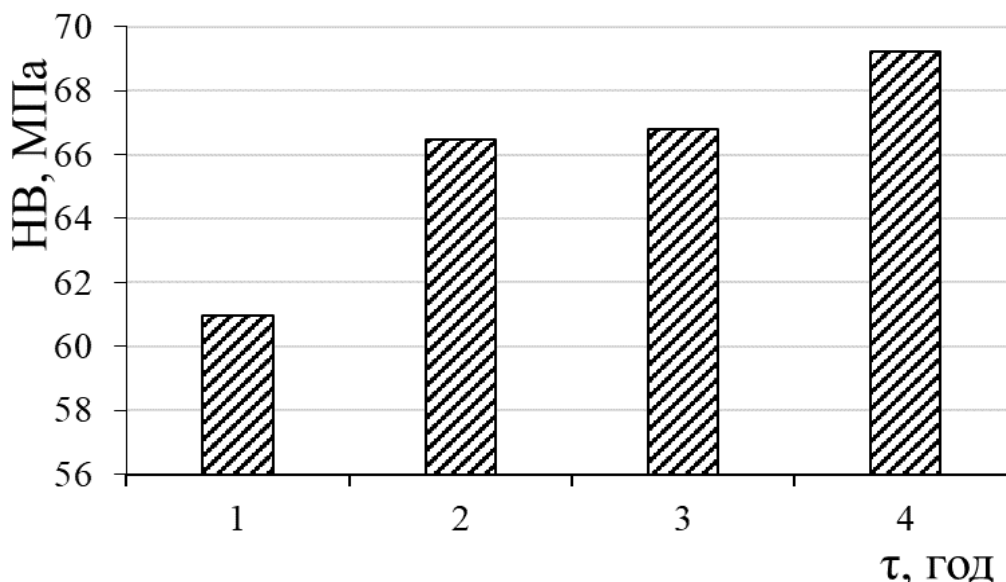


Рис. 3.12. Залежність твердості біокомпозитів від тривалості витримки зразків за температури 150 °С

За кінцевої температури термічної обробки композиції у формі 70 °С та 100 °С після випресування зразок залишається пластичним, оскільки волога повністю не видаляється. Тому виникає доцільність підвищити температуру термічної обробки композиції до 150 °С. При цьому в поверхневих шарах волога видаляється, однак всередині волога залишається, тому доцільно проводити термічну обробку зразків за ступінчастим режимом в дві стадії. На першій стадії відбувається нагрівання зразка, що підвищує дифузію води з центральної частини до периферії, де відбувається подальше видалення за вищої температури 150 °С. При збільшенні тривалості обробки межа міцності при стисненні та твердість зростають і стабілізуються за витримки тривалістю 3 год (рис. 3.13, 3.14). Термічну обробку композиції проведено за режимом: 70 °С (1 год) + 150 °С (2 год). Термічну обробку композиту проведено за режимом: 70 °С (1 год) + 150 °С.

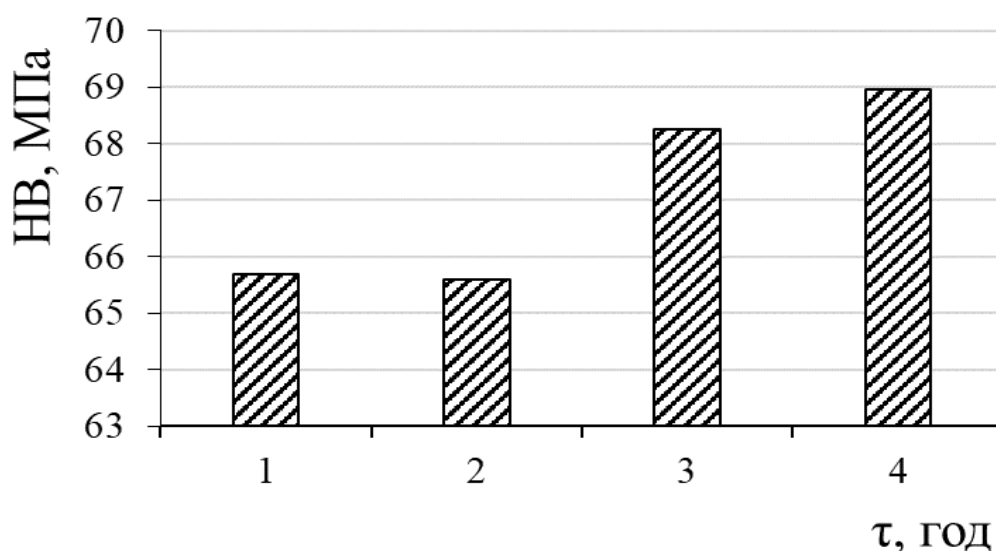


Рис. 3.13. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів від тривалості витримки зразків за температури 150 °С

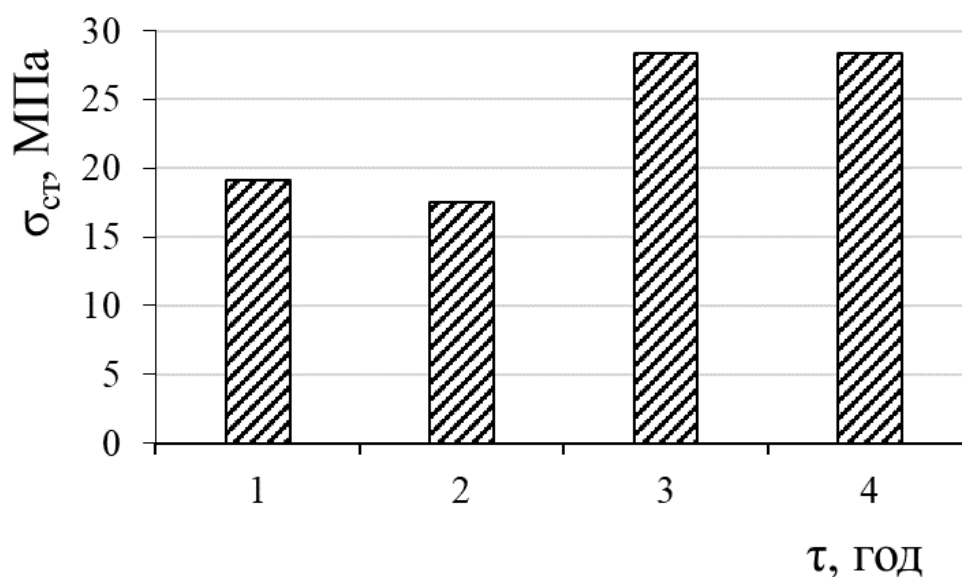


Рис. 3.14. Залежність твердості біокомпозитів від тривалості витримки зразків за температури 150 °С

3.3. Вплив модифікатора на властивості біокомпозитів

З ростом вмісту наповнювача міцність при стисненні зростає на 30% за умови введення максимально допустимого вмісту деревного борошна, що пов'язано з оптимальною кількістю клеючої речовини (рис. 3.15). З подальшим вмістом наповнювача композиція є

нетехнологічною, оскільки частинки не змочуються повністю крохмалевим гелем.

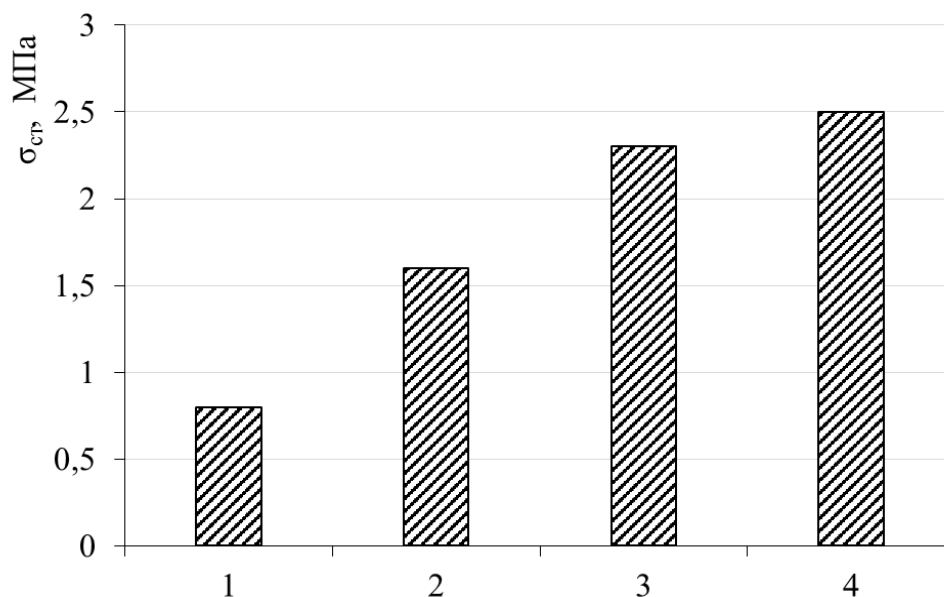


Рис. 3.15. Залежність міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів від вмісту наповнювача: 1 – 5 мас.ч.; 2 – 10 мас.ч.; 3 – 15 мас.ч.; 4 – 20 мас.ч.

За недостатньої кількості наповнювача вміст матриці є вищим, тому зразки руйнуються повністю з утворенням розшарування та викришування матеріалу (рисунок 3.16, а). У випадку збільшення вмісту наповнювача відбувається утворення магістральної тріщини (рис. 3.16, б) або неповного руйнування біокомпозитного зразка (рис. 3.16, в).

В результаті використання модифікатора (технічний желатин) в кількості 5 мас.ч. відбувається зростання межі міцності при стисненні на 40-45%, що пов'язано з формуванням більш жорсткої полімерної матриці (рис. 3.17). При цьому температура повинна становити 100 °С. За більш високої температури відбувається випаровування води та утворення пор і тріщин, які знижують міцність біокомпозиту за вищого вмісту модифікатора.



а



б



в

Рис. 3.16. Зразки біокомпозитів після стиснення з вмістом наповнювача: а – 10 мас. ч.; б – 15 мас. ч.; в – 20 мас. ч.

Біокомпозитні зразки, які містять вищу кількість модифікуючої добавки (5 мас. ч.) відрізняються кращою здатністю до пресування та утворенням більш щільної структури (рис. 3.18), що пов'язано зі зменшенням в'язкості композиції, яка складається з гелевого в'язучого та деревного борошна. Це підвищує здатність частинок наповнювача змочуватися в'язучим та пресуватися з утворенням щільної структури біокомпозитного матеріалу.

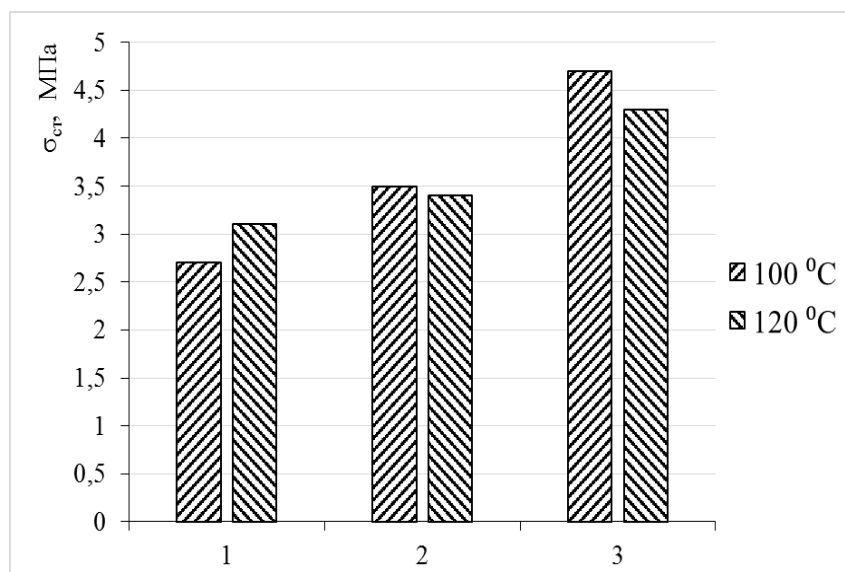


Рис. 3.17. Межа міцності біокомпозитів залежно від вмісту модифікатора: 1 – 1 мас.ч.; 2 – 3 мас. ч.; 3 – 5 мас.ч.

Вміст наповнювача деревного борошна впливає на щільність біокомпозитного матеріалу. При вмісті наповнювача 10 мас. ч. кількість пор складає 15-20 % (рис. 3.19, а), що пов'язано з наявністю розчинника (води), який в процесі операції сушіння та термічної обробки починає видалятися. При цьому відбувається усадка полімерної матриці і в окремих місцях відбувається розшарування матеріалу з утворенням пор або тріщин.



Рис. 3.18. Загальний вигляд біокомпозитів, модифікованих технічним желатином: 1 – 5 мас. ч.; б – 1 мас. ч.

За умови збільшення кількості порошку до 15 мас. ч. та 20 мас.ч. пористість знижується на 50...70 % (рис. 3.19, б, в), що пов'язано з меншим вмістом гелевої матриці, яка містить розчинник (воду). При цьому частинки деревного борошна, кількість яких є вищою, не здатні так інтенсивно піддаватися усадці порівняно з гелевою матрицею.

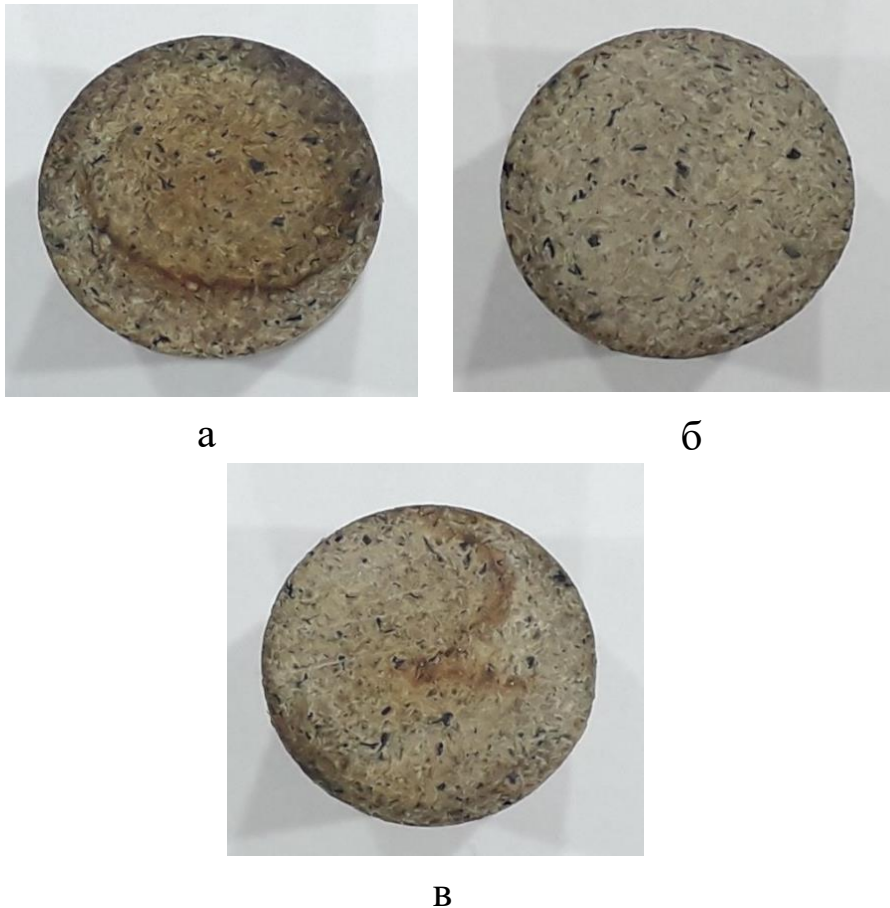


Рис. 3.19. Макроструктура біокомпозитів наповнених порошком деревного борошна:
а – 10 мас.ч.; б – 15 мас.ч.; в – 20 мас.ч.

