

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВИШИНСЬКИЙ МИХАЙЛО ІГОРОВИЧ

УДК 674.022:621.715

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБКА БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ГЛЮТИНУ, НАПОВНЕНИХ ПРОДУКТАМИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ
РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ**

Спеціальність 132 Матеріалознавство

Галузь знань 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

М.І. Вишинський

Науковий керівник: Садова Оксана Леонідівна, к.т.н., доцент

Луцьк – 2025

АНОТАЦІЯ

Вишинський М.І. Розробка біокомпозитних матеріалів на основі глютину, наповнених продуктами переробки відходів рослинного походження. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет, Міністерство освіти і науки України, Луцьк, 2025.

Сучасний розвиток технологій спрямований на впровадженні циклічної системи виробництва та споживання, яка передбачає максимальне використання ресурсів за умови мінімального впливу на навколишнє середовище. Підвищена екологічна обізнаність і потреби суспільства вимагають розробки нових екологічно чистих матеріалів, таких як зелені композити. Сьогодні волокнисті композити замінюють традиційні термореактивні пластмаси на основі нафтопродуктів, які є шкідливими і не піддаються біологічному розкладу.

Композити з натуральними волокнами поступово витісняють композити із синтетичних волокон. Використання волокон природного походження як наповнювача в термопластичній матриці є альтернативою для виробництва недорогих та екологічних композитів з використанням їх як товарного пластику або пакувального матеріалу. В даний час вже досліджено багато різних натуральних волокон рослинного походження та виявлено їх унікальні властивості. Використання натуральних волокон для армування пластмас дозволяє покращити їх механічні властивості, зокрема міцність. Однак виникає потреба розробки та проведення досліджень біокомпозитних матеріалів на основі матриць природного походження, що забезпечує високий ступінь біодеградабельності та спрощує утилізацію біокомпозитних виробів на кінцевому етапі життєвого циклу.

За кордоном дослідженнями біокомпозитних матеріалів на основі природних компонентів займались Mehanny S., Scaffaro R., Kuciel S., Puyas R.A., Saruan S.M. В Україні досліджень в напрямку розробки біокомпозитних матеріалів дуже мало і вони насамперед стосуються розробки біокомозитів на

основі синтетичного в'язучого та природних наповнювачів. Зокрема, вчені з ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Сухий К.М., Третьяков А.О., Черваков Д.О., Беляновська О.А. досліджували біокомпозити на основі синтетичного в'язучого та кукурудзяного крохмалю, а команда вчених з Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О. досліджували властивості біокомпозитів на основі синтетичного в'язучого та конопляної костриці.

В роботі розглянуто особливості технології формування біокомпозитних матеріалів на основі компонентів натурального походження, досліджено їх механічні властивості та проаналізовано структуру. Це дозволить утилізувати вироби на основі біокомпозитних матеріалів, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу.

Мета роботи - оптимізація складу та розробка технології формування глютинових біокомпозитних матеріалів на основі продуктів переробки відходів рослинного походження.

Наукова новизна роботи:

1. Вперше виявлено, що найвищу міцність на стискання (55,7 МПа) мають високонаповнені глютинові біокомпозитні матеріали з оптимальним вмістом дискретних волокон соломи в кількості 140 мас. ч. зі ступенем підсушування композиції 25% за рахунок утворення фізичних та хімічних зв'язків між полімерною матрицею і поверхнею наповнювача.

2. Встановлено залежність вмісту наповнювача від ступеня підсушування композиції, згідно якої біокомпозити із нижчим вмістом наповнювача (140 мас. ч. подрібненої соломи, 160 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, 190 мас. ч. кавової гущі) потребують застосування вищого ступеня підсушування композиції 25% і, навпаки, для біокомпозитів із вищим вмістом наповнювача (150 мас. ч. подрібненої соломи, 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, 200 мас. ч. кавової гущі) достатнім є застосування меншого ступеня підсушування композиції 20%, що вказує на економічну ефективність формування біокомпозитів з вищим вмістом наповнювача.

3. Встановлено, що температура термічної обробки біокомпозитів має становити 150 °С, що дозволяє отримати біокомпозитні матеріали високої міцності (115-121 МПа) з вмістом подрібнених стебел кропиви та ударної в'язкості (4,5-6,5 кДж/м²) з вмістом подрібненої соломи за рахунок забезпечення оптимальної щільності (1,38 г/см³) та високого ступеня структурування біокомпозитів.

4. Вперше виявлено, що формування біокомпозитів, які містять волокнисті наповнювачі (подрібнена солома, подрібнені стебла кропиви) в оптимальній кількості під вищим тиском (11 МПа) дозволяє підвищити ударну в'язкість матеріалів на 39-51% за рахунок утворення більшої кількості хімічних зв'язків між компонентами системи, що підтверджено вищими значення оптичної густини для даних біокомпозитних матеріалів.

Практичним результатом роботи є розробка нових біокомпозитних матеріалів з високою міцністю, на основі яких виготовляють вироби, які призначені для упакування скляної продукції. Ефективність розроблених біокомпозитних матеріалів підтверджено актом впровадження, який визначає їх придатність до виготовлення виробів високої міцності.

Здобувач особисто приймав участь у проведенні досліджень механічних властивостей біокомпозитних матеріалів та аналізі їх структури. Самостійно проводив аналіз результатів експериментальних досліджень та приймав участь у постановці завдань досліджень, визначенні наукової новизни та формулюванні загальних висновків.

У вступі визначено доцільність розробки нових біокомпозитних матеріалів на основі екобезпечних компонентів природного походження та подано актуальність теми дослідження. Представлено об'єкт та предмет дослідження, визначено мету та основні завдання роботи, подано новизну та практичне застосування результатів роботи.

Розділ 1. Представлено класифікацію та характеристику основних полімерів натурального походження. Наведено класифікацію та властивості волокнистих наповнювачів природного походження. Визначено основні

проблеми, які виникають під час використання волокнистих наповнювачів природного походження в якості наповнювачів композитних матеріалів. Подано огляд практичного застосування біокомпозитних матеріалів на основі біорозкладних та наповнювачів природного походження та вказано їх переваги.

Розділ 2. Подано основні характеристики та властивості використаних в роботі компонентів для формування біокомпозитів. Використано сучасні та класичні методи дослідження механічних властивостей (міцність на стискання, ударна в'язкість) біокомпозитних матеріалів. Мікроструктуру розроблених біокомпозитних матеріалів досліджено методами ІЧ-спектроскопії, оптичної та електронної мікроскопії. Здійснено математичну обробку з метою оптимізації складу біокомпозиту та режиму формування методом багатofакторного планування експерименту.

Розділ 3. Розроблено технологію формування глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами злакових культур. Досліджено вплив підсушування композиції та додаткової термічної обробки на властивості та структурування біокомпозитів. Встановлено, що міцність на стискання біокомпозитних матеріалів зростає із збільшенням ступеня підсушування композиції до 25% внаслідок формування однорідної щільної структури в результаті видалення надлишку вологи з об'єму матеріалу. Найвищі значення міцності на стискання 87,6МПа мають біокомпозити із ступенем підсушування композиції 20%, для яких проведено додаткову термічну обробку за температури 50 °С протягом 4 год. За вищих температур (80-120 °С) відбувається інтенсивне видалення вологи внаслідок чого частково руйнуються хімічні зв'язки між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Встановлено, що оптимальним є вміст 140 мас. ч. подрібнених стебел злакових культур для біокомпозитного матеріалу із ступенем підсушування композиції 25%, про що свідчать отримані високі значення механічних властивостей даних матеріалів (міцність на стискання 73,2 МПа).

Аналіз фрактограм вказує, що руйнування відбувається у вигляді виривання скупчених волокон. Подрібнені частинки стебел зернових культур

покриті біополімерної матрицею, що вказує на високу адгезійну міцність між компонентами біокомпозитної системи. Частинки стебел зернових культур є порожнистими та орієнтованими в напрямку, перпендикулярному до напрямку пресування.

Досліджено, що оптимальною для формування композиції з вмістом 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур є концентрація глютину 50% порівняно із концентраціями 38% та 43%, що дозволяє отримати біокомпозитні матеріали з високою міцністю внаслідок високого структурування композиції.

Встановлено, що найвищу ударну в'язкість ($6,56 \text{ кДж/м}^2$) мають біокомпозити, що містять 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур зі ступенем попереднього підсушування 25 %, сформовані за тиску 11 МПа. Дані біокомпозитні зразки піддавали додатковій термічній обробці за температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою протягом 4 годин. Вищий тиск пресування композиції, а також додаткова термічна обробка біокомпозитів за низької температури також сприяє утворенню більшої кількості фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Для біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами кропиви, оптимальним є вміст 170 мас. ч. за ступеня підсушування композиції 20%. Міцність на стискання даного матеріалу становить 121,0 МПа. Ударна в'язкість $3,4 \text{ кДж/м}^2$ біокомпозитних зразків, сформованих під вищим тиском (11 МПа), є більшою на 38,8% порівняно із біокомпозитами, сформованими за нижчого тиску 8 МПа ($2,45 \text{ кДж/м}^2$), що пов'язано із вищим ступенем структурування біокомпозиту за рахунок більшого ущільнення матеріалу.

Розділ 4. Встановлено, що оптимальним в біокомпозитному матеріалі є вміст кавової гущі в кількості 200 мас. ч. із ступенем підсушування композиції 20% та щільністю композиції $1,17 \text{ г/см}^3$. Міцність на стискання даного біокомпозиту становить 75,8-79,6 МПа. Поверхні даних біокомпозитних зразків є рівними, без видимих структурних дефектів. Ступінь підсушування 25% є занадто великим та не дозволяє отримати біокомпозити високої міцності, про що вказує наявність невеликих мікротріщин по всій поверхні зразка.

Встановлено, що оптимальним є наступний режим термічної обробки: 1 год 150 °С + пресування + 1 год 150 °С. У випадку скорочення тривалості витримки відбувається зниження на 19-30% механічних властивостей біокомпозитів. Це пов'язано з недостатнім тепловим впливом на процеси утворення нових фізичних та хімічних зв'язків між активними групами компонентів в результаті ущільнення компонентів після застосування операції стискання. Зниження температури термічної обробки до 120 °С та 100 °С також є не доцільним, оскільки це призводить до зниження механічних властивостей біокомпозитів внаслідок низького ступеня структурування композиції.

Встановлено, що із зниженням концентрації глютину в водному розчині матриці відбувається зниження міцності на стискання розроблених біокомпозитів. Найвищу міцність на стискання 73,2 МПа серед біокомпозитів зі щільністю композиції в прес-формі 1,17 г/см³ отримано для матеріалів на основі розчину глютину з концентрацією 50%.

Найвище значення ударної в'язкості (3,55 кДж/м²) мають біокомпозитні матеріали з вмістом наповнювача 190 мас. ч., які сформовані під дією питомого навантаженням 8 МПа. Формування біокомпозитних матеріалів з використанням більшого питомого навантаження (11 МПа) забезпечує вищу щільність матеріалу, однак в даному випадку зростає ступінь деформації частинок, які мають меншу стійкість до впливу динамічних навантажень.

Методом багатofакторного планування експерименту визначено, що за оптимального вмісту дискретних волокон кропиви (164,4 мас. ч.), а також оптимального ступеня підсушування композиції (28,4%), температури термічної обробки (154 °С) та тиску пресування (8,2 МПа) біокомпозитні матеріали мають найвищі значення ударної в'язкості (6,02 кДж/м²).

Ключові слова: біокомпозит, глютинова матриця, полімер, наповнювач, дисперсні рослинні волокна, композиція, пресування, термічна обробка, щільність, ступінь підсушування, волога, водопоглинання, механічні властивості, міцність на стискання, ударна в'язкість, структура, ІЧ-спектроскопія, фрактограма, тріщини, пористість.

ANNOTATION

Vyshynskiy M.I. Development of biocomposite materials based on gluten filled with products of plant waste processing. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lutsk, 2025.

The modern development of technology is aimed at implementing a circular system of production and consumption, which involves the maximum use of resources while minimizing the impact on the environment. Increased ecological awareness and societal needs demand the development of new environmentally friendly materials, such as green composites. Today, fibrous composites are replacing traditional thermosetting plastics based on petroleum products, which are harmful and non-biodegradable.

Natural fiber composites are gradually replacing composites based on synthetic fibers. The use of fibers of natural origin as fillers in a thermoplastic matrix serves as an alternative for producing cost-effective and environmentally friendly composites, which can be utilized as commercial plastic or packaging material. A wide variety of natural plant-based fibers have already been studied, revealing their unique properties. Employing natural fibers to reinforce plastics enhances their mechanical properties, particularly their strength. However, there is a pressing need for the development and research of biocomposite materials based on natural-origin matrices, which would ensure a high degree of biodegradability and simplify the disposal of biocomposite products at the end of their lifecycle.

Abroad, research on biocomposite materials based on natural components was carried out by Mehanny S., Scaffaro R., Kuciel S., Ilyas R.A., Sapuan S.M. In Ukraine, there is very little research on the development of biocomposite materials and they primarily concern the development of biocomposites based on synthetic binders and natural fillers. In particular, scientists from the State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology" Sukhyi K.M., Tretyakov A.O.,

Chervakov D.O., Belyanovska O.A. studied biocomposites based on synthetic binders and corn starch, and a team of scientists from the Institute of Chemistry of High Molecular Compounds of the NAS of Ukraine Yashchenko L.M., Yarova N.V., Brovko O.O. studied the properties of biocomposites based on synthetic binders and hemp shives.

The study examines the features of the technology for forming biocomposite materials based on components of natural origin. The mechanical properties of the biocomposites were investigated, and their structure was analyzed. This will enable the disposal of products made from biocomposite materials without harming the environment.