У гарячій воді крохмаль набрякає. Це пов'язано з тим, що складова частина крохмалю (амілоза) переходить у розчин. При цьому амілопектин утворює колоїдний розчин, який називається клейстер. Амілоза здатна розчинятися у гарячій воді, але не може утворювати клейстер. Відомо, що амілопектин не розчиняється у воді, однак здатний набрякати та утворювати клейстер. Молекули таких двох полісахаридів містять залишки глюкози, які об'єднані в довгі полімерні ланцюги. Відомо, що чим довші ланцюги амілози, тим вона

більш не здатна розчиняється. В молекулі амілози таких макромолекул у середньому понад 1000, у молекулі амілопектину – значно більше.

Нагрівання крохмалю за наявності води призводить до клейстеризації, тобто руйнування структури крохмальних гранул. Цей процес проходить за трьома стадіями. В процесі нагрівання композиції

Д
О
$$\mathbf{T} \quad \Pi$$

P

M

II

U

p

A

A

М

p

III

O H

51

Q

р. 3.4. Вплив параметрів термічної обробки на твердження та механічні властивості біокомпозитів

5

а Розроблені біокомпозитні матеріали містять у своєму складі кістковий клей та гранули борошна, Кістковий клей являє собою 50% розчин клейових білків у воді, а гранули борошна складаються з борошна пшеничного першого сорту. Для забезпечення технологічності суміщення компонентів системи необхідно кістковий клей перевести у рідкий стан, що можливо за допомогою розчинення гранул у воді. Процес розчинення відбувається поступово і починається з набухання суміщених ланцюгів глютену, що

Й

D

T

супроводжується руйнуванням слабких Ван-дер-Ваальсових зв'язків і розділенням макромолекул амінокислот. Для інтенсифікації процесу розчинення суміш нагрівають до температури 50 °С і витримують до 3 год. В результаті отримують однорідний розчин, який здатний насичувати поверхню частинок деревного борошна. Після суміщення отриману композицію поміщають у порожнину прес-форми і піддають одновісному стисненню, в результаті чого отримують конфігурацію виробу із заданою щільністю. Частинки деревного борошна перебувають у механічному зачепленні, міцність якого є невеликою.

Для підвищення міцності біокомпозитного матеріалу необхідно видалити із розчину воду, що забезпечить відновлення між макромолекулами амінокислот фізичних зв'язків. Поступове видалення води відбувається за температури вище 0 °С, однак процес буде досить довготривалий, що є недопустимим в технологічному процесі виготовлення виробів. Інтенсифікувати процес тверднення біокомпозитного матеріалу можливо у випадку обробки композиції за температури вище 100 °С, оскільки за такої температури відбувається інтенсивний перехід рідини у газовий стан з наступним видаленням молекул води зі складу композиції. У випадку обробки пресовки в тепловому полі пара під тиском руйнує виріб з утворенням розшарувань, тріщин та пор, тому термічну обробку необхідно проводити в прес-формі під фіксованим тиском для уникнення розширення пресовки. Тривалість витримки композиції у тепловому полі становила 30 хв, а температура змінювалась в діапазоні 120...150 °С. Після видалення з прес-форми пресовки зберігали цілісність, однак для повного видалення вологи і надання максимальної міцності матеріалу біокомпозитні зразки поміщали в камеру сушильної камери з температурою 150 °С та витримкою 1 год. Температуру 150 °С вибрано з метою інтенсифікації процесу тверднення біокомпозитного матеріалу.

В результаті теплової обробки композиції в прес-формі за температури 120 °С та наступної обробки біокомпозитних зразків за температури 150 °С отримали зруйнований матеріал з декількома радіальними тріщинами, які розділяють повністю зразок (рис. 3.20, а).

Розшарування відбулось в напрямку, перпендикулярному до осі прикладання зусилля стиснення, що вказує на недостатній тиск під час пресування композиції або низьку температуру термічної обробки композиції, яка не забезпечила повне видалення вологи. Попередньо визначено, що оптимальне значення питомого навантаження складає 10 МПа, перевищення якого призводить до появи пружної післядії. Тому доцільно підвищувати температуру термічної обробки композиції у прес-формі. В результаті обробки композиції за температури 130 °С та наступної термічної обробки кількість розшарувань та величина їх поширення зменшилась (рис. 3.20, б), що вказує на повніше видалення вологи з композиції на першому етапі термічної обробки.

В результаті підвищення температури обробки композиції до 140 °С відбувається більш повне видалення вологи, оскільки після термічної обробки біокомпозитних матеріалів зафіксовано одну тріщину в нижній частині зразка у вигляді розшарування (рис. 3.20, в), що спричинена недостатнім тиском пресування, оскільки навантаження прикладалось у верхній частині зразка.

Обробка композиції за температури 150 °С забезпечує появу розшарування в радіальному напрямку (рис. 3.20, г), що вказує на високий ступінь видалення вологи з композиції на першому етапі термічної обробки. Подальше підвищення температури призводить до термодеструкції поверхневих шарів біокомпозитного зразка, які контактують безпосередньо із стінками прес-форми, тому доцільно для збільшення кількості видалення вологи підвищувати тривалість витримки у тепловому полі.

Підвищення тривалості витримки у тепловому полі до 40 хв за температури 150 °С призвело до появи незначного розшарування (рис. 3.21, а), яке не поширюється повністю на поперечний переріз, що свідчить про позитивний вплив вищої тривалості витримки.

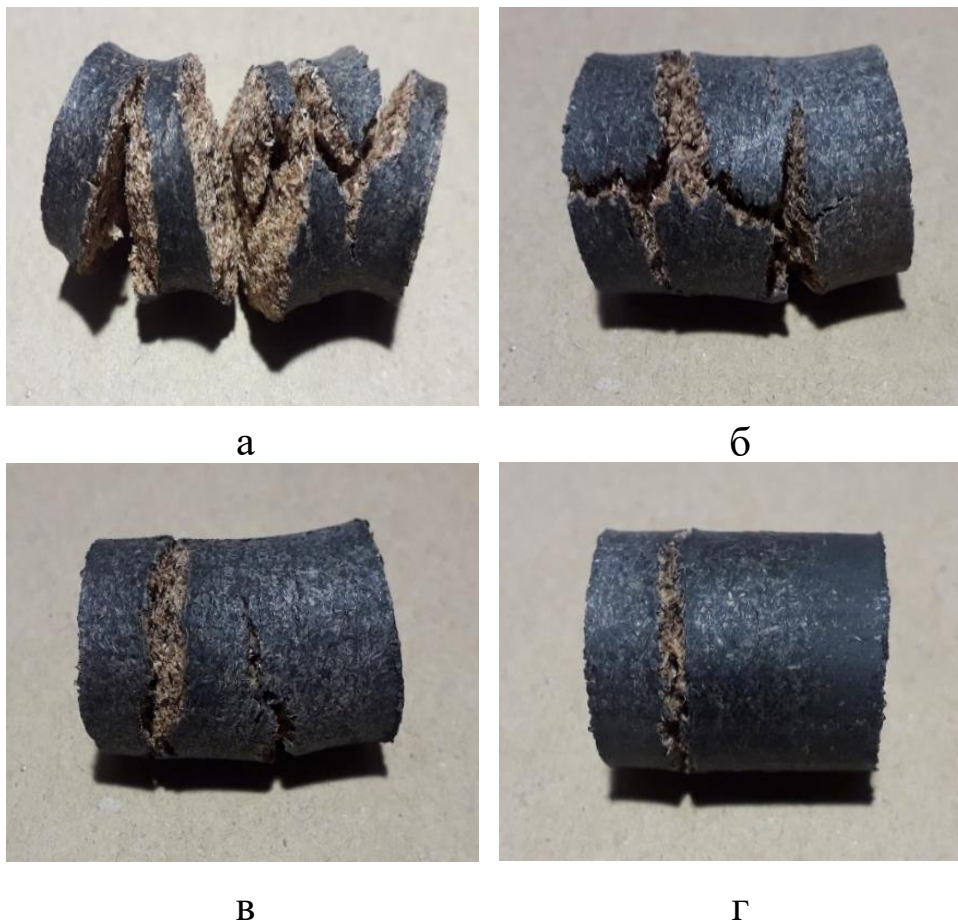


Рис. 3.20. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, оброблених в тепловому полі протягом 30 хв за температури: 1 – 120 °С; 2 – 130 °С; 3 – 140 °С; 4 – 150 °С

Підвищення витримки призводить до зниження вмісту води у композиції, яка перебуває під тиском в прес-формі. Витримка композиції протягом 50...60 хв забезпечує значне видалення води, в результаті чого виникає радіальна тріщина на боковій поверхні циліндричного зразка (рис. 3.21, б, в), що вказує на наявність незначної кількості води.

Обробка в тепловому полі протягом 70 хв за температури 150 °С забезпечує формування біокомпозитного зразка без макроскопічних дефектів структури (розшарування, тріщини) (рис. 3.21, г), що вказує на утворення фізичних та хімічних зв'язків між активними групами на поверхні частинок деревного борошна та глютиновою матрицею, в якій кількість води залишилось на мінімальному рівні. Наявна кількість молекул води не спричиняє появу дефектів структури, тому

тривалість витримки 70 хв є оптимальним параметром обробки композиції у тепловому полі.

Оскільки позитивний варіант формування біокомпозитних матеріалів отримано за умови довготривалої обробки (70 хв), тому виникає необхідність пошуку рішень скорочення процесу тверднення, що пов'язано адаптацією лабораторних досліджень з технологічним процесом формування біокомпозитних виробів у виробничих умовах. Відомо, що введення модифікуючих добавок забезпечує інтенсифікацію процесу тверднення, що пов'язано з появою нових хімічних та фізичних зв'язків між компонентами.

Обробка композиції у прес-формі протягом 30 хв є технологічно більш вигідною порівняно з обробкою тривалістю 70 хв, однак не забезпечує формування цілісного виробу (рис. 3.22, а) через інтенсивне видалення вологи з об'єму заготовки під час термічної обробки.

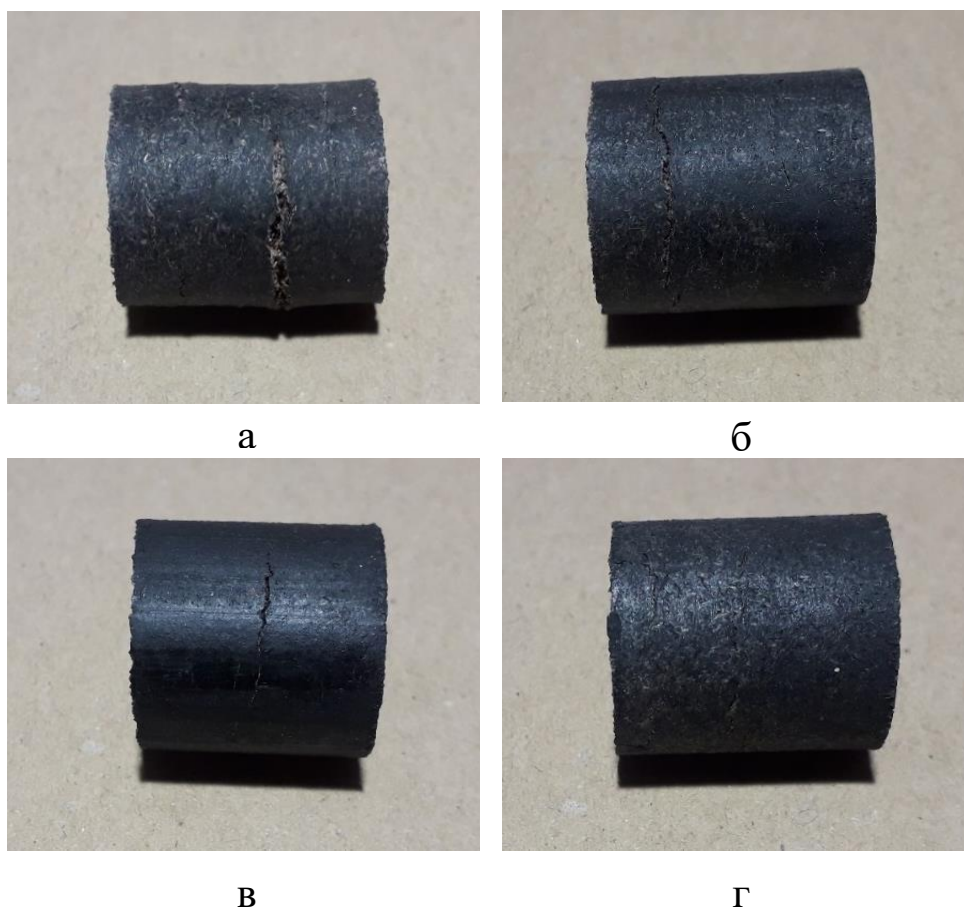


Рис. 3.21. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, оброблених в тепловому полі за температури 150 °С протягом: 1 – 40 хв; 2 – 50 хв; 3 – 60 хв; 4 – 70 хв

Введення до складу композиції модифікатора (порошок Na_2SO_4) в кількості 3...6% від об'єму розчину кісткового клею забезпечує формування цілісного виробу з витримкою композиції у прес-формі протягом 30 хв, що вказує на позитивний вплив модифікатора на тверднення біокомпозитного матеріалу. Зразки, які містять модифікатор в кількості 3%, містять невеликі тріщини (рис. 3.22, б) в нижній частині зразка, де зусилля пресування було мінімальним через застосування методу одновісного пресування, в результаті чого ступінь стиснення матеріалу в нижній частині є нижчим порівняно з іншими частинами зразка.

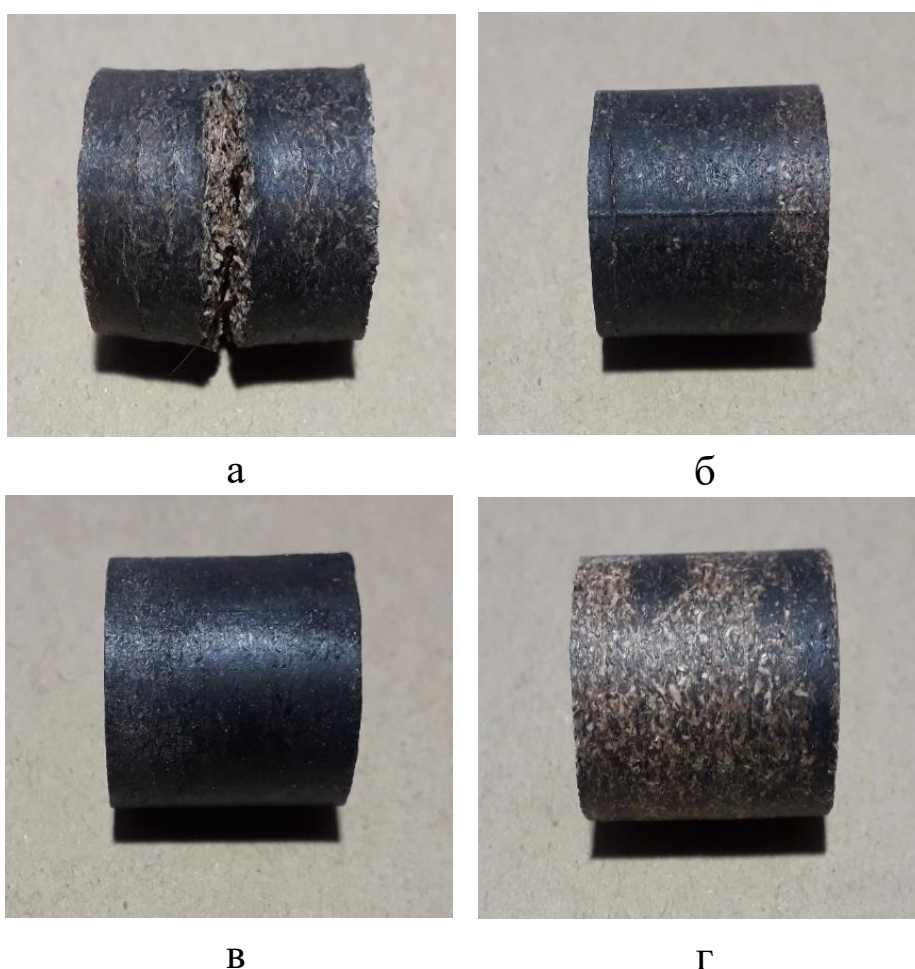


Рис. 3.22. Загальний вигляд біокомпозитних зразків з вмістом модифікатора: 1 – без модифікатора; 2 – 3%; 3 – 6%; 4 – 9%

Застосування більшої кількості модифікатора (6%) забезпечило формування біокомпозитного матеріалу без дефектів структури з гладкою бічною циліндричною поверхнею (рис. 3.22, в), що вказує на

інтенсивне формування фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозиту.

Введення модифікатора в кількості 9% дозволило зменшити тривалість витримки до 20 хв, що забезпечило формування цілісної бездефектної структури біокомпозитного матеріалу (рис. 3.22, г). Зменшення тривалості витримки позитивно вплинуло на процес тверднення, який проходив без деструкції поверхневого шару, що підтверджено отриманням світлої бічної поверхні біокомпозитного зразка.

Межа міцності при стисненні біокомпозитного матеріалу без модифікатора, композиція якого оброблена у тепловому полі за температури 150 °С складає 6,8 МПа, що на 20...24% вище порівняно з біокомпозитами, композиції яких оброблені у тепловому полі за температури 140 °С (рис. 3.23). Це пов'язано з підвищеним вмістом води у біокомпозитному матеріалі, яка не повністю видаляється через недостатню теплову енергію.

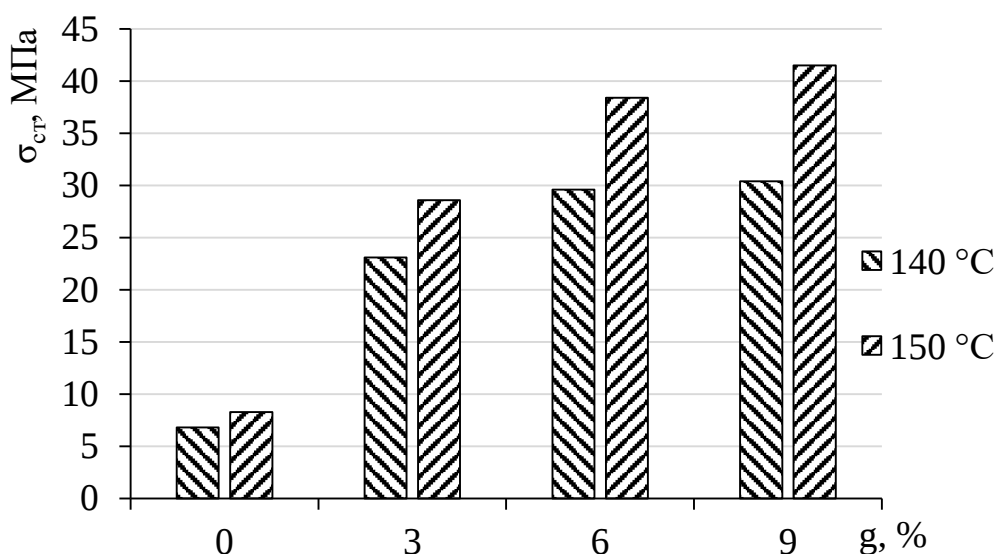


Рис. 3.23. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів, оброблених у тепловому полі від вмісту модифікатора

Введення модифікатора в кількості 3% призводить до підвищення межі міцності при стисненні на 3,5 рази, що пов'язано з підвищенням однорідності розчину глютину за рахунок рівномірного розподілу амінокислот та наступного утворення хімічних та фізичних зв'язків під час термічної обробки.

У випадку введення модифікатора в кількості 6% межа міцності при стисненні підвищується у 26...29% порівняно з вмістом модифікатора 3%, що пояснюється підвищенням концентрації модифікуючої добавки та однорідності розчину, що впливає на кількість утворених зв'язків. При введенні добавки в кількості 9% підвищення відбувається на 9...12% порівняно з вмістом модифікатора 6%, що пов'язано з оптимальним вмістом модифікатора в складі біокомпозитного матеріалу.

Оскільки під час термічної обробки відбувається втрата маси зразків, необхідно дослідити вплив витримки у тепловому полі на межу міцності при стисненні. Експериментально встановлено, що підвищення тривалості витримки до 40 хв відбувається зростання межі міцності при стисненні на 17...20% (рис. 3.24), що пов'язано зі зменшенням кількості вологи в біокомпозитному матеріалі та утворенням додаткових хімічних та фізичних зв'язків.

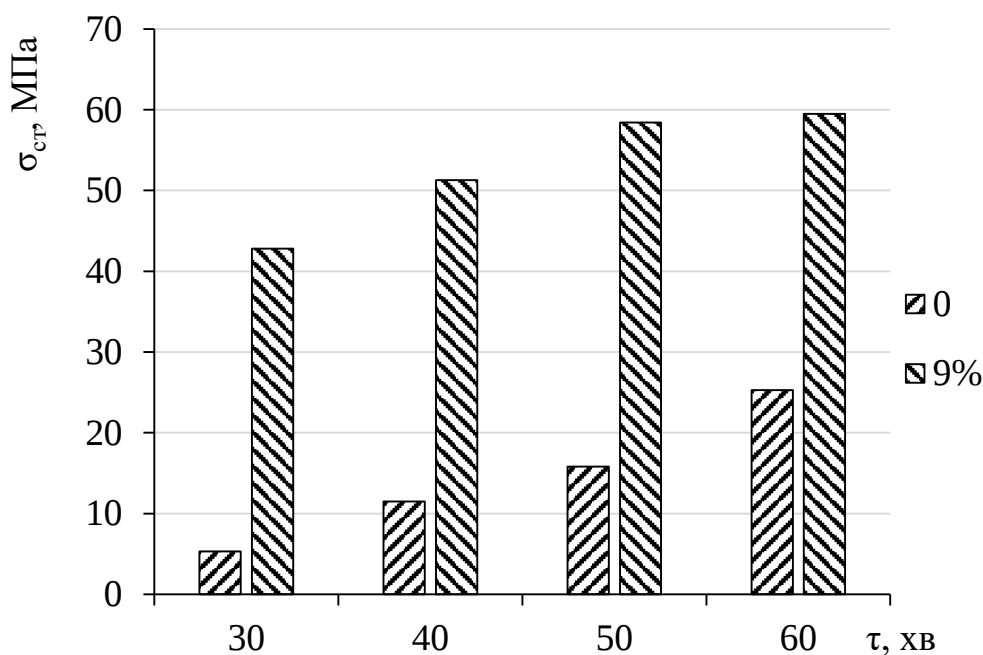


Рис. 3.24. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів від тривалості витримки у тепловому полі

Проведення термічної обробки тривалістю 50 хв та 60 хв забезпечує підвищення межі міцності при стисненні на 10...15%, причому суттєвого підвищення даної характеристики у випадку

проведення витримки 60 хв не відбувається, що вказує на стабілізацію процесу формування біокомпозитного виробу з утворенням максимальної кількості фізичних та хімічних зв'язків. Введення модифікатора в оптимальній кількості 9% забезпечує підвищення межі міцності при стисканні 86...88%, що пов'язано з формуванням однорідної структури біокомпозитного матеріалу.

3.5. Дослідження міцності при стисканні біокомпозитів, наповнених відходами рослинного походження

Формування біокомпозитних зразків проведено з використанням як біополімерної матриці кісткового клею марки К_{3,5} та наповнювачів рослинного походження. В якості наповнювачів використано продукти переробки вторинної сировини: високодисперсні частинки кавової гущі, подрібнене сушене листя, кокосовий койр та подрібнені стебла зернових культур. Вміст наповнювачів в біокомпозитному матеріалі варіювався в межах 80-130 мас. ч. на 100 мас.ч. розчину кісткового клею.

Перший етап формування біокомпозитів полягає в приготуванні 40 %-го розчину кісткового клею в камері сушильної шафи за температури 40-50 °С протягом 1 год з доведенням в'язучого до рідкотекучого стану. Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст компонентів у співвідношенні на 100 мас. ч. розчину кісткового клею та механічно змішували компоненти.

Наступним етапом є забезпечення оптимальної вологості композиції шляхом підсушування суміші в сушильній шафі за температури 40 °С протягом 30 хв (режим Т0, табл. 1). Надалі підготовлену суміш поміщають у порожнину прес-форми, пресують та проводять термічну обробку за режимом Т1, після чого зразок дістають з прес-форми та піддають термічній обробці за режимом Т2 (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Режим термічної обробки біокомпозитів

T_0	T_1	T_2
Температура $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (витримка $\tau = 30\text{ хв}$)	Температура $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (витримка $\tau = 1\text{ год}$) + додаткове пресування + $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (витримка $\tau = 1\text{ год}$)	Температура $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (витримка $\tau = 2\text{ год}$)

Експериментально встановлено, що міцність при стисненні біокомпозитів, наповнених високодисперсними частинками кавової гущі, зростає у 1,6 раз (рис. 3.25) при збільшенні вмісту наповнювача від 200 мас. ч. (31,85 МПа) до 210 мас. ч. (50,95 МПа). На поверхні зразка біокомпозиту, що містить 200 мас. ч. наповнювача, присутні дефекти у вигляді пор та тріщин (рис. 3.26, а), поява яких зумовлена інтенсивним видаленням вологи у прес-формі. Очевидно режим термічної обробки (T_1 , табл. 3.1) для біокомпозитів із даним вмістом наповнювача 200 мас. ч. не дозволяє сформувати щільну структуру у прес-формі через недостатню кількість наповнювача та надлишковий вміст вологи в композиції.

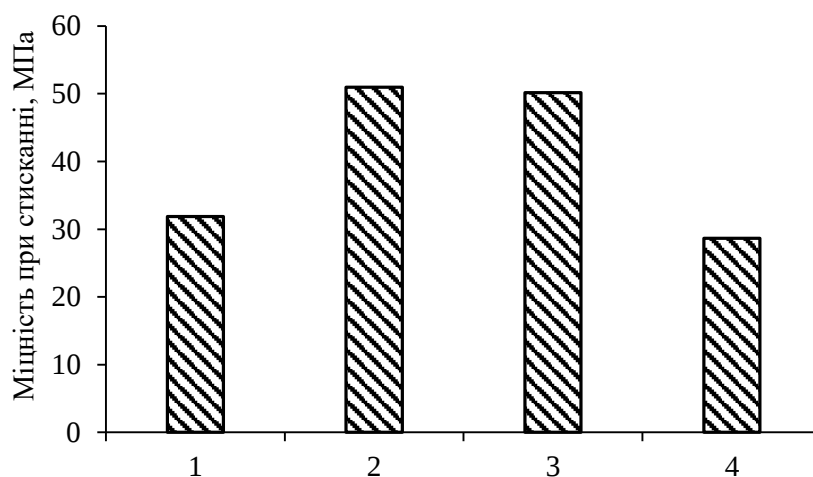


Рис. 3.25. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів, наповнених високодисперсними частинками кавової гущі, від вмісту наповнювача: 1 – 200 мас. ч.; 2 – 210 мас. ч.; 3 – 220 мас. ч.; 4 – 230 мас. ч.

Підвищення вмісту наповнювача до 210-220 мас. ч. дозволяє отримати біокомпозитні матеріали з вищою конструкційною міцністю. Про це свідчить значно менша кількість макроскопічних дефектів (рис. 3.26, б, в) на поверхні біокомпозитних зразків порівняно з матеріалом, що містить 200 мас. ч. наповнювача. На поверхні біокомпозитного зразка з вмістом 220 мас. ч. частинок кавової гущі, зафіксовано декілька мікротріщин, які знижують міцність розробленого матеріалу. Вміст води у вихідній композиції за вищих ступенів наповнення є нижчим. Крім того, вода видаляється під час термічної обробки, що дозволяє утворитись більшій кількості зв'язків між матрицею і наповнювачем, а, отже, отримати матеріал з вищою адгезійною та когезійною міцністю.

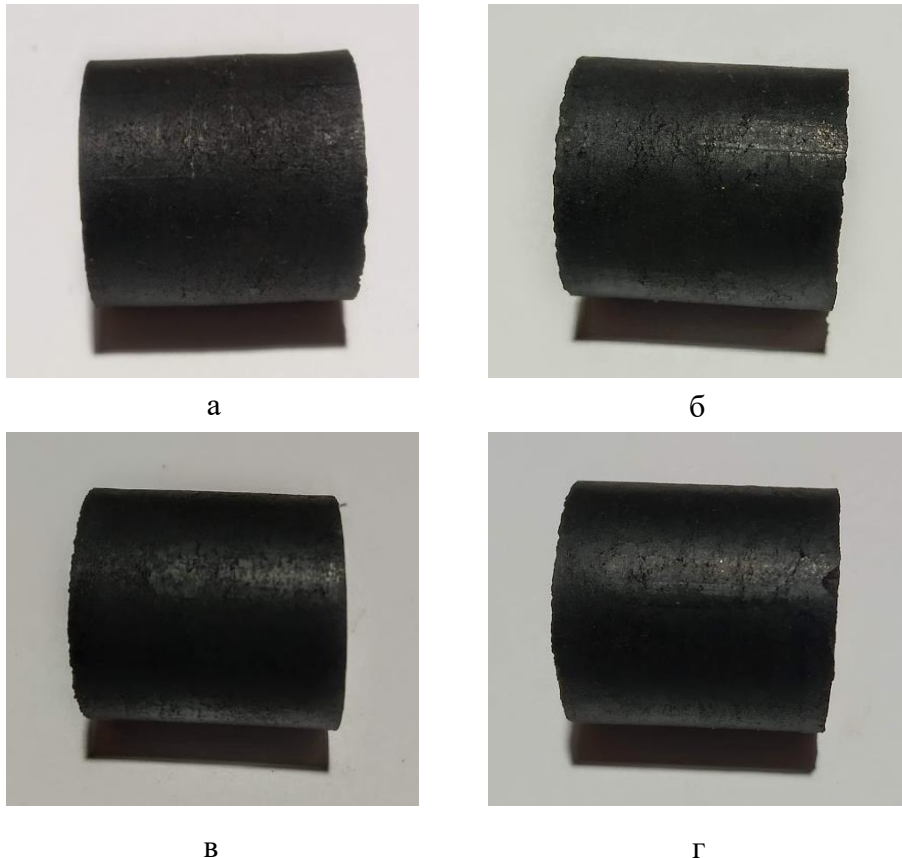


Рис. 3.26. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених високодисперсними частинками кавової гущі: а – 200 мас. ч.; б – 210 мас. ч.; в – 220 мас. ч.; г – 230 мас. ч.

Найвищу міцність при стисканні (50,95 МПа) мають біокомпозитні матеріали, наповнені високодисперсними частинками

кавової гущі в кількості 210 мас. ч. (рис. 3.25), що пояснюється оптимальним співвідношенням компонентів біокомпозитної системи, в результаті чого відбувається формування однорідної структури з невеликою кількістю макроскопічних дефектів. Підвищення вмісту наповнювача до 220 мас. ч. супроводжується незначним зниженням (на 2%) міцності при стискненні і становить 50,16 МПа.

Подальше підвищення вмісту кавової гущі до 230 мас. ч. спричиняє різке зниження міцності при стисненні в 1,8 разів (28,66 МПа), що пов'язано з формуванням системи з надлишковим вмістом наповнювача. За більшого вмісту частинки кавової гущі коагулюють, що пов'язано з недостатнім змочуванням наповнювача біополімерним в'язучим, в результаті чого відбувається утворення концентраторів напружень та розшарування матеріалу під впливом зовнішнього навантаження.

На поверхні біокомпозитного зразка, який містить 230 мас. ч. високодисперсних частинок кавової гущі, зафіксовано тріщини та багато пор різного діаметру (рис. 3.26, г). Також на торцевій поверхні зразка виявлено дефект у вигляді сколювання, що утворився під час видалення біокомпозитного брикету з прес-форми через недостатню міцність матеріалу, оскільки через недостатнє змочування частинок наповнювача в'язучим не утворилось в достатній кількості фізико-хімічних зв'язків.

Розроблені біокомпозитні матеріали, що містять в складі подрібнене листя (рис. 3.27), мають значно нижчу міцність при стискненні порівняно з біокомпозитами, які наповнені високодисперсними частинками кавової гущі, що обумовлено вищою дисперсністю частинок, отриманих в результаті подрібнення сухого листя. Частинки такого наповнювача не здатні чинити опір зміщенню локальних об'ємів біополімерної матриці під дією механічного навантаження через низьку міцність та твердість.