The purpose of the work is to optimize the composition and develop a technology for forming gluten biocomposite materials based on waste processing products of plant origin.

Scientific novelty of the work:

1. For the first time, it has been discovered that the highest compressive strength (55.7 MPa) have highly filled gluten-based biocomposite materials with an optimal content of discrete straw fibers amounting to 140 parts by weight and a degree of drying of composition of 25%. This is due to the formation of physical and chemical bonds between the polymer matrix and the filler surface.

2. The dependence of the filler content on the degree of drying of the composition has been established. Biocomposites with a lower filler content (140 parts by weight of discrete straw fibers, 160 parts by weight of crushed nettle stems, 190 parts by weight of coffee ground) require the use of a higher degree of drying of the composition 25% and, conversely, for biocomposites with a higher filler content (150 parts by weight of discrete straw fibers, 170 parts by weight of crushed nettle stems, 200 parts by weight of coffee ground), the use of a lower degree of drying of the composition 20% is sufficient. This indicates the economic efficiency of forming biocomposites with a higher filler content.

3. It was established that the temperature of thermo-mechanical processing of biocomposites should be 150 °C. This allows obtaining biocomposite materials of high

strength (115-121 MPa) with the content of crushed nettle stems and impact strength (4.5-6.5 kJ/m²) with the content of crushed straw by ensuring optimal density (1.38 g/cm³) and a high degree of structuring of biocomposites.

It was found that the formation of biocomposites containing fibrous fillers (crushed straw, crushed nettle stems) in optimal quantities under higher pressure (11 MPa) allows to increase the impact toughness of materials by 39-51% due to the formation of a greater number of physical and chemical bonds between the components of the system, which is confirmed by higher optical density values for these biocomposite materials.

The practical result of the work is the development of new biocomposite materials with high hardness and strength, based on which products are manufactured, which are intended for packaging glass products. The effectiveness of the developed biocomposite materials is confirmed by the act of implementation, which determines their suitability for the manufacture of high strength products.

The applicant personally participated in conducting research on the mechanical properties of biocomposite materials and analyzing their structure. He independently analyzed the results of experimental research and participated in setting research objectives, determining scientific novelty, and formulating general conclusions.

The introduction defines the feasibility of developing new biocomposite materials based on eco-safe components of natural origin and presents the relevance of the research topic. The object and subject of the research are presented. The purpose and main tasks of the work are defined, the novelty. Practical application of the results of the work are presented.

Section 1. The classification and characteristics of the main polymers of natural origin are presented. The classification and properties of fibrous fillers of natural origin are given. The main problems that arise when using fibrous fillers of natural origin as fillers for composite materials are identified. An overview of the practical application of biocomposite materials based on biodegradable and fillers of natural origin is given. Advantages of using of biocomposites are indicated.

Section 2. The main characteristics and properties of the components used in the work for the formation of biocomposites are presented. Modern and classical methods of studying the mechanical properties (compressive strength, impact strength) of biocomposite materials were used. The microstructure of the developed biocomposite materials was studied by IR spectroscopy, optical and electron microscopy. Mathematical processing was carried out to optimize the composition of the biocomposite and the formation mode using the multifactorial experimental design method.

Section 3. A technology of forming gluten biocomposite materials filled with crushed stalks of cereal crops has been developed. The influence of preliminary and additional heat treatment on the properties and structuring of biocomposites has been studied. It has been established that the compressive strength of biocomposite materials increases with an increase in the degree of drying of the composition to 25% due to the formation of a homogeneous dense structure as a result of the removal of excess moisture from the volume of the material. The highest values of compressive strength of 87.6 MPa are found in biocomposites with a degree of drying of the composition of 20%. Additional heat treatment of biocomposites was performed at a temperature of 50 °C for 4 hours. Intense moisture removal occurs at higher temperatures (80-120 °C), resulting in partial destruction of the physical and chemical bonds between the components of the biocomposite material.

It was found that the optimal content is 140 parts by weight of crushed cereal stalks for a biocomposite material with a degree of drying of the composition of 25%. These materials have high mechanical properties (compressive strength of 73.2 MPa).

Analysis of fractograms indicates that the fracture occurs in the form of tearing out of accumulated fibers. The crushed particles of cereal stalks are covered with a biopolymer matrix, which indicates a high adhesive strength between the components of the biocomposite system. The particles of cereal stalks are hollow and oriented in a direction perpendicular to the direction of pressing.

The gluten concentration of 50% is optimal for forming a composition containing 140 parts by weight of crushed cereal stalks compared to concentrations of

38% and 43%. This allows obtaining biocomposite materials with high strength due to the high structuring of the composition.

The highest impact toughness (6.56 kJ/m²) have biocomposites containing 140 parts by weight of crushed cereal stalks with a degree of preliminary drying of 25%, formed at a pressure of 11 MPa. These biocomposite samples were subjected to additional heat treatment at a temperature of 50 °C with a holding time of 4 hours. The higher pressure of pressing the composition and the additional heat treatment of biocomposites at a low temperature also contribute to the formation of a greater number of physical and chemical bonds between the components of the biocomposite material.

The optimal content is 170 parts by weight with a degree of drying of the composition of 20% for biocomposites filled with crushed nettle stems. The compressive strength of this material is 121.0 MPa. The impact toughness of 3.4 kJ/m² of biocomposite samples formed under higher pressure (11 MPa) is 38.8% higher compared to biocomposites formed under lower pressure of 8 MPa (2.45 kJ/m²). This is associated with a higher degree of structuring of the biocomposite due to greater compaction of the material.

Section 4. It was established that the optimal content of coffee grounds in the biocomposite material is 200 parts by weight with a degree of drying of the composition of 20% and a density of the composition of 1.17 g/cm³. The compressive strength of this biocomposite is 75.8-79.6 MPa. The surfaces of these biocomposite samples are smooth, without visible structural defects. The degree of drying of 25% is too large and does not allow obtaining high-strength biocomposites, as indicated by the presence of small microcracks over the entire surface of the sample.

The optimal mode of thermo-mechanical treatment (1 h 150 °C + pressing + 1 h 150 °C) has been established. A decrease of 19-30% in the mechanical properties of biocomposites occurs in the case of a reduction in the holding time. This is due to insufficient thermal influence on the processes of formation of new physical and chemical bonds between the active groups of the components as a result of the densification of the components after the application of the compression operation. Reducing the temperature of thermal treatment to 120 °C and 100 °C is also not

advisable, since this leads to a decrease in the mechanical properties of biocomposites due to the low degree of structuring of the composition.

It was found that the decrease in the compressive strength of the developed biocomposites occurs with a decrease in the concentration of gluten in the aqueous solution of the matrix. The highest compressive strength of 73.2 MPa among biocomposites with a composition density in the mold of 1.17 g/cm³ was obtained for materials based on a gluten solution with a concentration of 50%.

The highest impact toughness (3.55 kJ/m²) have biocomposite materials with a filler content of 190 parts by weight, which are formed under a specific load of 8 MPa. Forming biocomposite materials using a higher specific load (11 MPa) provides a higher density of the material, but in this case the degree of deformation of the particles increases, which are less resistant to the effects of dynamic loads.

Using the multifactorial experimental design method, it was determined that biocomposite materials have the highest impact strength values (6.02 kJ/m²) at the optimal content of discrete nettle fibers (164.4 parts by weight), the optimal degree of drying of the composition (28.4%), heat treatment temperature (154 °C), and pressing pressure (8.2 MPa).

Keywords: biocomposite, gluten matrix, polymer, filler, dispersed plant fibers, biocomposition, pressing, heat treatment, density, degree of drying, moisture, water absorption, mechanical properties, compressive strength, impact toughness, structure, IR spectroscopy, fractogram, cracks, porosity.

ОПУБЛІКОВАНІ ПРАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:

1. Кашицький В.П. Розробка складу біокомпозитів, наповнених деревним борошном, з підвищеною стійкістю до горіння / В.П. Кашицький, В.М. Малець, О.Л. Садова, **М.І. Вишинський**, Р.П. Голодюк // Наукові нотатки. – Випуск 72. – Луцьк, 2021. – С. 74-79. DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.11>. *(Внесок автора – літературний огляд, проведення експерименту).*
2. Садова О.Л., **Вишинський М.І.** Оптимізація технології отримання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур // Товарознавчий вісник: збірник наукових праць. – Випуск 15, частина 2. – Луцьк, 2022. – С. 72-82. DOI: <https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2022-16-6> *(Внесок автора – пошук методик досліджень, проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*
3. Кашицький В. П., Садова О.Л., **Вишинський М.І.**, Мисковець С.В. Формування глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур / Вісник Вінницького політехнічного інституту. – Випуск 1 (166). – Вінниця, 2023. – С. 65-71. DOI: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-65-71> *(Внесок автора – літературний огляд, проведення експерименту).*
4. Sadova O., **Vyshynskiyi M.** Study of mechanical properties and structure of biocomposites filled with chopped stalks of cereals crops // Наукові нотатки. – Випуск 79. – Луцьк, 2024. – С. 16-22. DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.79.2> *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*
5. Kashytskyi, V., Sadova, O., **Vyshynskiyi M.**, Shehynskiyi O., Marchuk N. (2024). Development of glutinous biocomposite materials filled with coffee grounds. Commodity Bulletin, 17(2), 72-81. DOI: <https://doi.org/10.62763/ef/2.2024.72> *(Внесок автора – літературний огляд, проведення експерименту).*

Тези доповідей:

6. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Формування екологічно безпечних біокомпозитних матеріалів. Якість та безпечність товарів: [матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (13 травня 2022 року) / за наук. ред. д.т.н., проф. В.В. Ткачук. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2022. С. 157-158. *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*

7. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Вплив ступеня підсушування біокомпозиції на міцність при стисканні біокомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 21-22 жовтня 2022 р., м. Луцьк. – Луцьк: ІВВ Луцького НТУ, 2022. – С. 97-98. *(Внесок автора – проведення експерименту, формулювання висновків).*

8. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Еко-безпечні біокомпозитні матеріали на основі подрібнених стебел зернових культур. Якість та безпечність товарів: [матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (28 квітня 2023 року) / за наук. ред. д.т.н., проф. В. В. Ткачук. – Луцьк : Вежа-Друк, 2023. – С. 177-179. *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*

9. Sadova O., Kashytskyi V., **Vyshynskyi M.**, Kuciel S. Optimization of the mode of thermal treatment of biocomposites filled with coffee grounds. Якість та безпечність товарів: [матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (05 квітня 2024 року) / за наук. ред. к.т.н., доц. О.В. Пахолюк. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2024. – С. 63-64. *(Внесок автора – постановка задач, проведення експерименту, математична обробка).*

10. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Ударна в'язкість біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур. Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали та програма XI

Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 23–26 квітня 2024 р.) / редкол.: О. Г. Гусак, І. В. Павленко. – Суми : Сумський державний університет, 2024. – С. 140. ***(Внесок автора – постановка задач, проведення експерименту).***

11. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Вплив попередньої обробки композиції на структурування біокомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 18-19 жовтня 2024 р., м. Луцьк. Луцьк: ІВВ ЛНТУ, 2024. – С. 85-87. ***(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).***

12. Садова О.Л., Вишинський М.І., Сергійчук Д.І. Міцність на стискання біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами кропиви. Якість та безпечність товарів: [матеріали IX міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (16 квітня 2025 року) / за наук. ред. к.т.н., доц. О.В. Пахолюк. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2025. – С. 63-64. ***(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).***

Патенти України на корисну модель:

13. Пат. 154480 Україна. Спосіб отримання біокомпозитного матеріалу на основі кісткового клею / Кашицький В.П., Садова О.Л. Боярська І.В., **Вишинський М.І.**, Мазурок В.С.; заявник і патентовласник Луцький національний технічний ун-т. – № u201302986; заявл. 12.05.23; опубл. 15.11.23, Бюл. № 46. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1771378/> ***(Внесок автора – здійснено пошук аналогів та прототипу).***

ЗМІСТ

ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
1.1. Класифікація та характеристика основних біополімерів.....	23
1.2. Класифікація та властивості волокнистих наповнювачів природного походження.....	29
1.3. Практичне застосування біокомпозитних матеріалів на основі біорозкладних полімерів та наповнювачів природного походження	35
1.4. Висновки та постановка завдань досліджень.....	47
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	49
2.1. Характеристика і властивості вихідних компонентів біокомпозитних матеріалів.....	49
2.2. Методики досліджень властивостей біокомпозитних матеріалів.....	56
2.3. Методика дослідження структури біокомпозитів.....	57
2.4. Технологія формування біокомпозитних зразків.....	58
2.5. Математична обробка результатів методом багатофакторного планування експерименту	60
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СТРУКТУРИ БІОКОМПОЗИТІВ З ДИКРЕТНИМИ ВОЛОКНАМИ.....	64
3.1. Розробка складу та технології формування біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур.....	64
3.2. Дослідження впливу сушіння композиції та додаткової термічної обробки біокомпозитів на їх міцність та структурування.....	70
3.3. Визначення оптимального вмісту наповнювача в біокомпозитах.....	78
3.4. Дослідження ударної в'язкості біокомпозитів залежно від тиску пресування	92

3.5. Вплив вмісту подрібнених стебел кропиви та технології формування композиції на властивості біокомпозитів.....	96
3.6 Висновки.....	106
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СТРУКТУРИ БІОКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ КАВОЮ ГУЩЕЮ.....	110
4.1. Визначення оптимального вмісту кавової гущі в біокомпозитному матеріалі та ступеня підсушування композиції.....	110
4.2. Розробка технології формування біокомпозитів	118
4.3 Дослідження стійкості до впливу ударних навантажень та аналіз структури біокомпозитів, наповнених кавовою гущею.....	130
4.4. Оптимізація складу та режиму формування біокомпозитів.....	136
4.5. Хімічний аналіз розроблених біокомпозитних матеріалів.....	144
4.6. Розробка технологічного процесу формування виробів з біокомпозитних матеріалів.....	158
4.7. Висновки.....	161
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	164
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	166
ДОДАТКИ	

ВСТУП

Актуальність теми. Посилена увага до екологічних проблем, скорочення запасів нафтової сировини і шкідливість синтетичних виробів вимагають пошуку нових підходів до вирішення існуючих проблем шляхом розробки композитних матеріалів на основі натуральних полімерів, що містять наповнювачі природного походження, отриманих з відновлюваних джерел та є біологічно розкладними. Однак під час виготовлення виробів з даних полімеркомпозитних матеріалів виникають проблеми, які пов'язані з погіршенням технологічності та зниженням пластичності. Екологічна політика промислових підприємств полягає в розширенні асортименту продукції, яка повністю або частково замінена біорозкладними композитними матеріалами. Важливо, щоб промисловість підтримували свідомі споживачі, які прагнуть розуміти наслідки вуглецевого впливу, пов'язані з виробничими процесами та утилізацією продукції.

Використання волокон природного походження дозволяє покращити фізико-механічні властивості біокомпозитів. Основною перевагою використання біокомпозитів на основі натуральних волокон та полімерів порівняно з синтетичними є їх низька собівартість, екологічність, біодеградабельність, доступність та відтворюваність. Композити на основі полімерної матриці, армовані натуральними волокнами, успішно використовуються для виготовлення деталей машин та механізмів конструкційних призначення або елементів декору напівконструкційного призначення, зокрема, в авіабудуванні, автомобілебудуванні, виготовленні спортивних товарів, електроніці та побутовій техніці. Використання натуральних волокон в поєднанні з полімерами природного походження дозволяє отримати екологічно безпечні композити з покращеними механічними властивостями.

Актуальним напрямком сучасного матеріалознавства в області композитних матеріалів є розробка біокомпозитів, які є екологічно безпечними, оскільки полімерна матриця та наповнювачі здатні до розпаду під впливом атмосферних факторів та мікроорганізмів на безпечні компоненти. Розробка таких матеріалів потребує детального вивчення впливу компонентів та

технологічних факторів на процеси структурування, а також дослідження властивостей біокомпозитів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні результати експериментальних досліджень, які представлені у роботі отримано під час виконання науково-дослідних робіт в Луцькому національному технічному університеті: «Розробка захисних покриттів на основі модифікованих епоксикомпозитних матеріалів» № д/р 0121U108249, «Розробка складу, технології формування та дослідження властивостей композитних матеріалів різнофункціонального призначення» № д.р. 0124U001936 (довідка № 549/01-14 від 21.03.2025 р.). Автор був виконавцем та приймав активну участь у виконанні вище зазначених науково-дослідних робіт.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – дослідження процесів структурування та властивостей високонаповнених глютинових біокомпозитних матеріалів на основі продуктів переробки відходів рослинного походження, сформованих під впливом термічної обробки.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- дослідити вплив вмісту волокнистого наповнювача та ступеня втрати вологи композиції під час підсушування на механічні властивості біокомпозитів;
- дослідити вплив режиму формування (термічної обробки, тиску пресування) на механічні властивості (міцність на стискання, ударна в'язкість) біокомпозитів, наповнених дисперсним наповнювачем;
- дослідити структуру та процеси структурування біокомпозитів методами електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії;
- визначити оптимальний вміст наповнювачів в біокомпозитних матеріалах та оптимізувати режим формування біокомпозитів методом багатofакторного планування експерименту;
- розробити технологічний процес формування біокомпозитів з оптимальним вмістом наповнювача.

Об'єктом дослідження є високонаповнені глютинові біокомпозитні матеріали на основі продуктів переробки відходів природного походження.

Предметом дослідження є особливості структурування високонаповнених глютинових біокомпозитних матеріалів.

Методи дослідження. В роботі використано стандартні методики визначення механічних характеристик та структури біокомпозитних матеріалів. ІЧ-спектри отримано на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1S». Дослідження макро- та мікроструктури проведено на металографічному мікроскопі марки ММП-14Ц та на електронних мікроскопах марок SEO-SEM Inspect S50-B та JEOL JSM IT200. Оптимізацію складу біокомпозитних матеріалів конструкційного та декоративного призначення проведено з використанням математичного методу багатофакторного планування експерименту та градієнтного спуску.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше виявлено, що найвищу міцність на стискання (55,7 МПа) мають високонаповнені глютинові біокомпозитні матеріали з оптимальним вмістом дискретних волокон соломи в кількості 140 мас. ч. зі ступенем підсушування композиції 25% за рахунок утворення фізичних та хімічних зв'язків між полімерною матрицею і поверхнею наповнювача.

2. Встановлено залежність вмісту наповнювача від ступеня підсушування композиції, згідно якої біокомпозити із нижчим вмістом наповнювача (140 мас. ч. подрібненої соломи, 160 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, 190 мас. ч. кавової гущі) потребують застосування вищого ступеня підсушування композиції 25% і, навпаки, для біокомпозитів із вищим вмістом наповнювача (150 мас. ч. подрібненої соломи, 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, 200 мас. ч. кавової гущі) достатнім є застосування меншого ступеня підсушування композиції 20%, що вказує на економічну ефективність формування біокомпозитів з вищим вмістом наповнювача.

3. Встановлено, що температура термічної обробки біокомпозитів має становити 150 °С, що дозволяє отримати біокомпозитні матеріали високої

міцності (115-121 МПа) з вмістом подрібнених стебел кропиви та ударної в'язкості (4,5-6,5 кДж/м²) з вмістом подрібненої соломи за рахунок забезпечення оптимальної щільності (1,38 г/см³) та високого ступеня структурування біокомпозитів.

4. Вперше виявлено, що формування біокомпозитів, які містять волокнисті наповнювачі (подрібнена солома, подрібнені стебла кропиви) в оптимальній кількості під вищим тиском (11 МПа) дозволяє підвищити ударну в'язкість матеріалів на 39-51% за рахунок утворення більшої кількості фізичних та хімічних зв'язків між компонентами системи, що підтверджено вищими значення оптичної густини для даних біокомпозитних матеріалів.

Практичне значення роботи. Практичним результатом наукової роботи є розробка нових мононаповнених біокомпозитних матеріалів, які містять подрібнену солому, подрібнені стебла кропиви, кавову гущу, з високими механічними властивостями. Біокомпозити з вмістом подрібненої соломи мають міцність на стискання 60,5-73,2 МПа та ударну в'язкість 4,8-6,6 кДж/м². Біокомпозити з вмістом подрібнених стебел кропиви мають міцність на стискання 114,6-121,0 МПа та ударну в'язкість 2,5-3,4 кДж/м². Біокомпозити з вмістом кавової гущі мають міцність на стискання 74,8-79,6 МПа та ударну в'язкість 3,2-3,5 кДж/м².

Дослідно-промислово перевірку біокомпозитних матеріалів проведено на приватному підприємстві ТОВ «КАРКАСНИЙ БУДИНОК» (акт впровадження від 21 лютого 2025 року), де було визначено міцність та ударну в'язкість глютинових біокомпозитів з вмістом волокнистих (подрібнена солома, подрібнені стебла кропиви) та дисперсних (кавова гуща) наповнювачів. Розроблені біокомпозитні матеріали рекомендовано використовувати для виготовлення упаковки скляної продукції із високою міцністю та стійкістю до ударних навантажень. Додатково матеріали наукового дослідження впроваджено в навчальний процес Луцького національного технічного університету для підготовки бакалаврів спеціальності 132 Матеріалознавство III року навчання для оновлення лекційного курсу та методики проведення

практичних робіт з дисципліни «Композитні та дисперсні матеріали» (довідка № 609/01-14 від 28.03.2025 року).

Особистий внесок автора. В дисертаційну роботу ввійшли наукові результати, які отримані автором самостійно. Визначення актуальності роботи, аналіз літературних даних, вибір методів та методик досліджень, виготовлення зразків, проведення експериментів та їх математична обробка здійснювалися здобувачем особисто. Визначення мети, постановка задач, обговорення результатів експериментальних досліджень, аналіз та формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи представлено на: VI міжнародній науково-практичній конференції «Якість та безпечність товарів» (м. Луцьк, 2022), VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, 2022), VII міжнародній науково-практичній конференції «Якість та безпечність товарів» (м. Луцьк, 2023), VIII міжнародної науково-практичної конференції «Якість та безпечність товарів» (м. Луцьк, 2024), XI Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 2024), VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, 2024).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 13 наукових праць: 5 статей у фахових наукових виданнях ктегорії Б та 7 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях. За результатами досліджень отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації складає 180 сторінок. Робота виконана на 130 сторінках машинописного тексту, містить 22 таблиці, 72 рисунка та 142 використаних літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Класифікація та характеристика основних біополімерів

Протягом останніх десятиліть екологічні біодеградабельні матеріали привертають увагу через необхідність зменшити світове забруднення, спричинене синтетичними пластмасами [1, 2]. Біодеградабельність – це здатність розпадатися на компоненти безпечні для навколишнього середовища під впливом атмосферних факторів та мікроорганізмів [3]. Утилізація пластмас на сміттєвих полігонах неминуче призводить до викиду токсинів у ґрунт і підземні води, які можуть накопичуватись в харчових продуктах та, відповідно, в організмі людини [4, 5]. З метою подолання цієї проблеми необхідне створення нових більш екологічних матеріалів, які здатні до розкладання за звичайних умов компостування на безпечні побічні продукти в кінці їх життєвого циклу [6, 7].

Біополімери можуть розкладатися різними способами: забруднення, CO_2 -нейтральне спалювання (з відновленням енергії), розкладання / деградація у ґрунті, промислового та побутового компостуванні, термомеханічній переробці, деградації через різні організми (споживання, біодеградація), анаеробне розщеплення, тобто перетворення в біогаз, розчинення у звичайній та морській воді, хімічна переробка або утилізація на сміттєзвалище [8]. Біопластик може піддаватися біодеградації за допомогою трьох основних механізмів біодеградації, включаючи мікробну, аеробну та анаеробну деградацію [9].

Зростаючий попит на біологічно розкладні та економічно ефективні матеріали стимулював розвиток досліджень у напрямку розробки біокомпозитів, що включають природні наповнювачі у повній відповідності з новими рекомендаціями циркулярної економіки та нульовими відходами [10, 11]. Хоча переваги природних наповнювачів очевидні з економічної та екологічної точок зору, їх введення в біопластики часто спричиняє погіршення механічних властивостей, особливо під дією високих навантажень [12, 13]. Таким чином,

наступним завданням у галузі матеріалознавства та розробки технологій є заміна відносно значного об'єму біопластику природними наповнювачами з метою розробки екологічно чистих матеріалів, які можуть поєднувати їх економічну ефективність та відновлюваність із механічною міцністю [10, 14].

Біополімери складаються з мономерних одиниць, які ковалентно зв'язані між собою, утворюючи більші молекули в їх природному стані. Біопластики можна класифікувати на 4 основні групи (рис. 1.1): безпосередньо видобуті з біомаси, синтезовані з мономеру на біологічній основі, синтезовані з нафтохімічних продуктів і вироблені мікроорганізмами [15, 16, 17]. Природні полімери поділяються на біомасу/агрополімери, продукти життєдіяльності мікроорганізмів та інші полімери. Полімери на основі мікроорганізмів отримують шляхом екстракції та ферментації. Найбільш часто використовуваними полімерними продуктами життєдіяльності мікроорганізмів є полігідроксиалканоати і полігідроксibuтират. Полісахариди та білки є двома найпоширенішими формами агрополімерів, які зустрічаються в природі. До полімерів на основі полісахаридів відносять целюлозу, полімери на основі крохмалю, полімери на рослинній основі, пектин і альгінат [18].

Целюлоза широко використовується в біокомпозитах завдяки розповсюдженню, біосумісності та екологічності. Структура целюлози є високоорганізованою, із складеними ланцюгами, які забезпечують її стабільність і міцність. Завдяки своїй лінійній формі молекули целюлози можуть щільно упаковуватися, що підвищує міцність і стабільність [16]. Целюлоза є широко доступним полісахаридом, отриманим з відновлюваних ресурсів [19]. Целюлоза рослинного походження зазвичай міститься в суміші з геміцелюлозою, лігніном, пектином та іншими речовинами, тоді як бактеріальна целюлоза є досить чистою та має значно більший вміст води та вищу міцність на розрив завдяки довшим полімерним ланцюгам. Найбільш використовуваними похідними целюлози є метилцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза і карбоксиметилцелюлоза [20]. Карбоксиметилцелюлоза має особливі плівкоутворювальні властивості завдяки термічній желатинізації з водорозчинними полімерами [21]. Наноцелюлоза або

нанокристалічна целюлоза є універсальним матеріалом із високою механічною та хімічною стійкістю, що важливо для різних застосувань, від упаковки до електроніки, але обмежений доступністю та вартістю [17].