Встановлено, що міцність при стисненні біокомпозитів, наповнених подрібненим сушеним листям, зростає у 3 рази в результаті збільшення вмісту наповнювача до 210 мас. ч. (11,94 МПа) порівняно з біокомпозитами (рис. 3.27), що містять високодисперсні

частинки сухого листа в кількості 200 мас. ч. (3,98 МПа). Низька міцність при стисненні біокомпозитного матеріалу з вмістом наповнювача (частинки сухого листа) 200 мас. ч. обумовлена низькою твердістю частинок, а також недостатнім його вмістом в біокомпозитному матеріалі. На поверхні такого біокомпозитного зразка в центральній частині присутні макротріщини (рис. 3.28, а), які значно знижують когезійну міцність матеріалу.

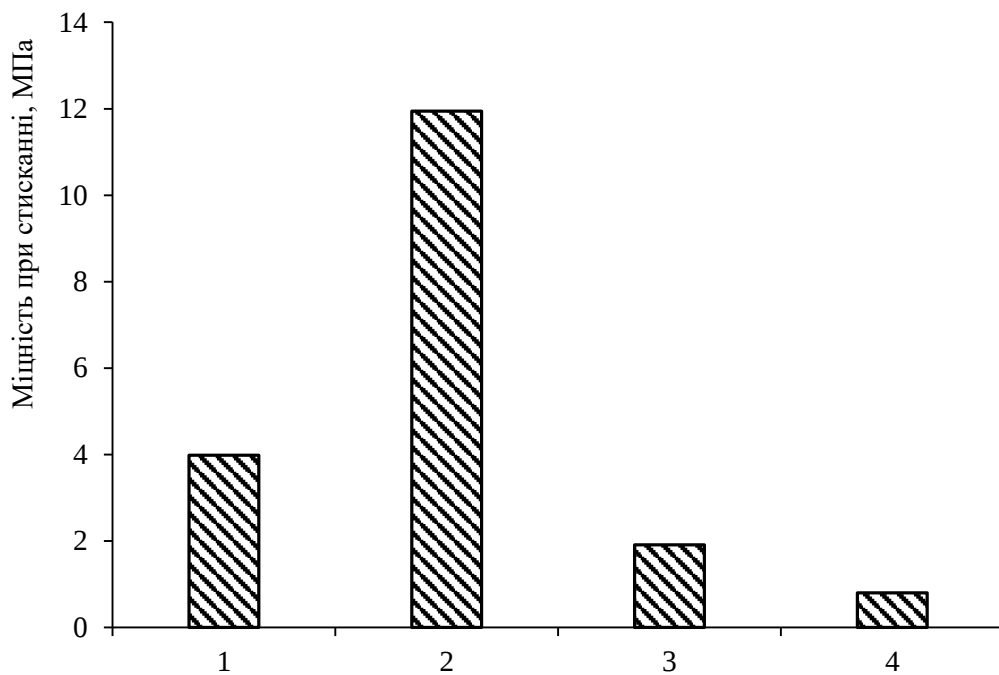


Рис. 3.27. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитів, наповнених подрібненим сушеним листям, від вмісту наповнювача: 1 – 200 мас. ч.; 2 – 210 мас. ч.; 3 – 220 мас. ч.; 4 – 230 мас. ч.

Найвищу міцність при стисненні (11,94 МПа) мають біокомпозити, що містять частинки подрібненого листа в кількості 210 мас. ч. На поверхні біокомпозитного зразка зафіксовано більшу кількість тріщин (рис. 3.28, б), які виникають через інтенсивне видаленням вологи під час проведення термічної обробки (T_1) порівняно із зразком, що містить 200 мас. ч наповнювача. У випадку вищого вмісту наповнювача зменшується вміст в'язучого, в результаті чого зменшується товщина прошарків біополімерної матриці, що призводить до усадки біополімерної матриці та

руйнування когезійних зв'язків з утворенням розшарувань у вигляді тріщин. Вищу міцність при стисненні даного біокомпозиту можна пояснити оптимальним вмістом наповнювача, в результаті чого формується однорідна структура з утворенням найвищої кількості зв'язків між компонентами системи.

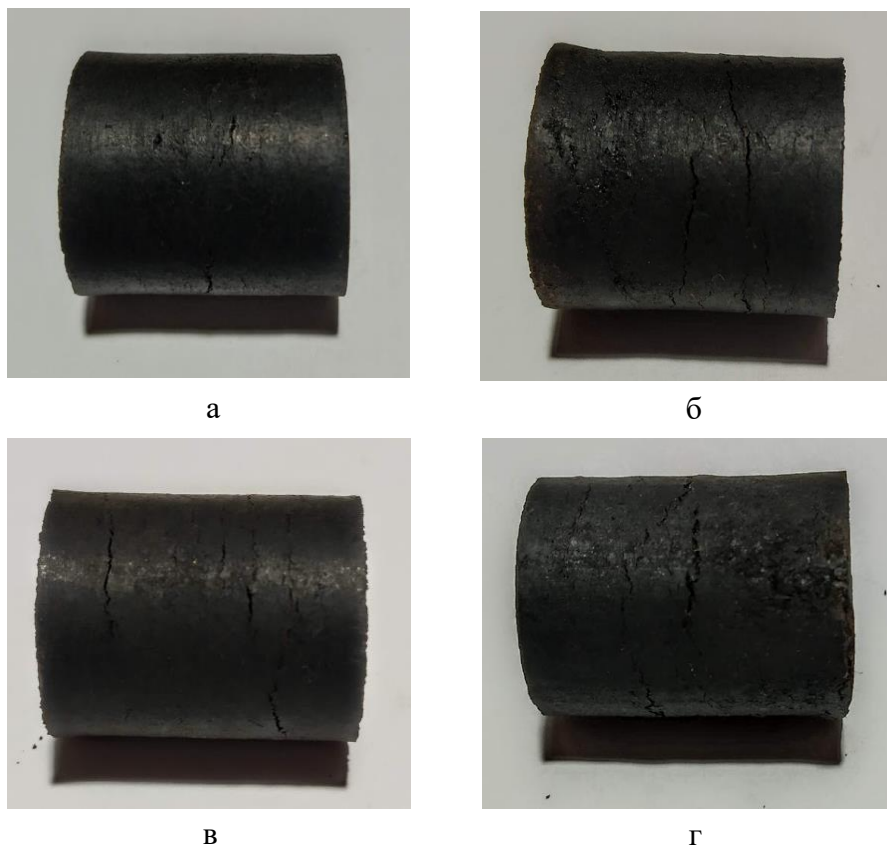


Рис. 3.28. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненим сушеним листям: а – 200 мас. ч.; б – 210 мас. ч.; в – 220 мас. ч.; г – 230 мас. ч.

Подальше підвищення вмісту подрібненого сушеного листа до 220 мас. ч. призводить до різкого (в 6,2 рази) зниження міцності при стисненні біокомпозитів, що становить 2,12 МПа. На поверхні біокомпозитного зразка даного складу виявлено більше тріщин (рис. 3.28, в) порівняно із зразком, що містить 210 мас. ч. наповнювача, оскільки погіршується ліофільна здатність біополімерного в'язучого. Зниження міцності при стисненні можна пояснити формуванням системи з надлишковим вмістом наповнювача, дрібні частинки якого

схильні до агломерації, в результаті чого формується дефектна структура з нерівномірним розподілом частинок наповнювача.

Формування біокомпозитів з вмістом наповнювача 230 мас. ч. і вище ускладнено, оскільки зростає в'язкість композиції і знижується технологічність, що пов'язано з недостатнім змочуванням частинок наповнювача в'язким. Міцність при стисненні біокомпозитів, наповнених подрібненим листям в кількості 230 мас. ч., є досить низькою і становить 0,93 МПа. Біокомпозитні зразки, що містять високодисперсні частинки сушеного листа в кількості 230 мас. ч. (рис. 3.28, г), порівняно зі зразками із вмістом наповнювача 220 мас. ч. мають пори більшого діаметру (рис. 3.28, в), а також розшарування у вигляді макротріщин. Відстань між краями тріщин є значно більшою у випадку формування зразків із вищим вмістом наповнювача, що пов'язано із недостатнім змочуванням.

Експериментально встановлено, що міцність при стисненні біокомпозитів, наповнених койром кокосу, зростає у 1,2 рази (рис. 3.29) у випадку збільшення вмісту наповнювача від 180 мас. ч. до 190 мас. ч. і становить 28,02 МПа і 33,66 МПа відповідно. На поверхні біокомпозитних зразків із такими ступенями наповнення не зафіксовано тріщин (рис. 3.30, а, б), що свідчить про утворення максимальної кількості фізико-хімічних зв'язків. Однак на поверхні присутня незначна кількість мікропор, що пов'язано із недостатнім тиском пресування або підвищеним вмістом наповнювача. Зафіксовано, що поверхня зразків є рівною, без розшарувань, оскільки наповнювач являє собою короткі волокна, які забезпечують високу когезійну міцність розроблених біокомпозитних матеріалів.

При подальшому збільшенні вмісту койру кокосу до 200 мас. ч. відбувається незначне зниження міцності при стисненні (33,24 МПа). На поверхні зразків (рис. 3.30, в) присутні кратери, які утворюються через локальне викришування частинок в результаті агломерації наповнювача. Також на поверхні присутні макро- та мікропори, які утворюються через недостатній вміст в'язучого, що призводить до зниження міцності при стисненні.

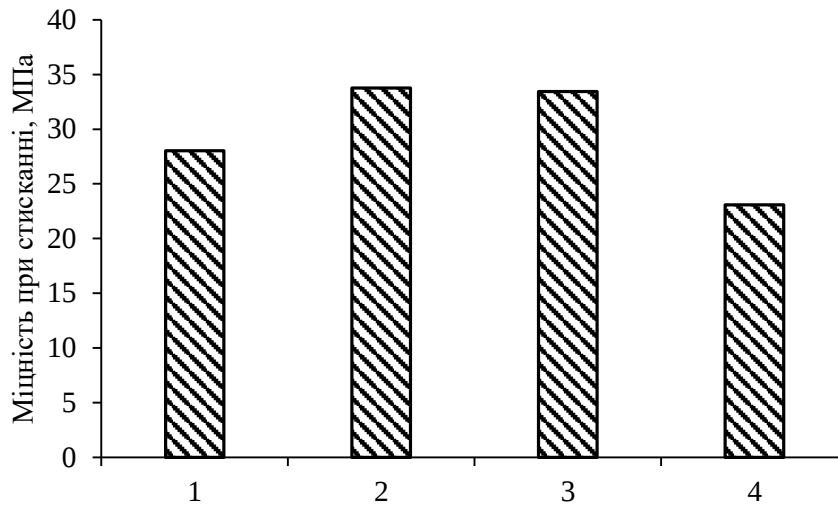


Рис. 3.29. Залежність міцності при стисненні біокомпозитів, наповнених койром кокосу, від вмісту наповнювача: 1 – 180 мас. ч.; 2 – 190 мас. ч.; 3 – 200 мас. ч.; 4 – 210 мас. ч.

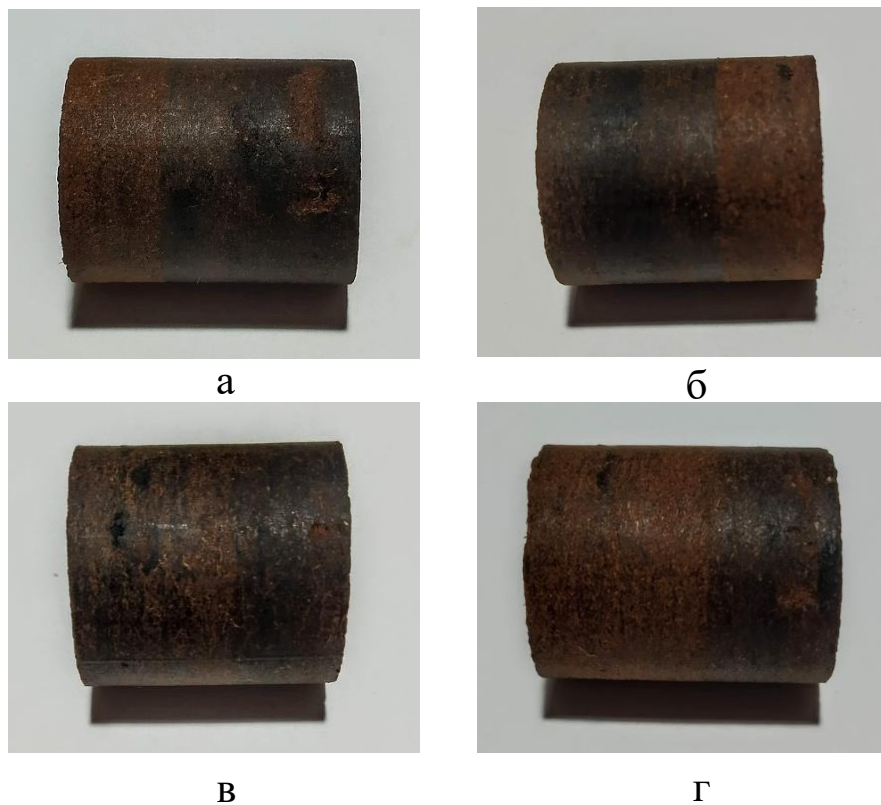


Рис. 3.30. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених койром кокосу: а – 180 мас. ч.; б – 190 мас. ч.; в – 200 мас. ч.; г – 210 мас. ч.

При подальшому збільшенні вмісту койру кокосу до 200 мас. ч. відбувається незначне зниження міцності при стисненні (33,24 МПа).

На поверхні зразків (рис. 3.30, в) присутні кратери, які утворюються через локальне викришування частинок в результаті агломерації наповнювача. Також на поверхні присутні макро- та мікропори, які утворюються через недостатній вміст в'язучого, що призводить до зниження міцності при стисненні.

Підвищення вмісту кокосового койру до 210 мас. ч. призводить до зниження міцності при стисненні в 1,4 рази (24,54 МПа), що вказує на надлишковий вміст наповнювача в біокомпозитній системі. Це призводить до формування матеріалу з недостатнім змочуванням частинок наповнювача в'язучим, в результаті чого зростає кількість дефектів структури, які виступають концентраторами напружень. На поверхні зразків присутні дрібні пори та розшарування у вигляді тріщини (рис. 3.20, г), які знижують когезійну міцність біокомпозитів.

Найвищу міцність при стисненні мають біокомпозити, які наповнені сумішшю подрібнених стебел зернових культур в кількості 190 мас. ч. (78 МПа), що пояснюється оптимальним вмістом біополімерної матриці (рис. 3.31), яка рівномірно розподілена в об'ємі біокомпозитного матеріалу і забезпечує заповнення міжчастинкового простору. Тобто частинки стебел зернових культур контактують безпосередньо з матрицею, яка має адгезійну міцність за рахунок утворення фізичних зв'язків між поверхнею наповнювача та макромолекулами глютину. Бічна поверхня зразка є однорідною з рівномірним розподілом включень у вигляді частинок подрібнених стебел зернових культур (рис. 3.32, а).

При збільшенні вмісту подрібнених стебел зернових культур від 190 мас. ч. до 200 мас. ч. відбувається зниження міцності при стисненні на 14,7% і становить 67,4 МПа, що пов'язано з формуванням неоднорідної системи з меншим вмістом біополімерної матриці. Підвищення вмісту наповнювача до 200 мас. ч. супроводжується формуванням структури біокомпозитного зразка з нерівномірним розподіленням компонентів (рис. 3.32, б) через осідання в'язучого під час термічної обробки, яка підвищує рідкотекучість біополімерного розплаву.