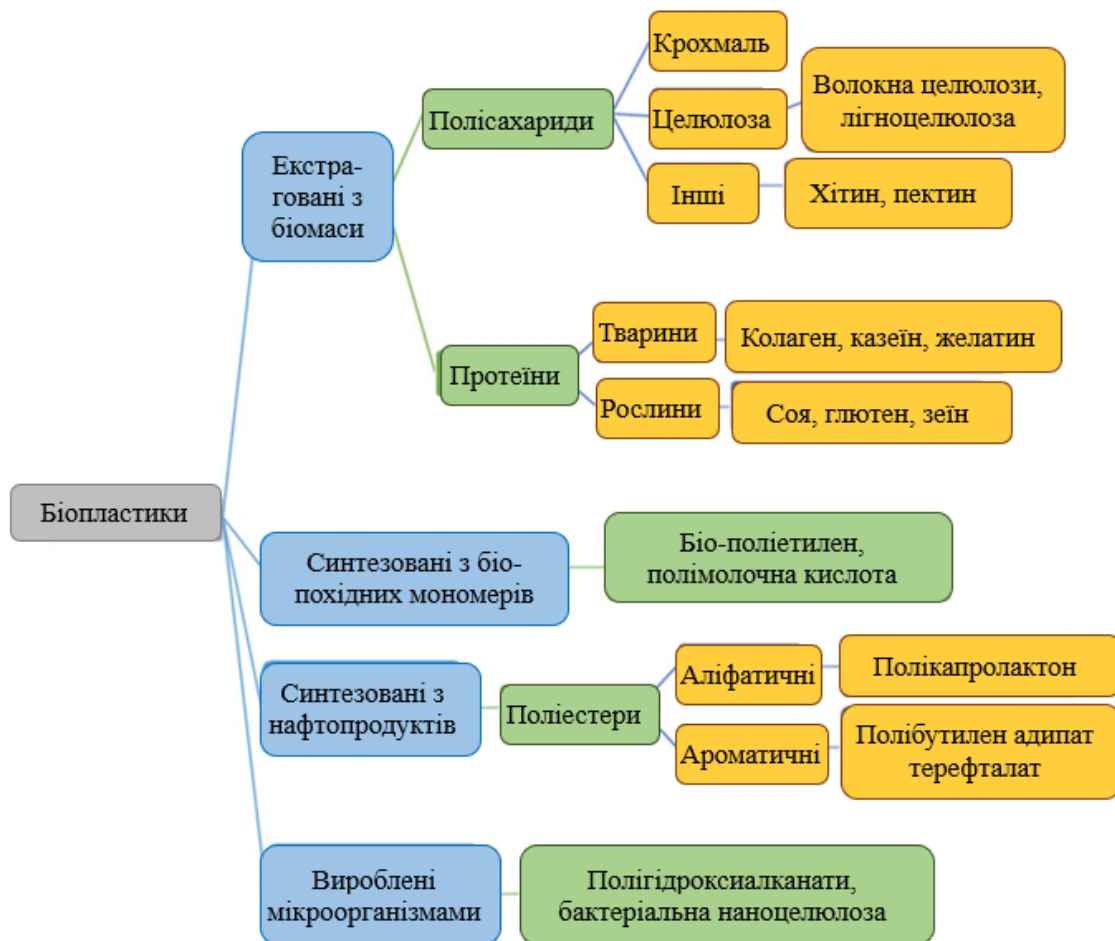


Рис. 1.1. Класифікація біополімерів за процесом виробництва та походженням з деякими прикладами [17]

Крохмаль – це недорогий біополімер, який може вироблятися у великій кількості [22, 23]. Основними перешкодами широкого впровадження композитів на основі крохмального в'язучого є короткотривала стабільність, низька водостійкість, погіршення механічних властивостей через поглинання вологи та відносно швидкий біорозклад [24]. З метою подолання вказаних недоліків для армування біокомпозитів використовуються природні лігноцелюлозні волокна, які дозволяють покращити механічні властивості полімерів на основі

крохмалю [25]. Крохмаль є полісахаридом, який можна витягнути з рису, маніоки, кукурудзи, пшениці та картоплі тощо. Крохмаль – це вуглевод, який містить в макромолекулі велику кількість одиниць глюкози, об'єднаних глікозидними зв'язками, однак між різними ботанічними видами присутні функціональні та структурні відмінності [17]. Крохмаль розрізняється за типом і вмістом двох конститутивних макромолекул D-глюкози: амілози, лінійного і гелікоїдного полімеру, а також амілопектину з розгалуженою структурою [26]. Вміст амілози може коливатися від 20% до 25% у крохмалі зернових, від 15% до 30% у крохмалі коренеплодів і бульб і до 40% у крохмалі плодів, а вміст амілопектину коливається від 75% до 80% за масою. Незважаючи на те, що крохмаль має доведені термопластичні властивості, його ефективність як сировини для біопластику залежить від його специфічної структури та складу [27]. Термопластичний крохмаль отримують руйнуванням гранул крохмалю в присутності пластифікаторів. Екструзійна обробка із застосуванням низького вмісту вологи, високої температури та тиску розплавляє гранули крохмалю в єдиний компонент безперервної фази, який пізніше можна змішувати з іншими компонентами для утворення плівки [17].

Пектин є важливим природним полімером із різноманітним промисловим застосуванням. Він присутній у різних фруктах таких як ягоди, яблука та апельсини, і витягується в основному із залишків переробки цих сільськогосподарських продуктів [17, 28]. Пектин має здатність замерзати в присутності кислот і цукрів, високу в'язкість і водопоглинаючі властивості гелю, легко розчиняється у воді, нерозчинний в етанолі. Пектин є перспективним матеріалом для розробки мембран, плівок і їстівних покриттів на біологічній основі в галузі харчової упаковки. Пектинові плівки є ефективними для захисту їжі з низьким вмістом вологи [29, 30], тоді як пектинові покриття використовуються для збереження свіжих фруктів і овочів. Зшивання пектинових плівок полівалентними катіонами (наприклад, кальцієм) покращує їх механічні властивості [17].

Хітин є перспективною сировиною для біопластику, оскільки є другим за поширеністю біополімером у світі (після целюлози). Це основний структурний компонент клітинної стінки грибів, його також можна знайти в панцирах ракоподібних, що мешкають в океані, таких як краби та креветки. Хітозан отримують шляхом хімічної модифікації хітину, витягнутого з грибів і черепашок, після багатьох хімічних обробок. Хітозан може бути висушений до твердої пластикової плівки та зміцнений шляхом просочування в лужних розчинах з перспективним використанням для упаковки та медичних застосувань [31, 32]. Крім того, близько 150 000 тонн багатих хітином відходів щорічно виробляється промисловістю морепродуктів у всьому світі. Ці залишки мають значний вплив на навколишнє середовище та високу вартість утилізації відходів, тому вилучення біополімеру з цих відходів є ефективним економічним рішенням для промисловості морепродуктів [17].

Багато білків рослинного та тваринного походження можна використовувати як сировину для розробки біопластикових матеріалів. Наприклад, відносно недорогий пшеничний глютен є термопластичним за своєю природою та має особливу плівкоутворювальну здатність, механічні властивості та біодеградацію, що визначає його придатність до використання в пакувальній промисловості [17, 33].

Для розробки біокомпозитних матеріалів найбільш широко використовуваними біополімерами є полі(молочна кислота) (PLA), ефіри целюлози, полігідроксіалканоати (PHA) і пластмаси на основі крохмалю [15].

Кількість досліджень різних форм термореактивних і термопластичних біосмол зростає в останні роки, що призвело до ширшого використання біоматеріалів в різних галузях промисловості [34, 35].

Біологічні смоли мають переваги порівняно з синтетичними смолами, наприклад, вони енергоефективні у виробництві (65% менше енергії, необхідної для виробництва), безпечні (нетоксичні, оскільки біологічно розкладаються), придатні для вторинної переробки, повністю відновлювані (виготовлені з біомаси) і екологічно чисті (68% менше викидів парникових газів) [36-38].

Епоксидні смоли на біологічній основі виготовляються з використанням відновлюваної сировини, такої як рослинна олія, лігнін, жирні кислоти та целюлоза [39-42]. Епоксидування подвійних зв'язків у рослинних оліях, таких як соєва, лляна та пальмова олії, можна здійснити з використанням активного кисню (наприклад, перекису водню або пероцтової кислоти). Відомі біосмоли: фенольні смоли на біооснові, епоксидна смола на біооснові, поліуретан на біооснові, ацетат целюлози, біополіефіри, біополіолефіни [15, 43].

1.2. Класифікація та властивості волокнистих наповнювачів природного походження

Властивості натуральних армованих волокном біокомпозитів залежать як від волокна, так і від полімерної матриці. Факторами, які впливають на властивості біокомпозитів, є тип натурального волокна, модифікація волокна, тип модифікатора, співвідношення маси волокна до полімеру, технології обробки та міжфазне з'єднання між армуючими матеріалами та матрицею. Механічні властивості композитів визначаються типом і орієнтацією волокна, кутом мікрофібрил, типом обробки, фізичними властивостями та адгезією волокна до матриці. Вища адгезія покращує передачу навантаження між волокном і полімерною матрицею [15].

Натуральні волокна мають порожнисту структуру, що забезпечує тепло- та шумоізоляцію. Вони легко піддаються обробці, тому підходять для виготовлення упаковки, в будівництві (конструкція даху, мостувіконні рами, двері, кухонні меблі), автомобілебудуванні, аерокосмічній промисловості, військовій сфері, електроніці, виготовленні споживчих товарів та медичній промисловості (протези, кісткові пластини, ортодонтичні дуги, тотальна заміна кульшового суглоба, композитні гвинти та штифти). У таблиці 1.1 представлені механічні властивості та хімічний склад найбільш часто використовуваних натуральних волокон у біокомпозитах. Солом'яні волокна розповсюджені в світі, тому є дешевим наповнювачем для біокомпозитів [44-46].

Натуральні волокна складаються з целюлози, геміцелюлози, лігніну, воску та дубильних речовин тощо. Відсоток целюлози, геміцелюлози, лігніну тощо, довжина та ширина волокон залежить від джерела та обробки волокон. Натуральні волокна мають низьку щільність (1,25-1,50 г/см³), достатні механічні властивості, стійкість, здатність до переробки, здатність до біологічного розкладання, доступність і низьку ціну порівняно з синтетичними волокнами [47, 48]. Натуральні волокна використовують для підвищення механічної міцності як армуючий матеріал у композитах [49]. Збільшення вмісту волокна, як правило, сприяє створенню жорсткіших матеріалів з вищою ударною в'язкістю, але зменшує їхню гнучкість. Тому натуральні рослинні волокна можна використовувати для армування полімерних композитів шляхом заміни дорожчих і невідновлюваних синтетичних волокон [17].

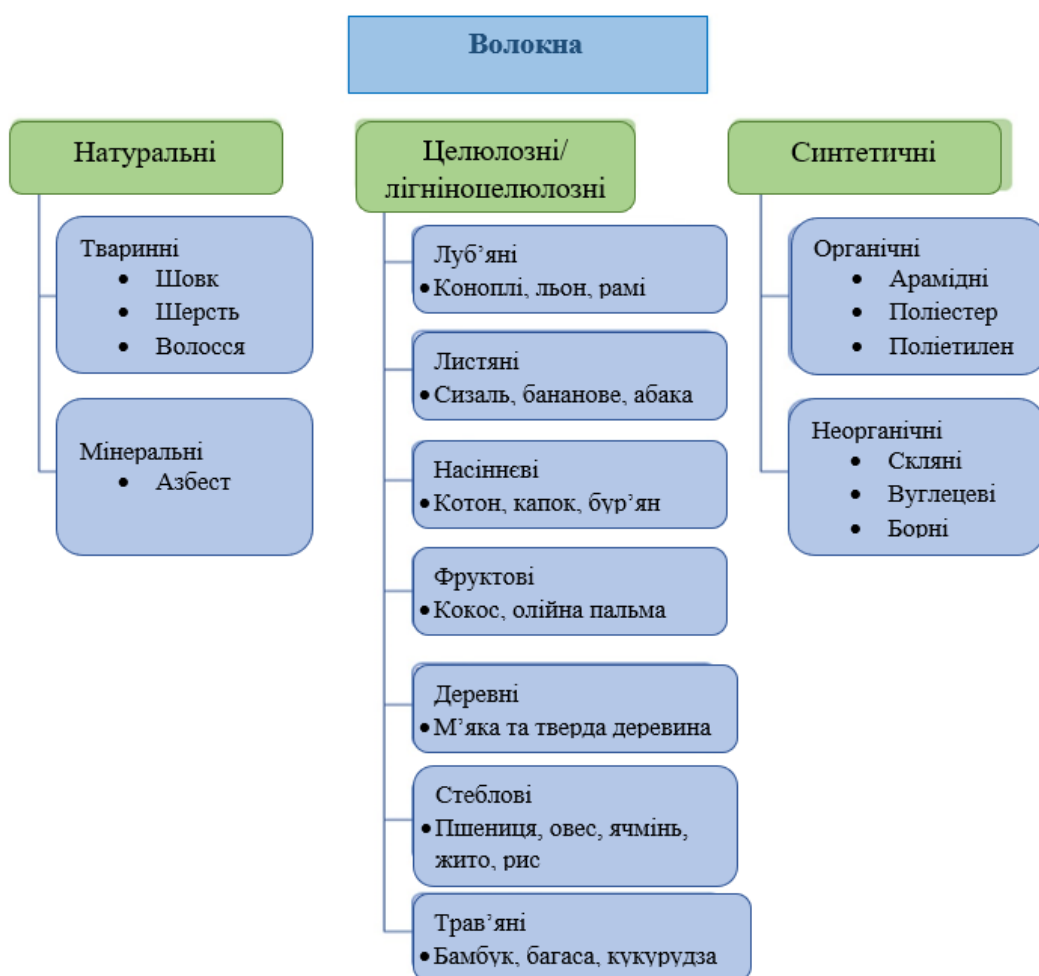


Рис. 1.2. Класифікація натуральних волокон, які використовуються в армованих волокнами композитах

Таблиця 1.1. Механічні властивості та хімічний склад різних видів натуральних волокон.

Натуральні волокна	Міцність на розрив (МПа)	Подовження за розриву (%)	Модуль Юнга (ГПа)	Целюлоза (%)	Геміцелюлоза (%)	Лігнін (%)	Пектин (%)
Джут	200-800	1.16-8	10-55	61-70	14-20	12-19	—
Банан	529-914	3	27-32	63-64	19	5	—
Койра	106-175	14.21-49	4-6	32-43	0,15-0,25	40-45	—
Льон	300-150	1.3-10	24-80	68-85	10-17	3-5	5-10
Кенаф	295-119	3.5	2.86	31-39	21.5	15-19	-
Бавовна	287-800	7-8	5.5-12.6	85-90	5.7	—	—
Ананасовий лист	170-162	2.4	60-82	80.5	17.5	8.3-12.7	4
Сизаль	80-840	2-25	9-38	60-73	11.5-14	—	1.2
Конопля	310-900	1.6-6	30-70	81	14	12	0,9
Рамі	348-938	1.2-8	44-128	68,6-76,2	13-16	0,6-0,7	—
Бамбук	140-441	1.3-8	11-36	26-43	30	21-31	—
Кропива	650	1.7	38	—	—	—	—
Листяна деревина	51-120,7	5.2-15.6	—	43-47	25-35	16-24	—
Хвойна деревина	45,5-11,7	3.6-14.3	—	40-44	25-29	25-31	—
Абака	430-813	31.1-33.6	2.9	56-63	20-25	7-9	0,8

Біокомпозити мають обмеження через відсутність сумісності між синтетичною смолою та натуральними волокнами, що призводить до погіршення механічних властивостей. Крім того, волокна мають також водопоглинальну здатність завдяки наявності численних гідроксильних груп (ОН) [50], які можуть притягувати молекули води і утворювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, де зв'язок утворюється всередині макромолекули. Всі рослинні волокна мають високу гідрофільність, однак кількість утримуваної вологи в них досягає приблизно 8-13% [51], що вказує на здатність волокон до набухання. Це призводить до появи порожнин на межі розділу біокомпозитів, що впливає на їх механічні властивості та втрату стабільності розмірів. [44, 45]. Тому необхідно застосувати фізичне і хімічне модифікування поверхні волокон [47]. Модифікування волокна зменшує вологопоглинання композиту, що покращує їх властивості на розтяг [52-55].

Натуральні волокна можна класифікувати відповідно до їх походження на рослинні, тваринні, білкові та мінеральні (рис. 1.2). Рослинні (целюлозні або лігноцелюлозні) волокна можна розділити на менші категорії залежно від їх рослинного походження. Механічні властивості композитів залежать від якості волокна, яке залежить від сезону збору врожаю та частин рослин [15].

На жаль, використання біокомпозитів у широкому діапазоні застосувань обмежено через їх низьку водостійкість. Тому для подолання цього недоліку і збереження здатності до біорозкладу використовуються натуральні лігноцелюлозні волокна [56-58]. Додавання натуральних лігноцелюлозних волокон, які в основному складаються з гідрофільної целюлози, в матрицю на основі крохмалю забезпечує зниження вологопоглинання отриманого композиту. Зниження вологопоглинання гідрофільними матеріалами пояснюється хорошою міжфазною адгезією між крохмалем і целюлозою, що призводить до зменшення вільного об'єму молекулярних ланцюгів крохмалю і, таким чином, зменшує поглинання води (менша гігроскопічність целюлози порівняно з крохмалем; утворення волокнистої сітки навколо крохмалю, що

перешкоджає проникненню вологи; висока кристалічність целюлози порівняно з крохмалем) [59-63].

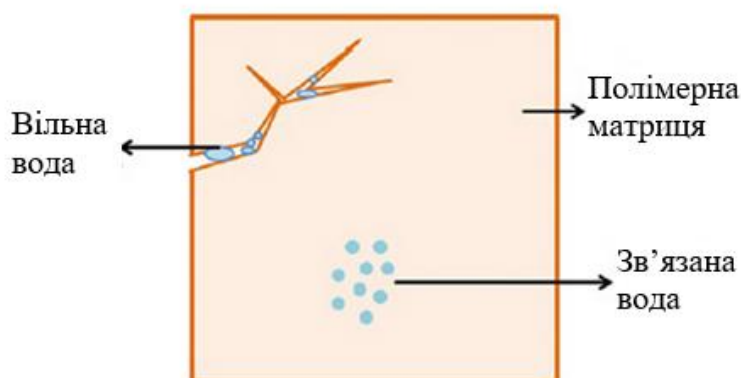


Рис. 1.3. Схема поглинення води полімерною матрицею [30]

Переміщення води в композиті між полімером і волокном можна пояснити дефектами матриці (порожнини, пори та тріщини). Воду, що поглинається матрицею, можна розділити на два типи: вільну воду і зв'язану (рис. 1.3). Вільна вода – це молекули води, що вільно рухаються через порожнини, а зв'язана вода – це молекули води, зв'язані з полярними групами матриці [30].

Коли молекули води проникають в композицію полімер/волокно (рис. 1.4), вона приєднується до гідрофільної групи волокна, створюючи внутрішньомолекулярні водневі зв'язки. Таким чином, ця взаємодія зменшує міжфазну адгезію між волокном і матрицею, що призводить до погіршення механічних властивостей композиту [30, 31]. Тому під час виготовлення такого композиту, який буде використовуватися у вологій атмосфері, слід враховувати тип волокна відповідно до його вологостійкості [64, 65].

Me'hanny та ін. [66] досліджували вплив армуючого термопластичного крохмалю (TPS) матриці з різним вмістом обробленого NaOH волокна багассу на вологопоглинання отриманого композиту. Їхні результати показали, що вологопоглинання після досягнення рівноваги матриці на основі крохмалю з 0% волокна сягало більше 53%, тоді як за найменшого вмісту волокна 20% воно

досягало 48%. За збільшення вмісту волокна до 80% вологопоглинання впало до 36%.

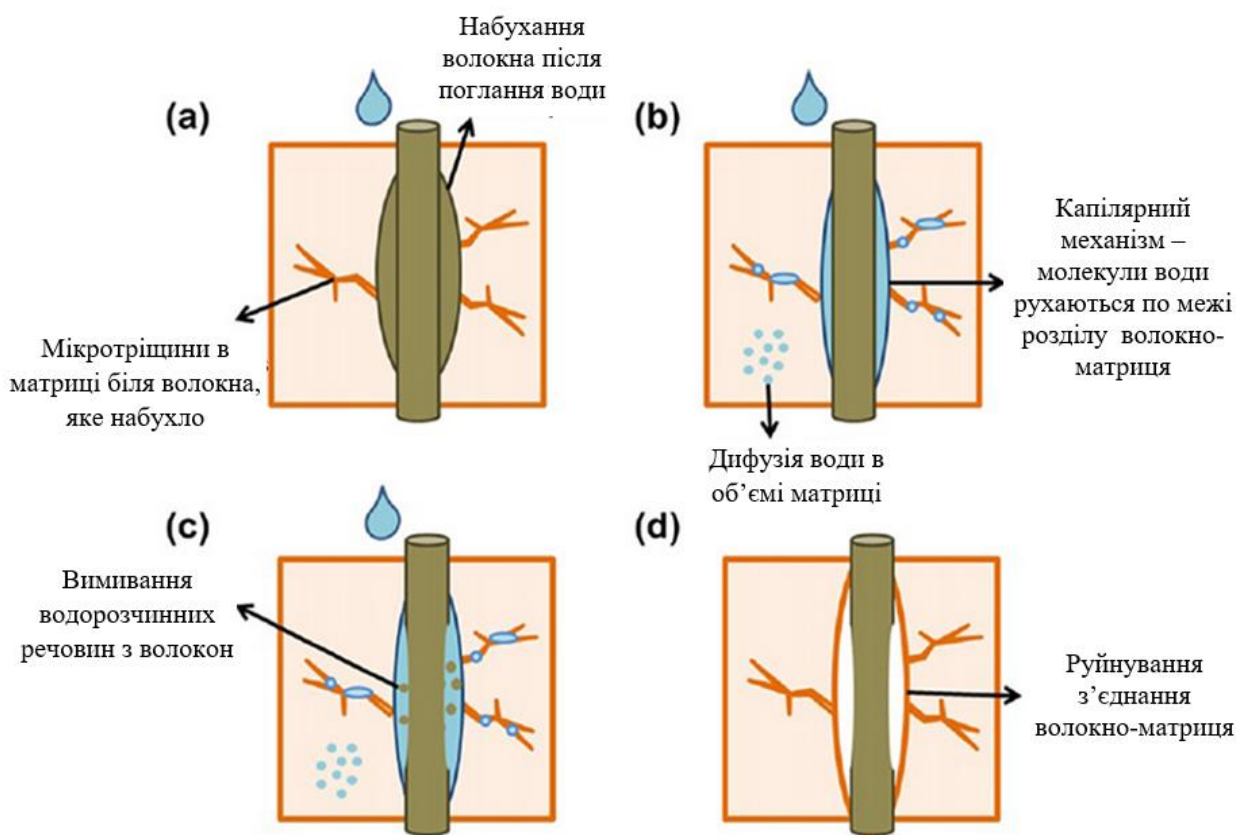


Рис. 1.4. Вплив води на міжфазну взаємодію волокно-матриця [30]

За даними Elsayed et al. [67, 68] збільшення вмісту лляного волокна, обробленого NaOH, від 0 до 60% призвело до зниження вологопоглинання композиту TPS/льон з 48 до 38%. Зміна типу волокна (волокно фінікової пальми, оброблене NaOH) спричиняє незначний вплив на вологопоглинаючу здатність отриманого композиту. Автори пояснюють цю незначну різницю конвергенцією вмісту целюлози обох волокон. Дарвіш та ін. [69] досліджували вплив збільшення вмісту (40, 50 і 60 %) обробленого NaOH бананового волокна (BF) на властивості поглинання вологи композитів крохмаль/BFs. Вологопоглинання знизилось з 70% до 41% зі збільшенням вмісту бананового волокна з 0 до 60%.

1.3 Практичне застосування біокомпозитних матеріалів на основі біорозкладних полімерів та наповнювачів природного походження

Будівництво та автомобільна промисловість є ключовими ринками збуту біокомпозитних матеріалів. Проте з певними майбутніми інноваціями та підвищенням продуктивності з'являються нові перспективи та застосування [70]. Значне економічне значення має напрямок деревних композитів, який швидко розвивається у концепції нових композитів та більше в розробці нових типів в'язучих для них. Спостерігається великий прогрес в розробці клеїв на біооснові, викликаний рядом зовнішніх обмежень, зокрема, суворішими урядовими нормами щодо зменшення і навіть виключення формальдегіду та інших матеріалів, які є токсичними. Не менш важливим є обізнаність споживачів і, відповідно, прагнення промисловості віддавати перевагу екологічно чистим матеріалам та зменшити або навіть виключити свою залежність від вичерпних нафтохімічних продуктів з подальшим зростанням ціни на сировину [71].

Композити на основі лляних волокон знайшли широке застосування в автомобільних компонентах інтер'єру та спортивному обладнанні. Стосовно автомобільних салонів, компанія Composites Evolution провела тестування прототипу Land Rover Defender і Jaguar XF, де лляний композит Defender на 60% легший за виробничий аналог за тих же показників жорсткості, а композитний композит XF – на 35%. Flaxland Canoes розробила каное, яке має покриття з лляного композиту. Magine Snowboards розробила сноуборд, який містить лляну основу. Samsara Surfboards випустила дошку для серфінгу. Lynx Idris Ski отримав нагороду ISPO у 2013 році за лижі Lynx. Композити з лляних волокон підходять для застосувань, де є важливим зовнішній вигляд, відчуття або звук деревини, без здатності до деформації, зокрема меблі та музичні інструменти. Вчені з Університету Шеффілд Халлам розробили шафу з повністю екологічних матеріалів, що містять волокна льону. У музичних інструментах Blackbird Guitars виготовлене з льону укулеле, що отримав низку нагород за дизайн в індустрії композитів, а також гітару [72].

Oksman K. та інші [73] розробили біокомпозити полімолочної кислоти (PLA)/лляного волокна та поліпропілену (ПП)/лляного волокна за допомогою методів двошнекового екструдера. Вони помітили, що міцність на розрив біокомпозиту PLA/льон була підвищена на 50% більше, ніж у біокомпозитів ПП/льон, а жорсткість зросла з 3,4 до 8,4 ГПа за рахунок додавання натурального волокна льону (30 мас.%), що пояснюється сильною спорідненістю волокна льону з полімерною матрицею PLA. Sarker та інші [73] розробили високоякісні композити з джутового волокна, яке було оброблене нанопокриттям з оксиду графену. Виявлено значне покращення механічних властивостей, таких як міцність на розрив і модуль пружності, на 110% і 320% відповідно порівняно з композитами, виготовленими з необроблених джутових волокон. Кисневмісні групи в оксидах графену можуть утворювати міцні зв'язки з обробленими лугом волокнами, дозволяючи їм витримувати додаткове навантаження. За допомогою СЕМ виявлено, що пошкодження необробленого волокна в основному пов'язане зі слабким міжфазним зв'язком і вириванням волокна. Режим руйнування джутових волокон, оброблених оксидом графену інший, що свідчить про покращену міжфазну адгезію та дозволяє покращити характеристики композиту на розтяг.

Retinakis E та інші [75] досліджували мікрокомпозити на основі полімолочної кислоти (PLA) та деревного борошна і помітили, що міцність на розрив не була значно покращена за рахунок збільшення кількості частинок деревного борошна. Композити модифікували метилендифеніл-діізоціанатом з метою покращення механічних властивостей. З додаванням модифікатора механічні властивості, зокрема міцність на розрив і модуль Юнга, зросли на 10% і 135%, відповідно, зі збільшенням вмісту деревного борошна.