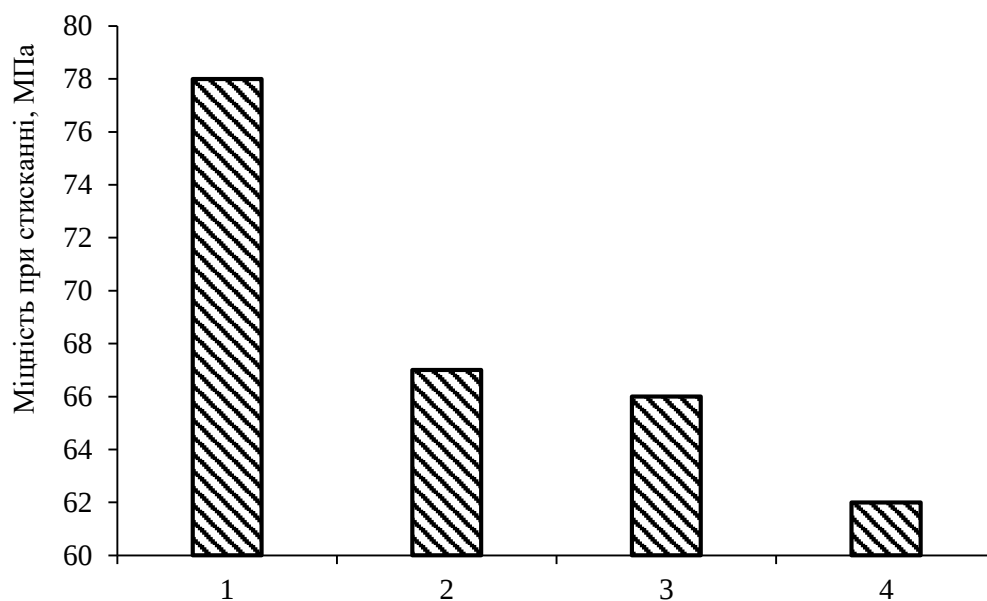


Рис. 3.31. Залежність міцності при стисненні біокомпозитів, наповнених сумішшю подрібнених стебел зернових культур, від вмісту наповнювача: 1 – 190 мас. ч.; 2 – 200 мас. ч.; 3 – 210 мас.ч.; 4 – 220 мас. ч.

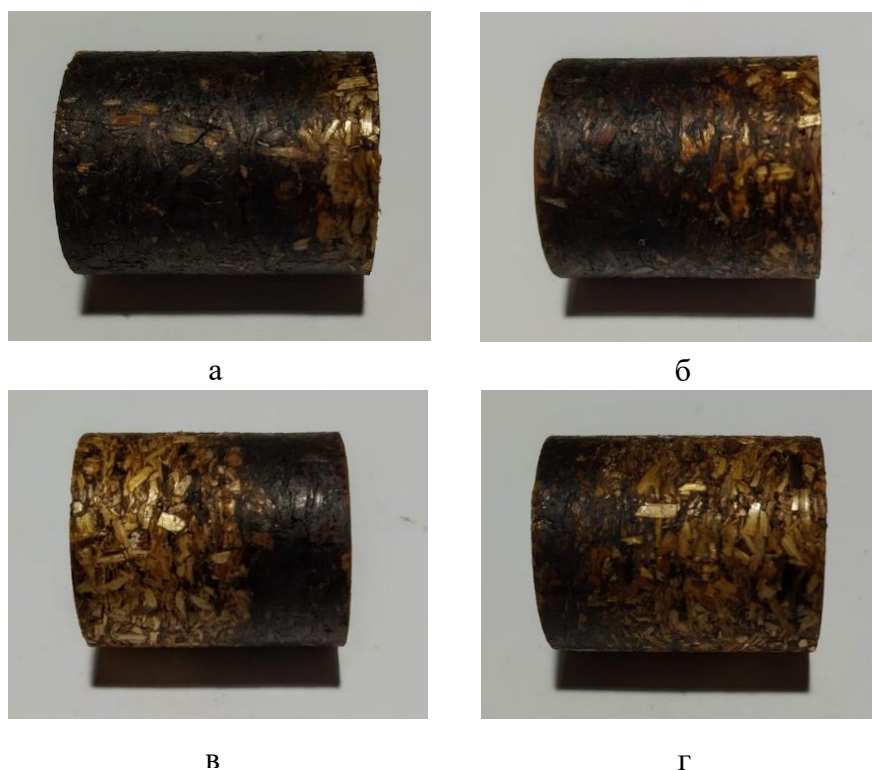


Рис. 3.32. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненою соломкою: а – 190 мас. ч.; б – 200 мас. ч.; в – 210 мас. ч.; г – 220 мас. ч.

Подальше підвищення наповнювача до 210 мас. ч. призводить до незначного зниження міцності при стисненні на 1,6% і становить 66,2 МПа. Підвищення вмісту наповнювача призводить до формування біокомпозиту із чітко вираженим розподілом частинок подрібнених стебел зернових культур у верхній частині зразка відносно матриці зразка під час пресування (рис. 3.32, в). Відповідно в нижній частині зразка після пресування та термічної обробки зафіксовано локалізацію біополімерної матриці у співвідношенні 1:3, що вказує на недостатній вміст в'язучого компонента, який забезпечує формування біокомпозитного матеріалу конструкційного призначення.

Підвищення вмісту подрібнених стебел зернових культур до 220 мас. ч. призводить до подальшого зниження міцності при стисненні біокомпозитів на 20%, що становить 62,5 МПа. На бічній поверхні біокомпозитного зразку з вмістом 220 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур зафіксовано чітко виражену орієнтацію частинок наповнювача (рис. 3.32, г), які розташовані у двох взаємно перпендикулярних напрямках відносно осі, вздовж якої прикладено навантаження стиску. В основному частинки пластинчастої форми розташовані перпендикулярно до осі навантаження, що пов'язано із компактним розташуванням частинок під час пресування та призводить до появи анізотропії властивостей.

Можна стверджувати, що максимально можливий вміст подрібнених стебел зернових культур в біокомпозитному матеріалі становить 220-230 мас.ч., що забезпечує формування виробу з високою міцністю за рахунок достатнього змочування поверхні наповнювача в'язкою матрицею, яка перебуває у рідкотекучому стані. За вищого вмісту наповнювача міцність біокомпозитів різко знижується через відсутність біополімерного прошарку між частинками.

3.6. Висновки

Оптимальний тиск пресування композиції складає 12 МПа, що забезпечує взаємодію компонентів біокомпозитного матеріалу з

утворенням фізичних та хімічних зв'язків. У випадку низького тиску пресування відбувається руйнування матеріалу під час термічної обробки через недостатню щільність структури, а випадку високого тиску матеріал розшаровується через появу ефекту пружної післядії.

Встановлено, що за оптимального вмісту модифікатора (розчин глютину) 70 мас. ч. формується однорідна та щільна структура біокомпозитного матеріалу, що містить мікропори, які забезпечують високу питому міцність. За меншого вмісту модифікатора частинки деревного борошна погано змочуються матрицею, що ускладнює формування та пресування композиції, а також призводить до появи макродефектів (пори, тріщини). Підвищення міцності біокомпозитних матеріалів у випадку введення модифікатора пов'язано із вищою міцністю макромолекул амінокислот порівняно з макромолекулами крохмалю, які входять до складу розчину глютину. Після видалення води зі складу композиції утворюються фізичні та хімічні зв'язки, що підвищує когезійну міцність полімерної матриці та адгезійну міцність між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Оптимальний вміст наповнювача, за якого відбувається підвищення межі міцності при стисканні до 12 МПа, складає 100 мас.ч., що пов'язано з мінімальною кількістю вологи, яка знижує міцність, однак при цьому забезпечує технологічну в'язкість композиції. Формування біокомпозитних матеріалів необхідно проводити з використанням термічної обробки композиції у формі та наступної термічної обробки зразків або виробів. Кінцева температура термічної обробки композиції повинна складати 150 °С, що забезпечує видалення вологи з поверхневих шарів та конструкційну стійкість зразків. Термічну обробку біокомпозитних зразків потрібно проводити за ступінчастим режимом у дві стадії (70 °С (1 год) + 150 °С (3 год)), що забезпечує повне видалення вологи з центральної частини. Такі біокомпозити мають максимальні значення межі міцності при стисненні (28,3 МПа) та твердості (68,5 МПа), що обумовлено формуванням щільної структури з рівномірним розподілом в'язучого в об'ємі композиту.

Встановлено, що за вмісту деревного борошна 20 мас.ч. пористість знижується на 50-70 %, що пов'язано з меншим вмістом полімерної матриці, яка містить розчинник воду. З підвищенням вмісту деревного борошна міцність при стисненні зростає на 30% у випадку використання максимального вмісту деревного борошна в кількості 20 мас.ч., що пов'язано з оптимальним співвідношенням клеючої речовини та порошку. Бікомпозити, які містять недостатню кількість наповнювача руйнуються повністю з утворенням розшарування та викришування матеріалу, оскільки міжфазний шар полімерної матриці не здатний витримувати значні статичні навантаження.

Встановлено, що за умови введення до складу композиції модифікатора (технічний желатин) в кількості 5 мас. ч. відбувається зростання межі міцності при стисканні на 40-45%, що пов'язано з формуванням більш жорсткої полімерної матриці за температури сушіння 100 °С. За більш високої температури відбувається інтенсивне випаровування води та утворення об'ємних дефектів, які знижують міцність біокомпозиту за вищого вмісту модифікатора.

Обробка композиції за температури 150 °С забезпечує високий ступінь видалення вологи з композиції на першому етапі термічної обробки. Подальше підвищення температури призводить до термодеструкції поверхневих шарів біокомпозитного зразка. Обробка в тепловому полі протягом 70 хв за температури 150 °С забезпечує формування біокомпозитного зразка без макроскопічних дефектів структури (розшарування, тріщини), що вказує на утворення фізичних та хімічних зв'язків між активними групами на поверхні частинок деревного борошна та глютиновою матрицею. Введення модифікатора в кількості 9% дозволило зменшити тривалість витримки до 20 хв, що забезпечило формування цілісної бездефектної структури біокомпозитного матеріалу. Зменшення тривалості витримки позитивно вплинуло на процес тверднення, який відбувався без деструкції поверхневого шару.

Введення модифікатора в кількості 9% призводить до підвищення межі міцності при стисненні у 5,3 рази, що пояснюється підвищенням концентрації модифікуючої добавки та пов'язано з підвищенням

однорідності розчину глютину за рахунок рівномірного розподілу амінокислот та наступного утворення хімічних та фізичних зв'язків під час термічної обробки. Встановлено, що в результаті підвищення тривалості витримки до 40 хв відбувається зростання межі міцності при стисненні на 17...20%, що пов'язано із зменшенням кількості вологи в біокомпозитному матеріалі та утворенням додаткових хімічних та фізичних зв'язків. Проведення термічної обробки тривалістю 50 хв забезпечує підвищення межі міцності при стисканні на 10...15%, що вказує на стабілізацію процесу формування біокомпозитного виробу з утворенням максимальної кількості фізичних та хімічних зв'язків.

Використання порошкоподібних наповнювачів природного походження дозволяє сформувати біокомпозитні матеріали конструкційного призначення, що переважають у 1,8-3,9 рази за міцністю при стисненні аналогічні матеріали, зокрема деревостружкові плити, максимальна міцність яких становить 20 МПа. Це вказує на перспективність використання компонентів органічного походження як компонентів для виготовлення конструкційних або декоративних виробів, що мають високі показники міцності та мають високу екологічну безпеку під час виготовлення та експлуатації біокомпозитних виробів. Найбільш доцільним є введення оптимального вмісту суміші частинок подрібнених стебел зернових культур в кількості 190 мас.ч., що мають високу міцність порівняно з іншими порошкоподібними наповнювачами. Частинки орієнтовані в двох взаємно перпендикулярних напрямках, що ускладнює зміщення локальних ділянок під впливом механічного навантаження стиску та забезпечує відносно високі значення міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів. За оптимального вмісту прошарки між частинками подрібнених стебел зернових культур заповнені біополімерною матрицею, яка утворює фізичні зв'язки між поверхнею частинок та макромолекулами глютину. Введення кавової гущі в кількості 210-220 мас. ч. дозволяє отримати біокомпозитні матеріали з високою конструкційною міцністю в межах 51-53 МПа, що пов'язано з формуванням однорідної системи з оптимальним співвідношенням

компонентів. Це забезпечує рівномірне адсорбування частинками кавової гущі водного розчину глютину, який під час термічної обробки здатний підвищувати рідкотекучість, що дозволяє рівномірно заповнити міжфазовий простір між частинками наповнювача та сформувати біополімерну матрицю, за рахунок чого забезпечити високу адгезійну та когезійну міцність біокомпозитного матеріалу. Використання як наповнювача койру кокосу забезпечує отримання досить високих значень міцності при стисканні (32-34 МПа) за рахунок наявності в структурі біокомпозитів мікрОВОЛОКОН, однак є малоефективним через відсутність розвинутої сировинної бази. Частинки подрібненого листа не здатні суттєво підвищувати міцність біокомпозитного матеріалу через низькі фізико-механічні характеристики наповнювача, однак за його допомогою можна регулювати в'язкість композиції та використовувати як інертний наповнювач, який має низьку собівартість.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТІВ

4.1 Біокомпозити з підвищеною стійкістю до горіння

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). 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.

Крім загальних властивостей даним матеріалам можуть надаватися додаткові спеціальні властивості, зокрема, стійкість до горіння. Стандартні листові деревостружкові плити, що мають високу питому поверхню, характеризуються підвищеною пожежонебезпекою. Тому дані матеріали мають ряд обмежень для масового застосування у класичних сферах. 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.

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.

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.

Необхідно було дослідити вплив антипіренової добавки на основі борної кислоти на стійкість до горіння біокомпозитного матеріалу, наповненого деревним борошном. Спочатку треба провести аналіз впливу антипірену у вигляді водного розчину або спиртового розчину борної кислоти на здатність до займання, а також визначити оптимальне співвідношення компонентів.

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, 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 4.1.

Табл. 4.1. 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	—

Експериментально встановлено, що горіння охоплює всю поверхню матеріалу, в результаті чого на зразку складу № 1 (табл. 4.1) присутній чорний карбонізований шар (рис. 4.1, а, б). В процесі експерименту відбувалось значне димоутворення та зафіксовано появу полум'я.

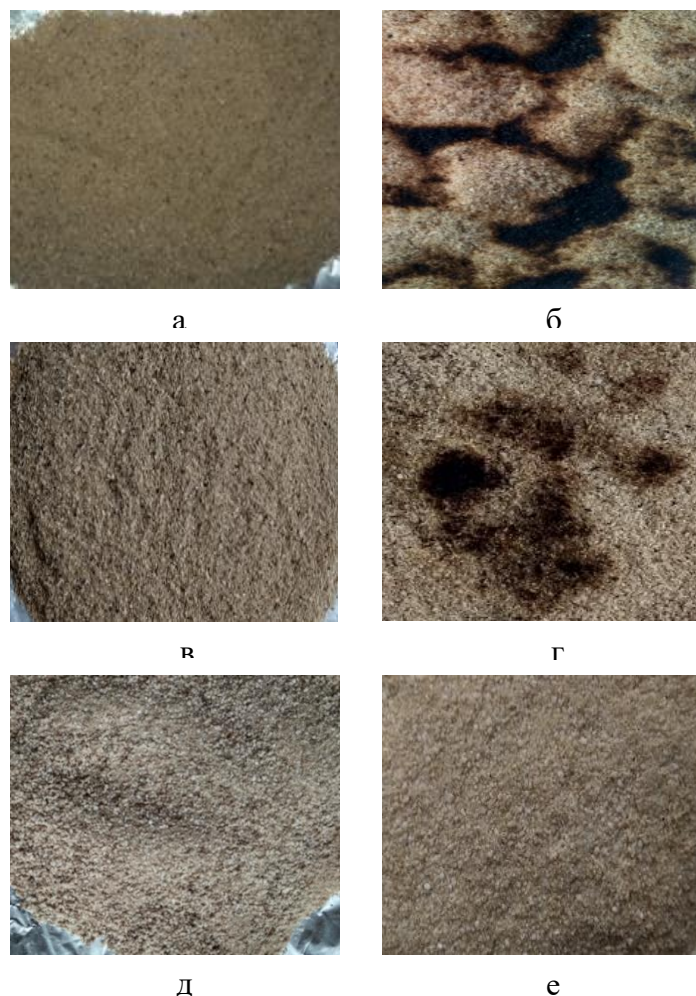


Рис. 4.1. Загальний вигляд поверхні біокомпозитних зразків після визначення стійкості до горіння: а – склад № 1 до випробування; б – склад № 1 після випробування; в – склад № 4 до випробування; г – склад № 4 після випробування; д – склад № 8 до випробування; е – склад № 8 після випробування

Встановлено, що для складу зразків № 4 візуально помітно присутність антипіренової добавки на поверхні деревного борошна (рис. 4.1, в, г). 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 потріскуванням через наявність аפרету.