В роботі [76] подано дослідження епоксикомполімерів, наповнених подрібненою шкаралупою волоського горіха, яку відносять до органічних відходів сільськогосподарського виробництва. Композитні зразки, що містять 20, 30, 40 і 50 мас. % подрібненої шкаралупи волоського горіха, мають підвищену жорсткість і твердість порівняно з епоксиолімерами. Введення

даного наповнювача призводить до зниження міцності на розрив і ударостійкості за Шарпі композитного матеріалу. За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) встановлено, що введення подрібненої шкаралупи волоського горіха покращує термостабільність композиційних матеріалів. Введення наповнювачів із сільськогосподарських відходів (шкаралупи волоського та лісового горіха, лущиння соняшника) призводить до утворення вуглецевого шару, який гальмує процес горіння [77]. В роботі [78] досліджено композити на основі епоксиполімерної матриці, що містять до 30 мас. % подрібненої шкаралупи кокосового горіха. Значення модуля пружності та міцності на розтяг підвищується із збільшенням вмісту частинок шкаралупи кокосового горіха, а ударна в'язкість дещо зменшується порівняно з епоксиполімером.

Встановлено, що вміст дискретних волокон льону та технічної коноплі в біокомпозитах [79] є оптимальним в кількості 25-30 мас. ч. Високий вміст природних олокон в біокомпозитах підвищує біодеградабельність останніх, що забезпечує екологічну безпеку даних матеріалів на етапі утилізації.

Оптимальний вміст порошку крохмалю для біокомпозитів [80] становить 70 мас. ч., про що свідчать отримані підвищені показники межі міцності на стискання та ударної в'язкості. В біокомпозитах з високим ступенем наповнення (60-80 мас. ч.) спостерігається значне водопоглинанням, що відбувається за рахунок вищого вмісту порошку крохмалю, який легко змочується водою, оскільки має гідрофільні властивості.

Найбільша в світі компанія хімічного спрямування BASF [81] запустила у 2015 році новий в'язучий матеріал Acrodur Power 2750 X, який призначений для виробництва композитів з натуральних волокон для застосування у внутрішніх дверних панелях або полицях автомобілів. В'язучий матеріал на водній основі Acrodur Power 2750 X є альтернативою реактивним смолам на основі формальдегіду з низьким рівнем викидів та надає композитам з натуральних волокон високу механічну стабільність. На відміну від традиційних термопластичних в'язучих на основі поліпропілену, дозволяє використовувати до 75% натуральних волокон у легких елементах виробів. Міцність гібридного

композиту, який містять різні типи волокон в одній матриці, залежить від деформації розриву окремих волокон [82-84].

В США розроблено екологічно чистий, біорозкладний матеріал з рослинних волокон і смол, які є відновлюваними джерелами, що є екологічною альтернативою нафтовим матеріалам. Біокомпозит виготовлений зі смоли соєвого борошна та лляної пряжі, яка виконує армувальну функцію та зміцнює композитний матеріал. Цей композит має досить високі фізико-механічні властивості порівняно з аналогічними матеріалами, виготовленими з відновлюваних ресурсів. Прогнозується проста утилізація композиту в кінці життєвого циклу продукції, оскільки смола і волокна легко піддаються біорозкладу [85].

В роботі [86] для формування біодеградабельного композиту пшеничний глютен армували односпрямованими базальтовими волокнами під час операції пресування. Ступінь біодеградації композитів пшеничного глютену/базальту досліджували шляхом внесення зразків у ґрунт із заданим вмістом вологи. На фрактограмах видно гладкі поверхні зламу, що вказує на крихке руйнування біополімерної матриці з пшеничного глютену. В глютенівій матриці є багато мікропор діаметром близько 100 нм, які можуть сприяти крихкості через концентрацію напружень даної біополімерної системи.

З метою розробки теплоізоляційного матеріалу [87] з низьким впливом на навколишнє середовище, який міг би сприяти покращенню умов життя в місцевості, де середня температура протягом сухого сезону становить близько 40 °С, використано місцеві біоматеріали, зокрема відходи або побічні продукти сільськогосподарської промисловості. В роботі автори представили результати дослідження теплоізоляційних властивостей, вогнестійкості і механічної стійкості різних композицій для плит на основі склеєної шкаралупи арахісу (2-45%) та тростин сорго (1-41%) різними в'язучими (рибний клей, тваринний клей, екстракт рослин). Встановлено, що теплопровідність біокомпозитних зразків найбільше залежить від їх щільності. Зразки на основі сорго мають меншу щільність, та, відповідно, нижчу теплопровідність. Біокомпозити, виготовлені з

сорго та екстракту паркії мають найнижчу теплопровідність, що становить 0,070 Вт/мК і 0,055 Вт/мК. Встановлено, що вищу вогнестійкість мають зразки із органічною в'язучою речовиною із екстракту паркії. Кращі протипожежні властивості мають композити, наповнені шкаралупою арахісу і сорго.

Значний інтерес викликають біокомпозити на основі крохмального в'язучого та целюлозних волокон як екологічно чисті матеріали та біорозкладні відновлювані ресурси для сталого розвитку. У дослідженні [88] натуральні волокна були добуті з лутиги (*Atriplex halimus*), поширеної в Північній Африці. Композити готували методом лиття композиції, що містить матрицю з кукурудзяного крохмалю та наповнювача в кількості 0-15 мас. % мікроцелюлозних волокон. З метою отримання термопластичного крохмалю як пластифікатор використано гліцерин, оскільки плівки, виготовлені з крохмалю, є крихкими та їх важко обробляти. Гліцерин, який сьогодні стає відходом виробництва біопалива, дає найкращі результати у зменшенні тертя між молекулами крохмалю. Волокна обробляли розчином луґу (NaOH). Із збільшенням вмісту волокна в композитах підвищується модуль пружності матеріалів на 92% і температура деградації до 355°C. Оптична мікроскопія показує хорошу адгезію між матрицею та волокнами через їх хімічну схожість. Наповнені волокнами композити мають значно кращу водостійкість і більш гідрофобний характер, порівняно з ненаповненими. Дослідження біодеградабельності підтвердили, що отримані композити є екологічно безпечним матеріалом, придатним для різних застосувань.

Найвищу міцність на розрив і модуль пружності мають композити на основі крохмалю [89], армовані натуральними волокнами (льон, багаса, банан, фінікова пальма) з вмістом волокон 50-70%. За збільшення вмісту волокон до 80% механічні властивості значно погіршувалися через недостатню кількість крохмального в'язучого. Міцність на розрив підвищилась з 2-12 МПа для термопластичного крохмалю до 55, 45, 32, 28, 44, 365 МПа для композитів з льону, багаса, фінікової пальми, банана, бамбука та конопель, із збільшенням клейковини крохмалю від 0% до 50-70%, що є оптимальним вмістом. Із

збільшенням маси волокна покращується термічна стабільність композитів, що пояснюється високою термостабільністю целюлози порівняно з крохмалем. Усі волокна, крім бамбука та коноплі, перед приготуванням композиції піддавали обробці лугом (NaOH). Композитні зразки, наповнені волокнами льону, багаси, фінікової пальми і банан в кількості 50-60 мас. %, мають найвищу міцність на розрив, що в 8-15 разів перевищує показник міцності композиту на основі крохмального в'язучого без вмісту волокон (менше 4 МПа). Термічний розклад термопластичного крохмалю відбувається в три основні етапи [66, 90-94]. Початкова втрата маси на кривій ТГА спостерігається між кімнатною температурою і 100 °С (перший етап), що пояснюється випаровуванням води. Це зафіксовано як невеликий пік близько 100°С на кривій. Другий етап – пік на кривій біля 200°С, що пов'язаний з випаровуванням гліцерину. Третій етап – пік близько 330°С на кривій, що пов'язаний з термічним розкладом крохмалю. Задовільні властивості композиту з високим вмістом натуральних волокон на основі крохмального в'язучого є перспективними матеріалом для виробництва панелей для житла, автомобілів та декоративних застосувань [89].

Встановлено [95], що введення в композитний матеріал на основі пшеничного глютену оброблених силаном кокосових волокон з наступною обробкою лугом, забезпечило збільшення міцності на 80% за рахунок високої адгезії між волокном і матрицею. Кокосові волокна були хімічно модифіковані шляхом обробки лугом (NaOH) або основою з наступною обробкою силаном. Для покращення міжфазної адгезії між пшеничним глютенем та натуральними волокнами використано карбаматсилан. Методом спектроскопії виявлено, що кокосові волокна, оброблені додатково лугом після обробки силану мають більший вміст силану на поверхні, ніж оброблені лише силаном.

Оскільки механічні властивості та гідрофобність крохмальних матеріалів нижчі, ніж у синтетичних пластмас, були спроби усунути вказані недоліки шляхом змішування крохмалю з полімером, який має хороші механічні властивості, зберігаючи здатність виробу до біорозкладу [96-98]. В роботі [99] приготовлено композитні волокна на основі пластифікованого крохмалю

маніоки та поліетилену високої щільності шляхом одностадійної реактивної екструзії з малеїновим ангідридом та методом витягування з розплаву. Сумісність між крохмалем і поліетиленом високої щільності значно покращується шляхом прищеплення малеїнового ангідриду за допомогою одностадійної реактивної екструзії змішування. Зі збільшенням вмісту крохмалю знижується міцність на розрив і збільшується видовження на розрив композитних волокон на основі крохмалю. Швидкість втрати ваги композитних волокон на основі крохмалю (5,2-34,8%) значно збільшувалася зі збільшенням вмісту крохмалю (50-90 % мас.).

В роботі [100] розроблено на основі крохмалю, армований волокном з нільських троянд, виготовлений методом гарячого пресування. Подрібнені волокна троянди витримують у 3% розчині NaOH протягом 2 год за кімнатної температури. Оброблені волокна кілька разів промивали дистильованою водою для видалення вільного лігніну, потім промивали оцтовою кислотою для видалення залишків NaOH на поверхні волокна з наступним сушінням в сушильній печі за температури 120 °C протягом 3 год. Оптимальне поєднання механічних і хімічних властивостей було отримано для зразка, що містить 60% волокон нільської троянди, оскільки зафіксовано максимальну міцність на розрив 18 МПа внаслідок високої адгезії між волокном і матрицею, підтвердженої методом ІЧ-спектроскопії.

В якості наповнювачів для пластифікованої гліцерином кукурудзяної матриці використано мікрокристалічну целюлозу (як еталонний наповнювач) і два збагачені целюлозою наповнювачі, зокрема пух ваточника звичайного і тополі білої. Зразки, що містять целюлозні наповнювачі, мають вищу водостійкість порівняно з зразками без наповнювачів. Усі целюлозні наповнювачі, а особливо мікроцелюлоза, яка є чистою целюлозою, підвищують міцність на розрив, забезпечуючи кращий розподіл наповнювачів, що підтверджено СЕМ, але зменшують гнучкість полімерних ланцюгів крохмалю в композитах, що впливає на видовження на розрив. Значення модуля Юнга для композитних зразків, що містять пух ваточника звичайного і тополі білої, нижчі

порівняно з зразками з мікроцелюлозою. Це можна пояснити хімічною подібністю між крохмалем і целюлозою, що забезпечує утворення більшої кількості зв'язків в структурі композиту [101].

Для формування волокнистих біокомпозитів на основі пшеничного глютену використано кокосове волокно. Оскільки вирішальне значення для механічних властивостей біокомпозитів має міжфазна взаємодія між волокнами і пшеничним глютенем, для посилення адгезії використано хімічну обробку поверхні волокна лугом та силаном. Виявлено, що біокомпозити, армовані обробленим кокосовим волокном мають вищі механічні властивості [102]. Підвищити адгезію на межі глютен-волокно можна, використовуючи водний розчин етанолу, який сприяє розчиненню частини клейковини та покращує змочування волокон матрицею [103].

Розроблено [104] технологію формування за кімнатної температури полімерних композитів, що піддаються біорозкладанню. За даної технології сировина мікророзміру покривається зеїном, який має сильні адгезивні властивості, а потім піддається стисканню, утворюючи жорсткий матеріал. За показниками міцності (40 МПа) сформовані композити на основі пшеничного глютену відповідають поліпропілену.

Для армування біокомпозитів на основі термопластичної матриці з кукурудзяного крохмалю також використовують бактеріальну целюлозу виробництва *Acetobacter Xylinum*. Композити готують за одну стадію: до кукурудзяного крохмалю додавали гліцерин/воду (1% мас.) в якості пластифікатора та бактеріальну целюлозу (5% мас.) як наповнювач. Для порівняння сформовано аналогічні зразки, що містять рослинну целюлозу. Композити, наповнені бактеріальною целюлозою, мають кращі механічні властивості, ніж композити, що містять волокна рослинної целюлози. Модуль Юнга зріс у 30 і 17 разів (за вмісту 5% волокон), а подовження на розрив зменшилось зі 144% до 24% і 48% зі збільшенням вмісту волокон для композитів, армованих бактеріальною та рослинною целюлозою відповідно [105].

В роботі [106] розроблені біокомпозити на основі суміші крохмалю та етиленвінілового спирту, що містять оброблені волокна койру. Волокна койру спочатку промивали водою, далі обробляли лугом та відбілювали. Обробки призвели до модифікації поверхні волокон койру та покращили їх термостабільність, а, отже, і сформованих біокомпозитів. Біокомпозити, що містять оброблені волокна характеризуються підвищеною міцністю на розрив приблизно на 53% порівняно з композитами з необробленими волокнами та приблизно на 33,3% порівняно з композитами, що не містять волокон. За допомогою СЕМ встановлено, що обробка покращує адгезію між волокном та матрицею, дозволяючи ефективно перерозподіляти навантаження від матриці до волокон.

Використання відходів, зокрема соломи або стружки, може забезпечити широкий спектр можливих застосувань у будівельних композитах і одночасно зменшити негативний вплив на навколишнє середовище. В роботі [107] приведено розробку нового композитного матеріалу на основі кісткового клею, модифікованого лігносульфонатом натрію як екологічно чистого в'язучого. В якості наповнювача природного походження використано солону ріпаку. Частинки соломи ріпаку модифікують обробкою водою та гідроксидом натрію. Обробка поверхні як водою, так і гідроксидом натрію покращує адгезію між соломою ріпаку та кістковим клеєм за рахунок збільшення об'ємної та матричної щільності порівняно з еталонним матеріалом. Найкращі механічні властивості виявлено для оброблених водою зразків композитів. Встановлено, що обробка гідроксидом натрію негативно впливає на ізотерми сорбції та викликає більше набухання порівняно з іншими композитами. Вплив обробки поверхні соломи на теплові властивості та властивості дифузії водяної пари не доведено. Значне набухання всіх розроблених композитів за відносної вологості вище 75% обмежує їх практичне застосування. Тому застосування розроблених композитних матеріалів можливе в сухих середовищах, наприклад, для упаковки, облицювання та ізоляції в будівництві [108].

Екологічно безпечну їстівну упаковку (рис. 1.5, а) для напівфабрикатів та стіків для чаю, цукру, кави представив Сумський національний аграрний університет. Розроблена упаковка на 50% складається з харчових відходів, включаючи наповнювачі (залишки овочів і фруктів), і на 50% зв'язуючих речовин – біополімерів, отриманих з кісток тварин і риби. Ця упаковка є водорозчинною та придатною для компостування, а використані технології та матеріали роблять одноразову упаковку їстівною. Розроблено експериментальні лабораторні прототипи біорозкладної упаковки та етикеток (рис. 1.5, б), виготовлених з ячної шкаралупи, які можна утилізувати компостуванням.



а



б

Рис. 1.5. Загальний вигляд їстівної упаковки (а) та упаковки, виготовленої ячної шкаралупи (б)

Українські розробники запропонували кілька рішень для виробництва одноразового посуду, перевагами якого є термостійкість, міцність, простота виготовлення і низька ціна, проста утилізація в якості добрива, кормової добавки для тварин і біопалива.. В якості сировини використано природні матеріали та відходи, зокрема кавову гущу (рис. 1.6, а), буряковий жом, льон, коноплі, соєве та кукурудзяне борошно, листя та стебла кукурудзи (рис. 1.6, б), каштани та жолуді. Посуд виготовляється методом пресування за високих температур.



а

б

Рис. 1.6. Загальний вигляд екобезпечного посуду, виготовленого з кавової гущі (а) та подрібнених стебел рослинних відходів (б)

Розроблено крафтовий папір (рис. 1.7), виготовлений за інноваційною технологією переробки, щільністю 80 та 90 г/м², який має відповідні фізико-механічні характеристики, що робить його придатним для пакування. У запропонованій технології опале листя відокремлюють від сміття, сушать і гранулюють. Особливістю продукції з опалого листя є те, що в технологічному процесі відсутні сполуки сірки і хлору, на відміну від традиційного виробництва. Крім збереження дерев, перевагами для навколишнього середовища є зменшення споживання води в 15 разів і скорочення викидів CO₂ на 78,3%. Утилізація тари та упаковки від опалого листя передбачає використання традиційних технологій переробки.



а



б

Рисунок 1.7. Загальний вигляд крафтового паперу (а) та екологічно чистої оправы

Також розроблено екологічно чисту оправу (рис. 1.7, б), виготовлену з переробленої кавової гущі, натуральних олій і біополімеру на основі рослинних олій, які використовуються як сполучна речовина. Окуляри водонепроникні завдяки спеціальному типу гідрофобного покриття. Технологічний процес включає 39 стадій обробки, більшість з яких виконується вручну. Біоматеріал каркасів розкладається приблизно за 10 років у природних умовах.

В роботі [110] отримано модифіковані водним розчином глютину біокомпозитні зразки на основі крохмального клейстеру без розшарувань та дефектів структури за рахунок введення оптимального вмісту наповнювача (деревного борошна), сформованих методом пресування. Розроблено технологію отримання крохмального гелю та водного розчину глютину та оптимізовано режим термічної обробки біокомпозитних зразків. Встановлено, що за оптимального вмісту модифікатора в кількості 70 мас. ч. формується найбільш однорідна та щільна структура біокомпозитів, що забезпечує підвищення твердості біокомпозитних матеріалів.

В роботі [111] визначено міцність на стискання біокомпозитних матеріалів на основі глютинової матриці, наповненої порошком деревного борошна в умовах тривалого впливу підвищених та понижених температур. Досліджено інтенсивність деструкції біокомпозитних матеріалів в середовищі холодної та гарячої води, хімічних речовин та розчинів солей. Встановлено, що межа міцності на стискання глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених порошком деревного борошна, знижується у разі підвищення температури навколишнього середовища, що обумовлено низькою теплостійкістю біополімерної матриці. Встановлено, що вироби на основі глютинових біокомпозитів доцільно використовувати в умовах понижених температур, що забезпечує зростання межі міцності на стискання на 65-75 % порівняно з температурою експлуатації 50-70 °С.

Результати аналізу розробки складу та технології формування біокомпозитних матеріалів на основі глютину та дисперсних наповнювачів, отриманих в результаті переробки вторинної сировини рослинного походження,

зокрема кавової гущі з високою дисперсністю частинок, койру кокосу, подрібнених сушеного листя та стебел зернових культур подано в роботі [112]. Вміст наповнювачів в біокомпозитних матеріалах варіювався в межах 80-130 мас. ч., що є оптимальним вмісому наповнювача в біополімерній матриці. Найвищі значення межі міцності на стискання (78,02 МПа) та найменшу кількість дефектів мають біокомпозити, що містять частинки стебел зернових культур в кількості 190 мас. ч. Біокомпозитні матеріали, які наповнені частинками подрібненого сушеного листя, мають найбільшу кількість макроскопічних дефектів (пори, тріщини) після термічної обробки. Розроблені біокомпозитні матеріали рекомендується застосовувати для виготовлення тари, елементів меблів та підлоги, деталей декору салону транспортних засобів, корпусів приладів.

Важливим моментом сталого розвитку є також можливість переробки біокомпозитів. Розроблена технологія рециклінгу [113] біокомпозитних виробів являє собою комбінований метод, що дозволяє отримати вторинну сировину у вигляді порошкоподібного продукту, який насичений амінокислотами глютину. Отриманий порошок має високу технологічність, що забезпечує формування нових біокомпозитних виробів з високими експлуатаційними характеристиками.

1.4 Висновки та постановка завдань досліджень

Зростаюча стурбованість щодо глобального потепління та виснаження запасів нафти змушують вчених зосередитися більше на використанні природних волокон. Біокомпозити сьогодні широко досліджені через необхідність інновацій у розробці матеріалів з біорозкладних полімерів, збереження сировини на основі викопних речовин, повний біологічний розклад і зменшення обсягу викиду двоокису вуглецю в атмосферу.

Завдяки новим екологічним нормам та занепокоєнню суспільства щодо збереження планети біокомпозити стають реальною альтернативою синтетичним композитам. Основними обмеженнями сучасних біорозкладних

полімерів є їх висока вартість. Оскільки біокомпозити отримують з відновлюваних ресурсів, їх вартість може значно знизитись внаслідок їх масового використання та армування натуральними волокнами з сільськогосподарських відходів.

Біокомпозити є важливим ресурсом для виробників сільськогосподарських культур, державних сільськогосподарських відомств, автомобільних компаній, виробників композитів і матеріалознавців, усіх присвячених просуванню та застосуванню екологічно чистих матеріалів і методів виробництва. Біокомпозити з натуральних волокон можуть ефективно використовуватися як матеріал для конструкційних, автомобільних, медичних та електронних застосувань. Композити, армовані натуральними волокном, стають альтернативою композитам, армованим скловолокном, особливо в автомобільній промисловості та будівництві.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- дослідити вплив вмісту волокнистого наповнювача та ступеня втрати вологи композиції під час підсушування на механічні властивості біокомпозитів;
- дослідити вплив режиму формування (термічної обробки, тиску пресування) на механічні властивості (міцність на стискання, ударна в'язкість) біокомпозитів, наповнених дисперсним наповнювачем;
- дослідити структуру та процеси структурування біокомпозитів методами електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії;
- визначити оптимальний вміст наповнювачів в біокомпозитних матеріалах та оптимізувати режим формування біокомпозитів методом багатofакторного планування експерименту;
- розробити технологічний процес формування біокомпозитів з оптимальним вмістом наповнювача.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика і властивості вихідних компонентів біокомпозитних матеріалів

Натуральні клеї мають тваринне походження, їх отримують з колагену ссавців або риб, яка є основною білковою складовою шкір, сполучної тканини, хрящів і кістки. Ці клеї можуть проявляти різні фізичні, хімічні та механічні властивості залежно від походження і технології приготування. Застосування клею на основі колагену можливе в якості адгезиву або полімерної матриці для пігментів і частинок наповнювача. В процесі експлуатації необхідно враховувати такі основні властивості:

- хімічна будова та денатурація білкових молекул;
- гелеутворювальні властивості: температура гелеутворення, міцність гелю та час схоплювання;
- властивості клейового розчину: в'язкість, поверхневий натяг і рН;
- властивості висушеної плівки: когезія, адгезія та кінцева міцність зв'язку, механічні властивості у змінному середовищі навколишнього середовища та здатність до старіння [114].

Основу кісткового клею становить технічний желатин, який являє собою очищений денатурований колаген, що може бути отриманий зі шкіри або з кісток тварин [115, 116] і поставляється у формі гранул, тонких листів, пластин або порошку. Промислові рідкі кісткові клеї модифікують за рахунок введення добавок, які подовжують час роботи за кімнатної температури, зменшують схильність до біологічного руйнування та знижують чутливість висушеної плівки до вологи. Колаген являє собою білкові макромолекули, що складаються з природних амінокислот, які з'єднані в певній послідовності ковалентними пептидними зв'язками. Завдяки просторовій конформації деяких

амінокислотних груп (проліну та гідроксипроліну) та багатьох іонізованих і полярних функціональних груп у білковому ланцюзі окремі ланцюги утворюють триланцюгові спіральні витки, які, як правило, вважаються внутрішньо стабілізованими водневими зв'язками. Колаген нерозчинний у холодній воді і перетворюється на розчинний желатин шляхом денатурації, що досягається екстракцією гарячою водою (гідролітичне розкладання). Під час екстракції зв'язки (переважно Н-зв'язки) у структурах потрійної спіралі колагену розриваються, в результаті чого він розділяється на невпорядковані «випадкові» глобули одиничних білкових ланцюгів, таким чином завершуючи перехід до желатину. Температура за якої відбувається денатурація, залежить від хімічної структури білків у конкретному джерелі колагену, зокрема від вмісту похідних амінокислот проліну і гідроксипроліну. Рекомендована температура приготування клеїв на основі колагену становить приблизно 55-63°C. Проте міцність гелю в результаті нагрівання до високих температур (80-90°C) незначно втрачається, але лише якщо розчин витримують за цих температур не більше кількох хвилин [114, 117]. Середня молекулярна маса кісткових клеїв може коливатися приблизно від 20000 до 250000 гмоль⁻¹ [118]. Міцність гелю залежить від структурної конформації желатинової матриці, що визначає в'язкість, міцність та пружність отриманого зв'язку. В'язкість клейового розчину залежить від молекулярної маси складових білків; чим більша частка молекул з вищою молекулярною масою тим вище в'язкість. Когезійна міцність желатинової матриці клею визначається її молекулярною структурою та міжмолекулярними зв'язками. Для виготовлення плівки кісткового клею, яка має максимальну когезійну міцність у твердому стані за рахунок видалення вологи, застосовуються ті ж правила, що й для отримання високої міцності гелю. Когезійну міцність кісткового клею можна підвищити шляхом додаванням відповідної кількості спирту, такого як етанол або гліцерин. Когезійна міцність клейової матриці повинна бути також високою як адгезійна міцність між клеєм і основою. Кісткові клеї з сильно розщепленими молекулами забезпечують нижчу міцність на розрив і мають схильність до крихкого руйнування. Вологість

кісткового клею має важливий вплив на механічні властивості. За нормальних умов (відносна вологість 50 % і кімнатна температура) клейові плівки на основі желатину містять 12-14 % структурної води, зв'язаної з полярними групами білкових макромолекул. Ця вода сприяє стабілізації спіральних структур всередині клею, і певна кількість води необхідна для підтримки структурної стабільності. За вмісту вологи понад 25% клей перетворюється зі склоподібного стану в в'язкотекучий за кімнатної температури. Надмірна дегідратація желатинових плівок з вмістом води нижче 0,2% призводить до утворення ковалентних поперечних зв'язків між білковими молекулами, що в кінцевому підсумку робить клей нерозчинним у воді. Клеї, отримані з колагену, якщо не були модифіковані шляхом додавання дубильних речовин, що робить їх відносно стійкими до води, легко набухають під дією води та знову розчиняються під час нагрівання, навіть через століття [114].

Кістковий клей можна використовувати для склеювання різних матеріалів, таких як папір, картон, дерево, повсть або волокно. Він використовується для виготовлення палітурок, золочення, покриття або як фінішний засіб, а також для виготовлення інструментів та реставрації картинних рам [119].

В більшості випадків кістковий клей виготовляють у вигляді гранул, які мають забарвлення від світло-жовтого до темно-коричневого (рис. 2.1). Основні фізичні характеристики кісткового клею подано в табл. 2.1 [121]. В роботі для формування біополімерної матриці використано кістковий клей марки К 3,5.