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. 4.1 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°C) 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. 4.2) 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.

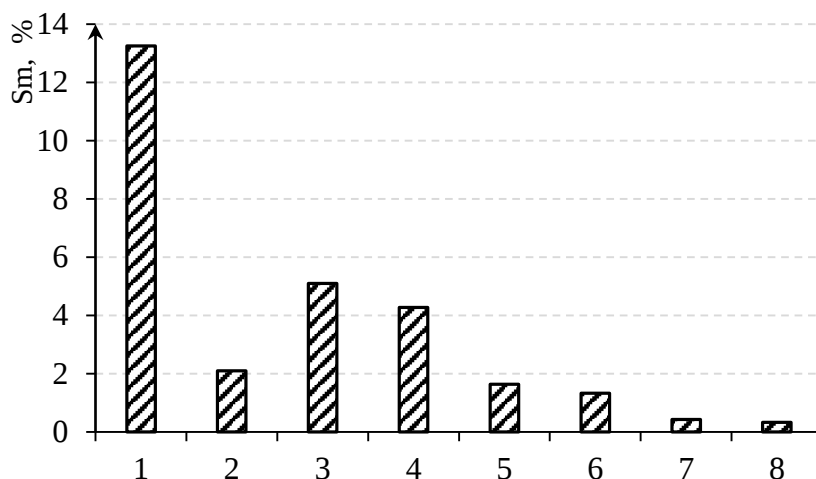


Рис. 4.2. Втрата маси розроблених композиції залежно від вмісту антипіренової добавки

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.

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.

4.2. Дослідження біодеградабельності біокомпозитів

Під час переробки рослинної сировини важливим фактором є освоєння безвідходних технологій. Зараз практично всюди використання традиційних, іноді застарілих, технологій призводить до накопичення великої маси, де не часто використовують відходи від перероблення різної біосировини.

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

Зараз все більше уваги приділяється проблемі створення біодеградабельних полімерних матеріалів для зниження навантаження на навколишнє середовище. Розробка і дослідження таких матеріалів є одним з пріоритетних напрямків розвитку науки. Сьогодні склалося 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.

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, описані способи їх отримання і сфери їх застосування, створення нових матеріалів є актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

Формування зразків на дослідження міцності при стисненні полягало в отриманні однорідної композиції, до складу якої входили розчин глютину та деревне борошно. Залежно від об'єму зразків та об'єму матриці, в якій формували зразки, підбирали кількісний вміст інгредієнтів.

Досліди показують, що властивості матеріалів залежать від температури та часу витримки.

З графіку залежності міцності при стисненні від температури та часу витримки (рис. 4.3) та діаграми коефіцієнту старіння (табл. 4.2, рис. 4.4) біокомпозитних матеріалів за підвищених температур видно, що значний вплив на властивості даних матеріалів має температура. До температури 50 °С міцність при стисненні біокомпозитів поступово знижується (на 20...30%), а при подальшому підвищенні температури границя міцності при стисненні різко падає.

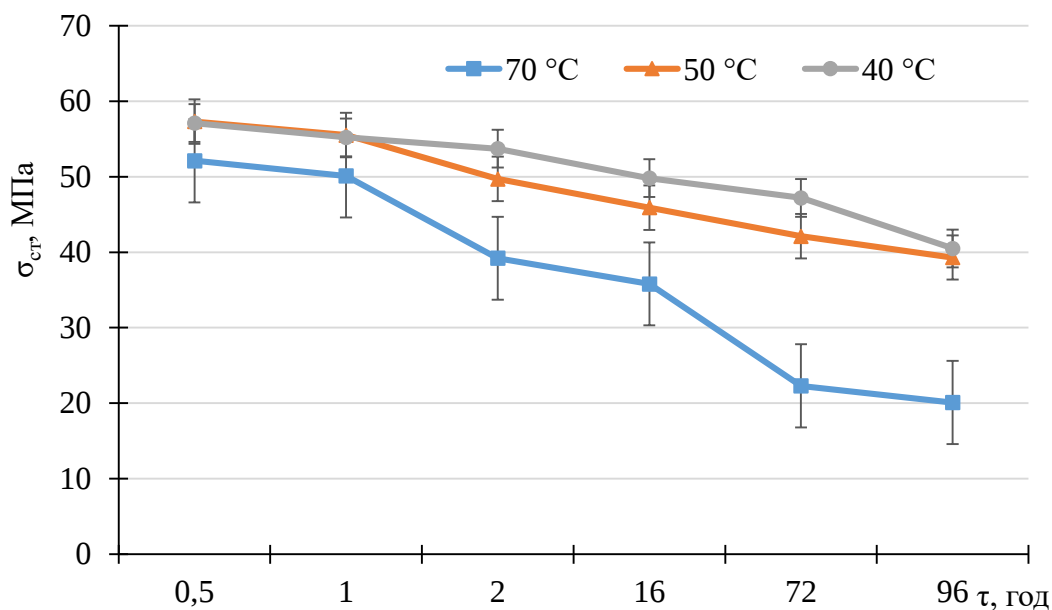


Рис. 4.3. Залежність міцності при стисненні від температури та часу витримки

Експериментально встановлено, що найменшими показними міцності при стисканні – 20 МПа спостерігаються у біокомпозиті, який піддається впливу температури 70 °С протягом 96 год, що пояснюється наявністю високих внутрішніх напружень в системі.

Таблиця 4.2. Коефіцієнт старіння біокомпозиту за підвищених температур

№	Показник $\sigma_{ст}$ (МПа) до старіння A_0	Температура витримки, °C	Час витримки, год	Показник $\sigma_{ст}$ (МПа) після старіння A_1	K_t
1	63,7	40 °C	0,5	57,1	0,9
			1	55,2	0,9
			2	53,7	0,8
			16	49,8	0,8
			72	47,2	0,7
			96	40,5	0,6
2	63,7	50 °C	0,5	57,3	0,9
			1	55,5	0,9
			2	49,7	0,8
			16	45,9	0,7
			72	42,1	0,7
			96	39,3	0,6
3	63,7	70 °C	0,5	52,1	0,8
			1	50,1	0,8
			2	39,2	0,6
			16	35,8	0,6
			72	22,3	0,4
			96	20,1	0,3

За результатами досліджень встановлено, що максимальні показники міцності при стисканні 57,1 МПа зафіксовано для біокомпозитних зразків, що піддаються впливу мінімальної температури 40 °C та за мінімального часу витримки 0,5 год.

За температури 40 °C – межа міцності при стисненні становить 60...70% її величини за кімнатної температури. Механічні властивості матеріалів залежать від тривалості випробування. За деяких температур випробуваний зразок може бути зруйнований за менш напруженого стану, відповідно кімнатній температурі, якщо вплив даного напруження буде досить тривалий час.

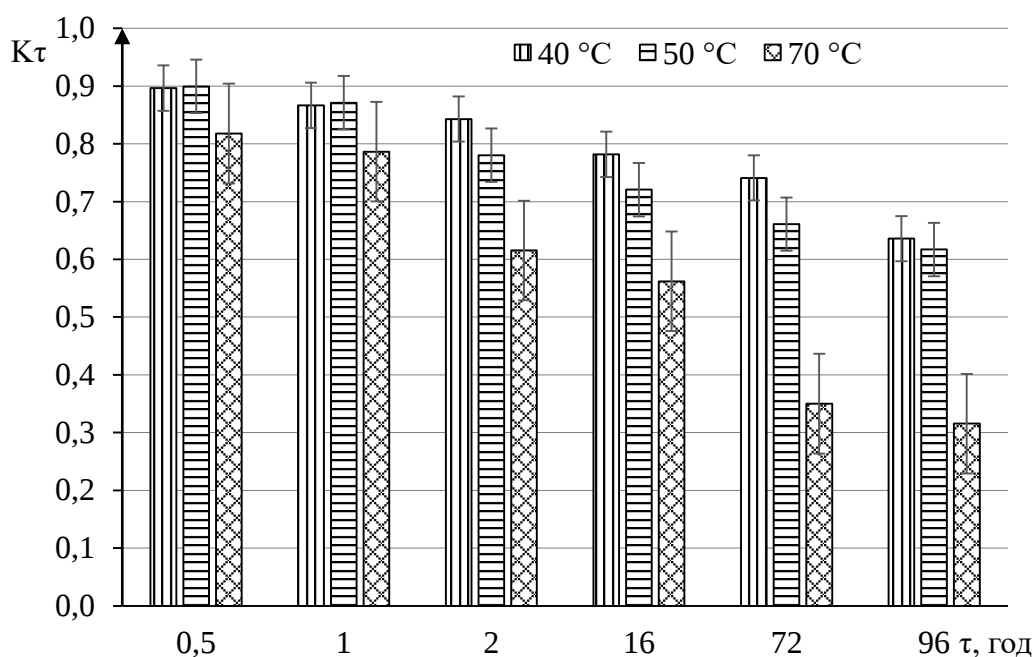


Рис. 4.4. Залежність міцності коефіцієнту старіння від температури та часу витримки

Межа міцність при стисненні матеріалів при високих температурах характеризують 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 полягають в основному у впливі температури на гнучкість макромолекул. Питання про вплив температури ускладнюється, якщо при нагріванні матеріал розкладається. Найбільш важливими реакціями, що відбуваються при розкладі, є деструкція і структурування, дані реакції надають прямо протилежний вплив на властивості полімеру. Так, при старінні на повітрі в результаті деструкції відбувається розм'якшення матеріалу, в той час, як структурування призводить до утворення крихкого продукту. При тривалій витримці полімеру при постійній температурі або при поступовому підвищенні температури його міцність може спочатку зменшитися внаслідок деструкції ланцюгів, а потім знову збільшитися завдяки структуруванню. 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. Аналіз даних (рис. 4.4) показує, що при стисканні різке падіння даної характеристики відбувається за температур, вище температури розм'якшення.

Вплив температури на полімери визначається, перш за все, поведінкою в'язучого. Відомо, що в області склоподібного стану з підвищенням температури деформаційно-міцнісні властивості повільно знижуються до досягнення температури розм'якшення, перевищення якої супроводжується прискореним падінням властивостей. 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 цей ступінь зменшення, а в разі високонаповнених систем перехід в'язучого з твердого, склоподібного у високоеластичний стан відбувається ще повільніше.

Більшість полімерних матеріалів здатні експлуатуватися в кріогенних умовах за температур до мінус 60 °C, при цьому їх деформаційно-міцнісні характеристики навіть дещо зростають. Розроблений матеріал, одержуваний на лігніновому в'язучому, зберігає високі значення властивостей до температури мінус 25 °C (табл. 4.3, рис. 4.5 та 4.6).

Залежно від виду фактору (підвищена температура, тепло-вологе старіння, перепади температури, комплексний вплив факторів) і хімічної структури полімеру може відбуватися суттєва зміна фізико-механічних характеристик. При цьому характеристики можуть як покращуватися (переважно на початкових етапах впливу теплового старіння), так і значно погіршуватися.

Погіршення характеристик може бути пояснено тим, що в процесі впливу теплових і тепловологових чинників відбуваються зміни в структурі полімерної матриці, в результаті чого знижується її термостійкість, полегшується термодеструкція і підвищується вихід горючих газоподібних продуктів.

Таблиця 4.3. Коефіцієнт старіння біокомпозиту за від'ємних температур

№	Показник $\sigma_{ст}$ (МПа) до старіння A_0	Температура витримки, °C	Час витримки, год	Показник $\sigma_{ст}$ (МПа) після старіння A_1	K_{τ}
1	2	3	4	5	6
1	63,7	0	0,5	63,5	1,0
			1	63,7	1,0
			2	64,2	1,0
			16	64,1	1,0
			72	64,1	1,0
			96	64,5	1,0
1	2	3	4	5	6
2	63,7	-5	0,5	63,8	1,0
			1	63,9	1,0
			2	65,7	1,0
			16	67,1	1,1
			72	67,2	1,1
			96	67,2	1,1
3	63,7	-25	0,5	66,4	1,0
			1	70,1	1,1
			2	73,2	1,1
			16	73,5	1,2
			72	73,7	1,2
			96	74,6	1,2

Таким чином, для забезпечення гарантованих показників фізико-механічних характеристик обов'язково необхідний постійний контроль проведення прискорених лабораторних і натурних випробувань зразків біокомпозитних матеріалів в очікуваних умовах зберігання та експлуатації й наступним визначенням основних характеристик.

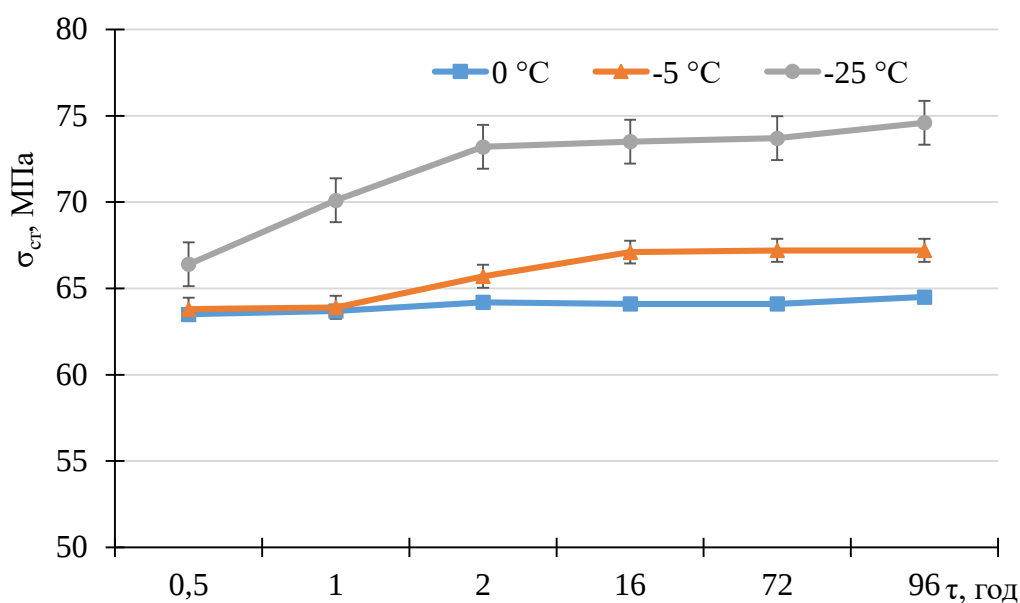


Рис. 4.5. Залежність міцності при стисканні від температури та часу витримки

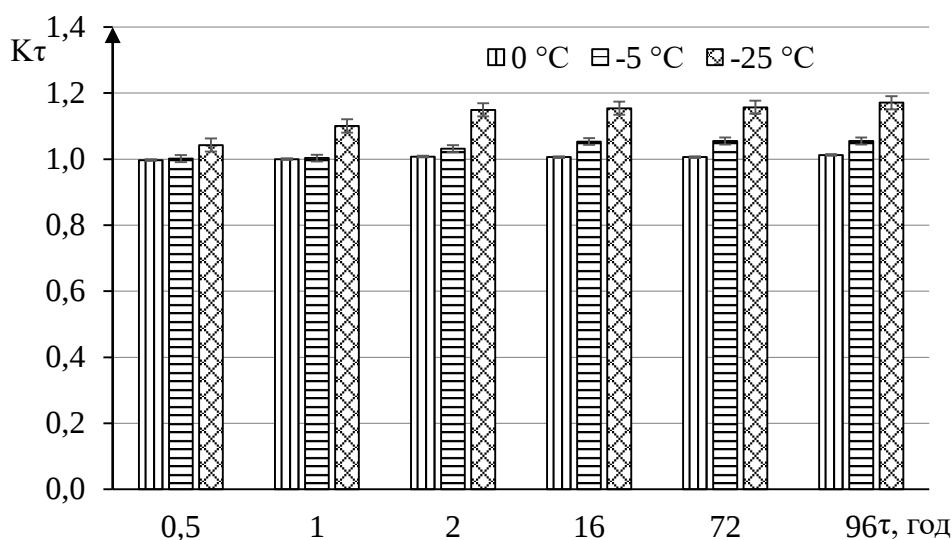


Рисунок 4.6. Залежність міцності коефіцієнту старіння від температури та часу витримки

Формування зразків на дослідження біодеградації полягало в отриманні однорідної композиції, до складу якої входили глютиновий розчин та деревне борошно. Залежно від об'єму зразків та об'єму матриці, в котрій формували зразки підбирали кількісний вміст інгредієнтів. Зразки поміщали у відповідні середовища: із повним зануренням у гарячу воду (анаеробна біодеградація); із повним зануренням у холодну воду (анаеробна біодеградація); із частковим зануренням у холодну воду (аеробна біодеградація) та у 10-% розчини NaCl та HCl.

Біодеградація досліджуваних зразків відбувалась нерівномірно. Засвоювані макромолекули приєднувались, утворюючи ланцюг, що зазнав безпосереднього ферментативного розщеплення, що призвело до утворення прогресуючої ферментативної дисиміляції макромолекул з кінців ланцюга. Далі відбулось окисне розщеплення макромолекул, що призвело до формування уламків ланцюга макромолекул. Отже макромолекули стали значно коротшими і почали розщеплюватись.

На рис. 4.7 чітко зображена біодеградація матеріалів. В ході досліджень відображено, що біодеградація залежить від чинників середовища. Також встановлено, що вона проходить досить нерівномірно.



а



б



в



г

Рис. 4.7. Загальний вигляд зразків після біодеградації: а – занурених у холодну воду частково; б – занурених повністю у холодну воду; в – занурених поверхнево у холодну воду; г – занурених повністю у гарячу воду

4.3. 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 аפרету до змочування поверхні частинок деревного борошна, що призводить до інтенсивного насичення поверхні адсорбентом порівняно з використанням спиртових розчинів. Антипіренові добавки діють в основному 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.

В результаті досліджень встановлено, що навищу біодеградацію має зразок, поміщений в гарячу воду (час біодеградації становить 20 хв.). Зафіксовано, що зразки, які поміщені у гарячу воду із повним зануренням біодеградують краще порівняно із іншими середовищами. Для зразка, що поміщений в середовище холодної води, час біодеградації становить 120 хв. Для зразка, який знаходився у розчині NaCl, час біодеградації зафіксований 650 хв. Для зразка, який піддавався впливу HCl, час біодеградації складає 42 хв. Експериментально встановлено, що зразки, які поміщені у холодну воду із частковим зануренням біодеградують гірше порівняно із зануренням у гарячу воду. В ході досліджень зафіксовано, що зразки, які поміщені у NaCl із повним зануренням біодеградують найгірше порівняно із частковим зануренням у холодну воду та гарячу воду.

Підвищення межі міцності біокомпозитів відбувається за умови ущільнення композиції із тиском 12 МПа та оптимальним вмістом наповнювача 100 мас.ч., що пов'язано з мінімальною кількістю вологи, яка забезпечує технологічну в'язкість композиції. Після видалення води зі складу композиції утворюються фізичні та хімічні зв'язки, що підвищує когезійну міцність полімерної матриці та адгезійну міцність між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Термічну обробку біокомпозитних виробів потрібно проводити за ступінчастим режимом у дві стадії (70 °С (1 год) + 150 °С (3 год)) з кінцевою температурою 150 °С, що забезпечує повне видалення вологи та підвищує конструкційну міцність біокомпозитів. Такі біокомпозити мають максимальні значення межі міцності при стисненні (28,3 МПа) та твердості (68,5 МПа), що обумовлено формуванням щільної структури з рівномірним розподілом в'язучого в об'ємі композиту.

Перспективність використання матеріалів органічного походження як компонентів для виготовлення конструкційних або декоративних виробів обумовлено високими показниками міцності та високою екологічною безпекою під час виготовлення та експлуатації біокомпозитних виробів. Найбільш доцільним є введення оптимального вмісту суміші частинок подрібнених стебел зернових культур в кількості 190 мас.ч., що мають високу міцність порівняно з іншими порошковими наповнювачами. Частинки орієнтовані в різних напрямках, що ускладнює зміщення локальних ділянок біокомпозитів під впливом механічного навантаження та забезпечує досить високі значення міцності біокомпозитних матеріалів.

Апретування деревного борошна розчином борної кислоти підвищує стійкість до горіння біокомпозитів у 30-40 разів порівняно з необробленим наповнювачем, оскільки активні радикали, які появляються в результаті процесу горіння знижують свою активність через наявність радикалів борної кислоти. Сповільнення процесу горіння підсилений утворенням на межі розподілу фаз стійкого коксового шару, який проявляє теплозахисний і бар'єрний ефект. Підвищення межі міцності епоксикомпозитів

Список використаної літератури

1. Севастьянов Д.В., Сутубалов И.В., Дасковский М.И. Полимерные биоккомпозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами. *Композиционные материалы*. 2017. №4 (49), 2017. С. 42-50. DOI: <http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50>
2. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites / J. K. Pandey et al. *Biocomposites*. 2015. P. 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-373-7.00001-9>
3. Reddy T. R. K., Kim H.-J., Park J.-W. Renewable Biocomposite Properties and their Applications. *Composites from Renewable and Sustainable Materials*. 2016. DOI: <https://doi.org/10.5772/65475>
4. Natural fiber composites market trend and forecast: trend, forecast and opportunity analysis. *Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group*. 2016. P. 30-36.
5. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Sustainable Bio-composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Renewable Energy*. 2018. P. 396–409. DOI: <https://doi.org/10.4324/9781315793245-107>
6. Fowler P. A., Hughes J. M., Elias R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2006. Vol. 86, no. 12. P. 1781–1789. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2558>
7. Honey Banga, Singh V.K., Sushil Kumar Choudhary fabrication and study of mechanical properties of bamboo fibre reinforced bio-composites. *Innovative systems design and engineering*. 2015. Vol.6. No.1. 2015. P. 84-98.
8. Venkateshwaran N, Elayaperumal A, Sathiya G.K., Prediction of tensile properties of hybrid-natural fiber composites. *Composites: Part B*. 2012. 43(2). P. 793-796. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.08.023>
9. Girisha K.G., Anil K.C. Akash Mechanical properties of jute and hemp reinforced epoxy/polyester. *International Journal of Research in Engineering & Technology*. Apr 2014. Vol. 2. Issue 4. P. 245-248

10. S. Kobayashi, et al. Processing and characterization of hemp fibre textile composites with micro-braiding technique. *Composites: Part A*. 2014. 59. P. 1-8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.12.009>
11. Карєв А. І., Данченко Ю. М., Яворська Д. Г. Властивості органічних наповнювачів деревно-полімерних композитів будівельного призначення. *Науковий вісник будівництва*. 2016. Т. 86. № 4. С. 160-164. DOI: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvb_2016_86_4_35
12. Dixit S., Verma P. The effect of hybridization on mechanical behaviour of coir/sisal/jute fibres reinforced polyester composite material. *Res. J. Chem. Sci.* 2012. 2(6). P. 91-93.
13. Saravanan R., Sivaraja M., Durability studies on coir reinforced bio-composite concrete panel. *Euro. J. Sci. Res.* 2012. 81(2). P. 220-230.
14. Pulngern T., Chitsamran T., Chucheeepsakul S., Rosarpitak V., Patcharaphun S., Sombatsompop N. Effect of temperature on mechanical properties and creep responses for wood. *PVC composites: Construction and Building Materials*. 2016. Т. 111. P. 191-196. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.051>
15. Кенаф: фотовиставка. URL: https://azbukametalla.ru/images/martens/Volokna_prjadilnye_kenaf.gif. (дата звернення: 15.11.2021)
16. Сизаль: фотожурнал. URL: <https://mezhvencov.ru/wp-content/uploads/2017/04/1.jpg>. (дата звернення: 15.11.2021)
17. Рослинні волокна: публікація в науковому журналі «Нанокомпозити». URL: <https://ezoo.com.ua/image/cache/1c/Trixie/5628-500x500.jpg>. (дата звернення: 15.11.2021)
- Джут: публікація в науковому журналі «Нанокомпозити». URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cf/Starr.jpg> (дата звернення: 15.11.2021) (дата звернення: 15.11.2021)
19. Бананове волокно: фотовиставка. URL: <https://saddoma.net/wp-content/uploads/2015/03/banan-1.jpg>. (дата звернення: 15.11.2021)
20. Деревне борошно: публікація в науковому журналі «Хімія деревини». URL: <https://knaschool50.ru/wpcontent/uploads/2019/12/bb0f4b71fe301.jpg>. (дата звернення: 15.11.2021)

21. Антипірени: публікація в науковому журналі «Вогнегасіння».
URL: <https://ts.kiev.ua/wp-content/uploads/2019/06/Pogegna bezpeka.jp>.
(дата звернення: 15.11.2021)
22. Папков С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М. Химия. 1972. 307 с.
23. Рязов А.Н., Груздев В.А., Бакшеев И.П. Технология производства химических волокон. М. Химия. 1980. 448 с.
24. Основы технологии переработки пластмасс. С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. М. Химия. 2004. 600 с.
25. Ito M., Nagai K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Т. 92. № 2. Р. 260-270.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.003>
26. Nam S. and Netravali A.N. Interfacial and mechanical properties of ramie fibre and soy protein green composites. *ICCE-9*. San Diego. California. ed D Hui. 2002. P. 551–552.
27. Seeram Ramakrishna, Zheng Ming Huang, Ganesh V. Kumar An Introduction to Bio-composites (Series on Biomaterials and Bioengineering). Vol 1. Imperial College Press. 2004. 236 p.
28. Sanjay M.R., Arpitha G.R., Laxmana Naik, Gopalakrishna K., Yogesha B. Applications of natural fibers and its composites: An Overview. *Natural Resources*. 2016. Vol.7. No.3. March.
DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2016.73011>
29. Sanjay M.R., Arpitha G.R., Laxmana Naik, Gopalakrishna K., Yogesha B. Experimental investigation on mechanical properties of hemp/e glass fabric reinforced polyester hybrid composites. *International journal of mechanical engineering*. 2016. Vol 3. No 3.
30. Thwe M.M., Liao K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fibre reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites part a: applied science and manufacturing*, 2002. Vol. 33 No 1. P. 43-52. DOI: [doi:10.1016/S1359-835X\(01\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00071-9)
31. Takagi H., Winoto C.W., Netravali A.N. Tensile properties of starch-based green composites reinforced with randomly oriented discontinuous mao fibres. *International Workshop on Green Composites*, 2002. Japan. P. 4-7.
32. Zaikov G.E., Jiménez A., Polymer analysis, degradation, and

stabilization. Nova Publishers. 2005. 176 p.

33. Masoodi R. et al., Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. *Materials & Design*. 2012. 36. P. 570-576. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.042>

34. Sinclair R.G., Macromol J. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *Sci.. Part A*. 1996. 33. P. 585-597. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10601329608010880>

35. Middleton J.C., Tipton A.J., Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. 2000. 21. P. 2235-2246. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00101-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00101-0)

36. Auras R., Harte B., Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci*. 2004. 4. P. 835-864. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200400043>

37. Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E. Polylactic acid technology. *Adv. Mat.* 2000. 12. P. 1841-1846. DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::aid-adma1841>3.0.co;2-e](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::aid-adma1841>3.0.co;2-e)

38. Horbens M. Orientierende untersuchungen zum einsatz von holzfasern in holz-polymer-verbunden. Diploma thesis. Technical university dresden and fraunhofer institute for applied polymer research, potsdam. 2008. Germany.

39. Huda M.S., Mohanty A.K., Drzal L.T., Schut E., Misra M. "Green" composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation. *J. Mat. Sci*. 2005. 40. P. 4221-4229. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-1998-4>

40. Mathew A.P., Oksman K., Sain M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl. Polym. Sci*. 2006. 97. P. 2014-2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.21779>

41. Oksman K., Mathew A.P., Bodeson D., Kvien I., Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Comp. Sci. Technol.* 2006. 66. P. 2776-2784. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.002>

42. Firdous Habib, Madhu Bajpai UV curable heat resistant epoxy acrylate coatings. *Chemistry and chemical technology*. 2010. Vol.4, № 3. P.205-216. DOI: <http://dx.doi.org/10.23939/chcht04.03.205>

43. Petersson L., Kvien I., Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Comp. Sci. Technol.* 2007. 67: P. 2535-2544. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.12.012>
44. Liu C., Luo Y.F., Jia Z.X., Zhong B.C., Li S.Q., Guo B.C. Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethyl methacrylate grafted halloysite nanotube. *Express Polym. Lett.* 2011. № 5. P. 42-43. DOI: <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.58>
45. Sadat-Shojai M., Bakhshandeh G-R. Recycling of PVC wastes. *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 17, № 61, P. 507–514.
46. Abdolmaleki A., Mallakpour S., Borandeh S. The use of novel biodegradable, optically active and nanostructured poly (amide-ester-imide) as a polymer matrix for preparation of modified ZnO based bionanocomposites. *Mater. Res. Bull.* 2012. № 47. P.175-179. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.02.015>
47. Vasanthkumar M.S., Bhatia R., Arya V.P., Sameera I., Parasad V., Jayanna H.S. Characterization, charge transport and magnetic properties of multiwalled carbon nanotube–polyvinyl chloride nanocomposites. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostruct.* 2014. № 56. P. 89-95. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.08.010>
48. Arnold E., Weager B., Bishop G. Development of high performance bio-derived composite materials. In *Proceedings of Composites Innovation*. Barcelona. Spain. 4–5 October 2007.
49. Arulmurugan M., Prabu K., Rajamurugan G., Selvakumar A.S. Viscoelastic behavior of aloevera/hemp/flax sandwich laminate composite reinforced with BaSO₄: dynamic mechanical analysis. *J Ind Text.* 2019.
50. Abdollah M.F., Shuhimi F.F., Ismail N., Amiruddin H., Umehara N. Selection and verification of kenaf fibres as an alternative friction material using weighted decision matrix method. *Mater Des.* 2015. 67. P. 577–582.
51. Braga FDO, Bolzan L.T., Ramos FJHTV, Monteiro S.N., Lima ÉP Jr, Silva LCD Ballistic efficiency of multilayered armor systems with sisal fiber polyester composites. *Mater Res.* 2017. 20. P. 767–774.

52. Cavalcanti DKK, Banea M.D., Neto JSS, Lima RAA, da Silva LFM, Carbas RJC Mechanical characterization of intralaminar natural fibre-reinforced hybrid composites. *Compos Part B*. 2019 175. P. 107-149.
53. Chang Y., Li J.J., Sun T.S., Zhou X.D. Grafting starch nanocrystals onto the surface of sisal fibers and consequent improvement of interfacial adhesion in sisal reinforced starch composite. *J Appl Polym Sci*. 2019. 136(11).
54. Chee S.S., Jawaaid M., Sultan MTH, Alothman O.Y., Abdullah L.C. Thermomechanical and dynamic mechanical properties of bamboo/woven kenaf mat reinforced epoxy hybrid composites. *Compos Part B*. 2019. 163. P. 165–174.
55. Chen X., Guo Q., Mi Y. Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: a study of the mechanical properties. *J Appl Polym Sci*. 1998. 69(10). P. 1891–1899.
56. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M. Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromol Mater Eng*. 2014. 299(1). P. 9–26.
57. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M. Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromol Mater Eng*. 2014. 299(1). P. 9–26.
58. Ishak N.M., Sivakumar D., Mansor M.R. The application of TRIZ on natural fibre metal laminate to reduce the weight of the car front hood. *J Braz Soc Mech Sci Eng*. 2018. 40(2). P. 105.
59. Jawaaid MHPS, Khalil H.A. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. *Carbohydr Polym*. 2011. 86(1). P. 1–18.
60. Khan T., Sultan MTH, Shah AUM, Ariffin A.H., Jawaaid M. The effects of stacking sequence on the tensile and flexural properties of Kenaf/Jute fibre hybrid composites. *J Nat Fibers*. 2019. P. 1–12.
61. Madi N.K. Thermal and mechanical properties of injection molded recycled high density polyethylene blends with virgin isotactic polypropylene. *Mater Des*. 2013. 46. P. 435–441.
62. Malkapuram R., Kumar V., Negi Y.S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *J Reinf Plast Compos*. 2009. 28(10). P. 1169–1189.

63. Mansor M.R., Sapuan S.M., Hambali A., Zainudin E.S., Nuraini A.A. Materials selection of hybrid bio-composites thermoset matrix for automotive bumper beam application using TOPSIS method. *Adv Environ Biol.* 2014. P. 3138–3143.
64. Mansor M.R., Nurfaizey A.H., Tamaldin N, Nordin MNA Natural fiber polymer composites: utilization in aerospace engineering. *Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy.* Woodhead Publishing. 2019. P. 203–224.
65. Mohan T.P., Kanny K. Compressive characteristics of unmodified and nanoclay treated banana fiber reinforced epoxy composite cylinders. *Compos Part B.* 2019. 169. P. 118–125.
66. Oksman K., Wallström L., Berglund L.A., Filho RDT Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal–epoxy composites. *J Appl Polym Sci.* 2002. 84(13). P. 2358–2365.
67. Peças P., Carvalho H., Salman H., Leite M. Natural fibre composites and their applications: a review. *J Compos Sci Technol.* 2018. 2(4). P. 66.
68. Premnath A.A. Impact of surface treatment on the mechanical properties of sisal and jute reinforced with epoxy resin natural fiber hybrid composites. *J Nat Fibers.* 2019. 16(5). P. 718–728.
69. Radzi A.M., Sapuan S.M., Jawaaid M., Mansor M.R. Water absorption, thickness swelling and thermal properties of roselle/sugar palm fibre reinforced thermoplastic polyurethane hybrid composites. *J Mater Res Technol.* 2019.
70. Rahman M.R., Hamdan S., Jayamani E., Kakar A., Bakri MKB, Yusof FABM Tert-butyl catechol/alkaline-treated kenaf/jute polyethylene hybrid composites: impact on physico-mechanical, thermal and morphological properties. *Polym Bull.* 2019. 76(2). P. 763–784. D
71. Shah D.U. Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review. *J Mater Sci.* 2013. 48(18). P. 6083–6107
72. Siakeng R., Jawaaid M., Ariffin H., Sapuan S.M. Mechanical, dynamic, and thermomechanical properties of coir/pineapple leaf fiber reinforced polylactic acid hybrid biocomposites. *Polym Compos.* 2019. 40(5). P. 2000–2011.

73. Siakeng R., Jawaaid M., Ariffin H., Sapuan S.M., Asim M., Saba N. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: a review. *Polym Compos.* 2019. 40(2). P. 446–463.
74. Taufiq M.J., Mansor M.R., Mustafa Z. Characterisation of wood plastic composite manufactured from kenaf fibre reinforced recycled-unused plastic blend. *Compos Struct.* 2018. 189. P. 510–515.
75. Thwe M.M., Liao K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Compos A: Appl Sci Manuf.* 2002. 33(1). P. 43–52.
76. Thwe M.M., Liao K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Compos Sci Technol.* 2003. 63(3–4). P. 375–387.
77. Yahaya R., Sapuan S.M., Jawaaid M., Leman Z., Zainudin E.S. Effect of fibre orientations on the mechanical properties of kenaf–aramid hybrid composites for spall-liner application. *Def Technol.* 2016. 12(1). P. 52–58.
78. Yussuf A.A., Massoumi I., Hassan A. Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties. *J Polym Environ.* 2010. 18(3). P. 422–429.
79. Zhang Q.X., Yu Z.Z., Xie X.L., Naito K., Kagawa Y. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer.* 2007. 48(24). P. 7193–7200.
80. Zhang Z., Li Y., Chen C. Synergic effects of cellulose nanocrystals and alkali on the mechanical properties of sisal fibers and their bonding properties with epoxy. *Compos A: Appl Sci Manuf.* 2017. 101. P. 480–489.
81. Zhen-Yu W., Jie W., Feng-Hong C., Yun-Hai M., Singh T., Fekete G. Influence of banana fiber on physicomechanical and tribological properties of phenolic based friction composites. *Mater Res Express.* 2019. 6(7). P. 075-103.
82. Zin M.H., Abdan K., Norizan M.N. The effect of different fiber loading on flexural and thermal properties of banana/pineapple leaf (PALF)/glass hybrid composite. In: Structural health monitoring of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites. Woodhead Publishing. 2019. P. 1–17.

83. Herrera-Franco P.J., Valadez-Gonzalez A. Mechanical properties of continuous natural fiber-reinforced polymer composites. *Compos A*. 2004. 35(3). P. 339–345.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.01>

84. Nirmal U., Hashim J., Ahmad M.M. A review on the tribological performance of natural fibre polymeric composites. *Tribol Int*. 2015. 83. P. 77–104. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.003>

85. Dong C. Review of natural fiber-reinforced hybrid composites. *J Reinf Plast Compos*. 2018. 37(5). P. 331–348. DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684417745368>

86. Fowler P.A., Hughes, J.M., Elias, R.M. Biocomposites: technology, environmental credentials, and market forces. *J Sci Food Agri* 2006. 86(12). P. 1781–1789. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2558>

87. Christian S., Billington S. Sustainable biocomposites for construction. *Compos Poly*. 2009. 15. P. 15–17.

88. Mwaikambo L. Review of the history, properties and application of plant fibres. *Afr J Sci Technol*. 2006. 7(2). P. 121.

89. Koronis G., Silva A., Fontul M. Green composites: a review of adequate materials for automotive applications. *Compos B*. 2013. 44(1). P. 120–127. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.004>

90. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci*. 2012. 37(11). P. 1552–1596. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>

91. Bos H.L., Van Den Oever M.J., Peters O.C. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *J Mater Sci*. 2002. 37(8). P. 1683–1692. DOI: [10.1023/A:101492562125](https://doi.org/10.1023/A:101492562125)

92. Gashti M.P., Gashti M.P. Effect of colloidal dispersion of clay on some properties of wool fiber. *J Disper Sci Technol*. 2013. 34(6). P. 853–858. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2012.713248>

93. Hu G., Cai S., Zhou Y. et al. Enhanced mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/bamboo fiber composites via surface modification. *J Reinf Plast Compos*. 2018. 37(12). P. 841–852. DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/0731684418765085>

94. Ramamoorthy S.K., Skrifvars M., Persson A. A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal, and regenerated cellulose fibers.

- Polym Rev.* 2015. 55(1). P. 107–162.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2014.971124>
95. Ahmad F., Choi H.S., Park M.K. A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromol Mater Eng.* 2015. 300(1). P. 10–24.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201400089>
96. Mooney B.P. The second green revolution. Production of plant-based biodegradable plastics. *Biochem J.* 2009. 418(2). P. 219–232.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1042/bj20081769>
97. Ashori A. Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresour Technol.* 2008. 99(11). P. 4661–4667. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.043>
98. Georgios K., Silva A., Furtado S. Applications of Green composite materials. *Biodegrad Green Compos.* 2016. 16. P. 312.
99. Кашицький В.П., Садова О. Л., Щеглов С.М. Дослідження фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів з органічним наповнювачем. *Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2018): збірка матеріалів X Міжнародної науково-практичної конференції.* 2018. 29-31 травня. Херсон: Херсонська державна морська академія. С. 308-309.
100. Савчук П.П., Садова О.Л., Кашицький В.П., Кальба Є.М., Климовець О.Б. Дослідження властивостей біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами природного походження. *Наукові нотатки.* 2020. Випуск 69. Луцьк. С. 75-81.
DOI: <https://doi.org/10.36910/6775.24153966.2020.69.11>
101. Садова О.Л., Кашицький В.П., Мельничук М.Д., Смолянкін О.О., Мисковець С.В. Дослідження властивостей біокомпозитів, наповнених високодисперсним порошком крохмалю. *Наукові нотатки.* 2020. Випуск 70. Луцьк. С. 35-42.
DOI: <https://doi.org/10.36910/6775.24153966.2020.70.5>
102. Melnychuk M., Malets V., Sosnowski M., Mykhaylyuk I., Boyarska I. Preparation and characterization of a biocomposite based on casein and cellulose. *Advances in design, simulation and manufacturing IV. DSMIE.* 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer. Cham. P. 556—564. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-77719-7_55

103. Henry Omoregie Egharevba. Chemical properties of starch and its application in the food industry. 2019. June 6th. DOI: [10.5772/intechopen.87777](https://doi.org/10.5772/intechopen.87777)
104. Khalid Bashir, Manjeet Aggarwal. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review. *J Food Sci Technol*. 2019. Feb. 56(2). P. 513–523. DOI: [10.1007/s13197-018-3530-2](https://doi.org/10.1007/s13197-018-3530-2)
105. Yi Wang, Long Chen, Tianyi Yang, Yun Ma, David Julian Mc Clements, Fei Ren, Yaoqi Tian, Zhengyu Jin. A review of structural transformations and properties changes in starch during thermal processing of foods. *Food Hydrocolloids*. 2021. Volume 113. April.
106. Dexter French. Chemical and physical properties of starch get access arrow. *Journal of animal science*. 1973. Volume 37. Issue 4. October. P. 1048–1061. DOI: <https://doi.org/10.2527/jas1973.3741048x>
107. Міздряний клей: матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії. URL: <https://v.gd/RofbDs>
108. Клей: матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії. URL: <https://v.gd/za4YNA>
109. Клеї тваринного походження: файловий архів. URL: <https://studfile.net/preview/9156851/page:2/>
110. Geeta Pokhrel, Yousoo Han, Douglas J. Gardner. Comparative study of the properties of wood flour and wood pellets manufactured from secondary processing mill residues. *Polymers*. 2021. 13. 2487. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13152487>
111. Kazushige Murayama, Takako Ueno, Hikaru Kobori, Yoichi Kojima, Shigehiko Suzuki, Kenji Aoki, Hirokazu Ito, Shinji Ogoe, Masaki Okamoto. Mechanical properties of wood/plastic composites formed using wood flour produced by wet ball-milling under various milling times and drying methods. *Journal of Wood Science*. 2019. Vol. 65. P. 5. DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/s10086-019-1788-2>
112. Hai Bing Huang, Hu Hu Du, Wei Hong Wang, Hai Gang Wang. Effects of the Size of Wood Flour on Mechanical Properties of Wood-Plastic Composites. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 393-395. P. 76-79. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.393-395.76>
113. Lalit Ranakoti, Pawan Kumar Rakesh, Brijesh Gangil. Role of wood flour on physical and mechanical properties in polymer matrix composites-a

- critical review. *Revue des composites et des matériaux avancés*. P. 81-92.
DOI: <https://doi.org/10.18280/rcma.310203>
114. M.Morreale, R.Scaffaro, A.Maio F.P.La Mantia. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. *Composites part a: applied science and manufacturing*. 2008. Vol. 39. Issue 3. March. P.503-513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.12.002>
115. Wood: from Wikipedia, the free encyclopedia.
URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Wood>
116. Деревинні матеріали: матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії.
URL: <https://v.gd/qXTYrb>
117. Древне борошно: технологія виробництва: публікація в журналі.
URL: <https://howtoukr.ru/komp-juteri/154993-derevne-boroshno-tehnologija-virobnictva.html>
118. Linen: from Wikipedia, the free encyclopedia.
URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Linen>
119. Flax-fiber: from textilefashionstudy. URL: <https://textilefashionstudy.com/physical-and-chemical-properties-of-flax-fiber/>
120. Tran L.Q.N., Nguyen Minh T., C.A. Fuentes, T. Truong Chi, A.W.Van Vuure, I.Verpoest. Investigation of microstructure and tensile properties of porous natural coir fibre for use in composite materials. *Industrial crops and products*. 2015. Volume 65. March. P. 437-445.
121. Coir fiber: properties, chemical composition, manufacturing process, uses. URL: <https://v.gd/XUbnby>
122. Verma D., Gope P.C., Shandilya A., Gupta A., Maheshwari M.K.. Coir fibre reinforcement and application in polymer composites: a review. *J. Mater. Environ. Sci*. 2013. 4 (2). P. 263-276.
123. Arrohman S., Mustofa A.S.H., Ariawan D., Diharjo K. Characteristics of mechanical properties of coir-fibre/rubber composite. *Journal of physics: conference series*. 2020. 1511. DOI:[10.1088/1742-6596/1511/1/012065](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1511/1/012065)
124. Faridul Hasan K.M., Péter György Horváth, Zsófia Kóczán, Tibor Alpár. Thermo-mechanical properties of pretreated coir fiber and fibrous chips reinforced multilayered composites. *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11, Article number: 3618. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-021-83140-0>

125. Huzaifa wazir. Coconut/coir fiber: properties, manufacturing process and uses. URL: <https://textilelearner.net/coconut-coir-fiber-properties-manufacturing/>
126. Used coffee grounds: from Wikipedia, the free encyclopedia https://en.wikipedia.org/wiki/Used_coffee_grounds
127. [Lina Fernanda Ballesteros](#), [José A Teixeira](#), [Solange I Mussatto](#). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and bioprocess technology*. 2014. 7(12). DOI:[10.1007/s11947-014-1349-z](https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z)
128. Ballesteros L. F., Teixeira J. A., Mussatto S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*. 2014. Vol. 7, no. 12. P. 3493–3503. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z> .
129. Cascone S., Rapisarda R., Cascone D. Physical Properties of Straw Bales as a Construction Material: A Review. *Sustainability*. 2019. Vol. 11, no. 12. P. 3388. DOI: <https://doi.org/10.3390/su11123388>
130. Maryam Mehravar, AfsoonVeshkini, SohrabVeisheh, RimaFayaz. Physical properties of straw bale and its effect on building energy conservation and carbon emissions in different climatic regions of Iran. *Energy and Buildings*. 2022. Vol. 254, 1 January. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111559>
131. Pňakovič Ľ., Dzurenda L. Combustion Characteristics of Fallen Fall Leaves from Ornamental Trees in City and Forest Parks. *BioResources*. 2015. Vol. 10, no. 3. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.10.3.5563-5572>
132. Assessment of the Thermo-physical Properties of Leaves / A. Vaivare et al. *Energy Procedia*. 2016. Vol. 95. P. 551–558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.09.084>
133. Борна кислота: хімічна структура, властивості, приготування, застосування. URL: <https://uk.warbletoncouncil.org/acido-borico-4793>
134. Кашицький В.П., Садова О.Л., Савчук П.П., Малець В.М., Мазурок В.С., Мисковець С.В. Оптимізація складу та технології формування біокомпозитів на основі крохмального в'язучого. *Наукові нотатки*. 2021. Випуск 71. Луцьк. С. 353-359.

Наукове видання

Кашицький Віталій Павлович
Савчук Петро Петрович
Садова Оксана Леонідівна
Малець Вікторія Михайлівна

**ФОРМУВАННЯ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ БІОКОМПОЗИТНИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ МАТРИЦЬ
ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ**

Монографія

Друкується в авторській редакції
Технічний редактор *О. Л. Садова*

Підписано до друку 12.12.2021. Формат 60×84 1/16
Ум. друк. арк. 11,5. Замовлення № 167. Наклад 300.
Папір офсетний Гарнітура Times. Друк офсетний.

Друк ПП Іванюк В. П.
43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 65.
Свідоцтво Держкомінформу України
ВЛН № 31 від 04.02.2004 р.

Кашицький В. П.

- К 31 Формування високонаповнених біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих матриць природного походження : колективна монографія / В. П. Кашицький, П. П. Савчук, О. Л. Садова, В. М. Малець. – Луцьк : Вежа-Друк, 2021. – 184 с.

ISBN 978-617-672-252-6

У монографії досліджено склад та режими формування біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих матриць та наповнювачів природного походження для отримання виробів конструкційного призначення.

Призначена для студентів, аспірантів, інженерів матеріалознавців, які працюють в галузі розробки та застосування біокомпозитних матеріалів конструкційного призначення.

УДК 621.763:678.549
К 31