Таблиця 2.1. Характеристика кістковою клею

Характеристика	Значення
pH	5.75-7.00
Міцність гелю (12,5 %)	160-180 грам міцності (24 годин за 10 °C)
В'язкість (17,75 %)	1.85-2.30 Енглера (60 °C)
В'язкість (12,50 %)	60-70 мПа·с (60 °C)
Температура плавлення	22-24°C (20%)
Вологість	9-12 (24 години за 100 °C)

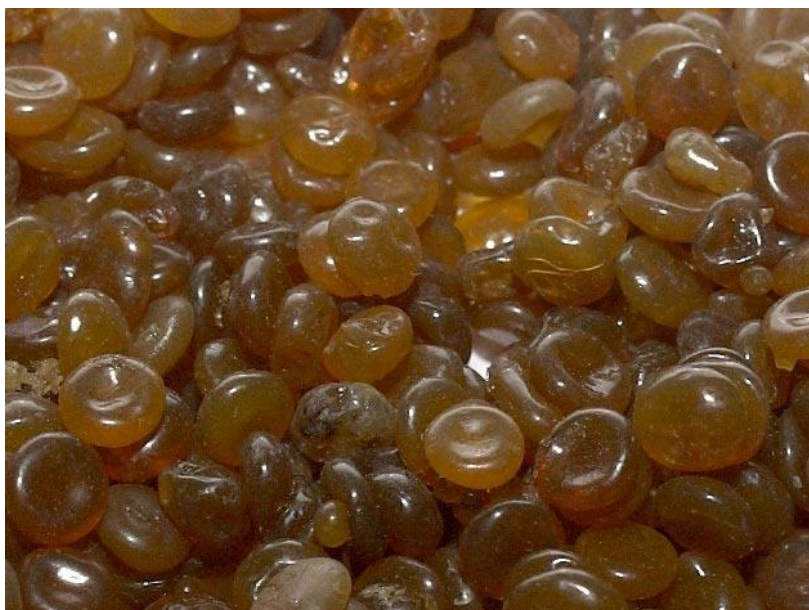


Рисунок 2.1. Загальний вигляд гранул кісткового клею

В якості наповнювачів використано подрібнену пшеничну солому, кавову гущу та подрібнені стебла кропиви. Солома є сільськогосподарськими відходами, яку отримують зі стебел зернових рослин. Утворюється солома під час обмолочування зернових культур. Розрізняють за сортами озиму і ярову солому, злакову і бобову, а за видами рослин – пшеничну, житню, ячмінну, лляну, конопляну тощо. В роботі використано подрібнені стебла злакових культур (пшеничну солому) (рис. 2.2) довжиною 0,5 мм та 0,7 мм.



Рисунок 2.2. Загальний вигляд подрібненої соломи

Хімічний склад соломи залежить від виду рослин, клімату, способів збирання, обмолоту, зберігання та інших чинників [122]. Лігнін, який міститься в соломі, є конструкційним матеріалом, додає міцність і жорсткість клітинним стінкам у соломі. Пшенична солома містить деякі неорганічні речовини, головним чином Si, і сліди звичайних мінералів, включаючи K і Ca. Відносний вміст компонентів пшеничної соломи (табл. 2.2) в листках, основах листя, вузлах і міжвузлях різний, що залежить від сорту та умов вирощування. Основною частиною пшеничної соломи є міжвузля, що являє собою порожнистий циліндр [123. 124].

Таблиця 2.2. Склад пшеничної соломи

Компоненти пшеничної соломи	% сухої ваги
Целюлоза	32-45
Геміцелюлоза	20-45
Лігнін	11-26
Крохмаль	0-3
Білок	2-6

Незважаючи на наявність кількох дуже цінних хімічних компонентів, використана кавова гуща зазвичай вважається відходами, і її зазвичай викидають або компостують. Відходи від відпрацьованої кави містять велику кількість органічних сполук (жирні кислоти, лігнін, целюлоза, геміцелюлоза та інші полісахариди). Більшість кавової гущі має подібний хімічний склад (табл. 2.3), хоча кавова гуща, яка використовується для приготування розчинної кави, містить менше хімічних речовин через більш інтенсивний процес екстракції. Кавова гуща багата цукрами, які становлять приблизно половину їх ваги. Інші 20% це білки, а ще 20% – лігніни. Суха кавова гуща містить значну кількість калію (11,7 г/кг), азоту (27,9 г/кг), магнію (1,9 г/кг) і фосфору (1,8 г/кг). Кількість кофеїну, що залишається у сухій кавовій гущі, становить приблизно 48% від кількості кофеїну у кавовій гущі. Загальний склад кавової гущі, яку використано в роботі подано на рис. 2.3.

Таблиця 2.3. Склад кавової гущі

Компоненти кавової гущі	% сухої ваги
Целюлоза	13
Геміцелюлоза	42
Лігнін	25
Жири	2
Протеїн	18



Рисунок 2.3. Загальний вигляд кавової гущі

Кропива дводомна – трав’яниста нітрофільна багаторічна рослина, яка росте на прибережних місцях, болотах, луках, берегах річок, пустирях, заплавах тощо. Кропива росте у вологих та пухких ґрунтах з органічними речовинами та високим вмістом азоту в ґрунтах за повного сонячного світла, але найкраще в напівтіні. Азот стимулює ріст надземних частин, і тому є найважливішим компонентом живлення кропиви [128, 129].

Кропиву відносно легко вирощувати, особливо в помірному кліматі, якщо є достатня кількість опадів. Вона є багаторічною рослиною, що істотно зменшує потребу в посіві та уникає обробки ґрунту. Волокна кропиви завдяки природній

поширеності, здатності до біологічного розкладання та міцності використовують як армуючі елементи в промисловості полімерних композитів [130, 131]. Волокна кропиви є відновлюваним джерелом, яке можна використовувати в текстильній галузі, а також для виготовлення композитних матеріалів для будівельної чи автомобільної промисловості. В роботі використано подрібнені стебла кропиви довжиною 0,7 мм (рис. 2.4). Хімічний склад стебел кропиви наведено в табл. 2.4.



Рисунок 2.4. Загальний вигляд подрібнених стебел кропиви

Таблиця 2.4. Склад стебел кропиви [132]

Компоненти пшеничної соломи	% сухої ваги
Целюлоза	43
Геміцелюлоза	19
Лігнін	15

Доведено, що волокна кропиви вдвічі жорсткіші та міцніші, ніж волокна коноплі і льону, із середніми значеннями модуля пружності та міцністю на розтяг в діапазоні 65-87 ГПа та 740-1594 МПа відповідно. Волокна кропиви можна використовувати як заміну скляних волокон, наприклад, у виробництві

композитів для автомобільної промисловості або як заміну азбестовим волокнам, оскільки волокна кропиви можуть бути кращими за волокна льону [129], що робить їх потенційно придатними для широкого використання.

2.2 Методики досліджень властивостей біокомпозитних матеріалів

Границю міцності на стискання визначали за методикою ASTM D695. Зразки у формі циліндрів діаметром $20 \pm 0,5$ і висотою 40 мм піддавали стисканню за рівномірно зростаючого зусилля з швидкістю наближення площадок 2 мм/хв.

Межу міцності на стискання розраховували за формулою:

$$\sigma_{\text{ст}} = \frac{P}{S} \quad (2.1)$$

де P – навантаження руйнування зразка, Н;

S – площа поперечного перерізу зразка, см^2 .

Ударну в'язкість визначали методом Шарпі згідно стандарту ASTM D256. Метод заснований на випробуванні зразка, що лежить на двох опорах і зазнає динамічного навантаження маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами і безпосередньо навпроти надрізу. Випробування на ударний згин проводять на маятникових копрах. Досліджуваний зразок має розміри $60 \times 60 \times 10$ мм.

Ударну в'язкість визначають за формулою:

$$K_C = \frac{K}{S} \quad (2.2)$$

де K – робота руйнування зразка, Дж;

S – площа поперечного перерізу зразка, см^2 .

Робота, що витрачається на руйнування зразка, визначається за формулою:

$$K = gl(\cos\alpha - \cos\beta) \quad (2.3)$$

де g – маса маятника, кг;

l – довжина маятника, м;

α – кут зарядки маятника, рад;

β – кут підйому маятника після руйнування зразка, рад.

2.3. Методика дослідження структури біокомпозитів

Мікроструктуру біокомпозитів досліджено за допомогою електронної мікроскопії на SEM марок SEO-SEM Inspect S50-B та JEOL JSM IT200, які призначені для вимірювань лінійних розмірів, форми, орієнтації та інших параметрів структур і мікрорельєфу поверхонь різних об'єктів. Перед дослідженням необхідно очистити зразок від будь-яких забруднень. Далі на досліджувану поверхню зразка методом вакуумного напилення наносять тонкий шар провідного матеріалу (мідь, золото або срібло) для поліпшення відбиття електронів. Зразок закріплюють у тримачах і поміщають у вакуумну камеру SEM.

ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі IRAffinity-1S (Японія) в діапазоні частот 400-4000 cm^{-1} однопроменевим методом у відбитому світлі. На діаграмі проводилась розгортка спектра за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ в межах 225 mm^{-1} в діапазоні обраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка визначення хвильового числа $\nu = \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, точність визначення розташування піку $\pm 0,125 \text{ cm}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ за програмного контролю щільності та тривалості інтегрування – $t = 10 \text{ c}$. Крок інтегрування $\Delta\lambda = 4 \text{ cm}^{-1}$. Матеріал попередньо сушили за температури $T = 373 \pm 2 \text{ K}$ протягом $t = 20 \text{ хв}$ і змішували в агатовій ступці з порошком KBr. Потім на гідравлічному пресі із зусиллям $F = 20 \text{ МПа}$ формували зразки у співвідношенні: досліджуваний матеріал – 1 мг, KBr – 300 мг. Обробляли ІЧ-спектрограми за допомогою комп'ютерної програми IRSolution.

2.4. Технологія формування біокомпозитних зразків

Кістковий клей може заповнювати порожнини та монтажні шви, може служити буфером між різними типами деревини та контролювати гігроскопічність деревини (набухання та усадку). Замочити клей (100 г кісткового клею на 200-300 мл води) у холодній воді на 6-12 годин до отримання необхідної в'язкості. Нагріти протягом 15-20 хвилин за температури не вище 65°C, перемішуючи. Поява піни на поверхні розчину свідчить про готовність клею. З підвищенням температури нагрівання клею знижується його стійкість [121].

Термічну обробку проведено для біокомпозитних зразків в прес-формі, які були зафіксовані струбцинами з метою забезпечення щільності матеріалу, за температури 150 °C з витримкою протягом 2 годин. Охолодження біокомпозитних зразків проведено на спокійному повітрі в прес-формах, затиснутих в струбцинах з метою уникнення пружної післядії, яка призводить до руйнування матеріалу. Після кожної години витримки додатково підпресовували зразок, що необхідно для забезпечення щільності біокомпозитного матеріалу, оскільки в матеріалі утворюються порожнини внаслідок видалення вологи з об'єму матеріалу під дією температури. Вода присутня в біополімерній матриці, оскільки для формування зразків необхідно отримати водний розчин на основі кісткового клею, тобто розчинити гранули кісткового клею у воді. Однак після формування композиції наявна волога в біокомпозиті є шкідливою, бо перешкоджає структуруванню матеріалу. Тому перед пресуванням композиції її необхідно підсушити. В зв'язку з цим важливим є формування високонаповнених біокомпозитних систем, що зменшує в кількісному співвідношенні вміст матриці в матриці. Після підсушування композиції необхідно її змішати в певному співвідношенні з наповнювачами до однорідної суміші.

Для подрібнення наповнювачів використано лабораторний млин марки ЛЗМК-1 (рис. 2.5) з швидкістю обертання ножів 20 000 об/хв.



Рисунок 2.5. Загальний вигляд лабораторного млину ЛЗМК-1

Формування біокомпозитних зразків на стискання проведено у прес-формі, представлений на рис. 2.6.

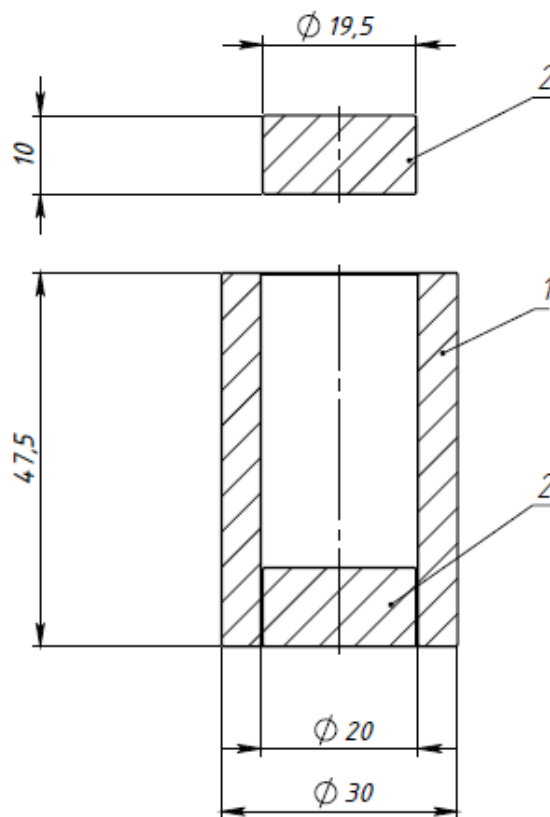


Рисунок 2.6. Загальний вигляд прес-форми для формування біокомпозитних зразків для визначення міцності на стискання: 1 – матриця-форма; 2 – пуансон

Зразки для визначення ударної в'язкості формували в прес-формі (рис. 2.7).

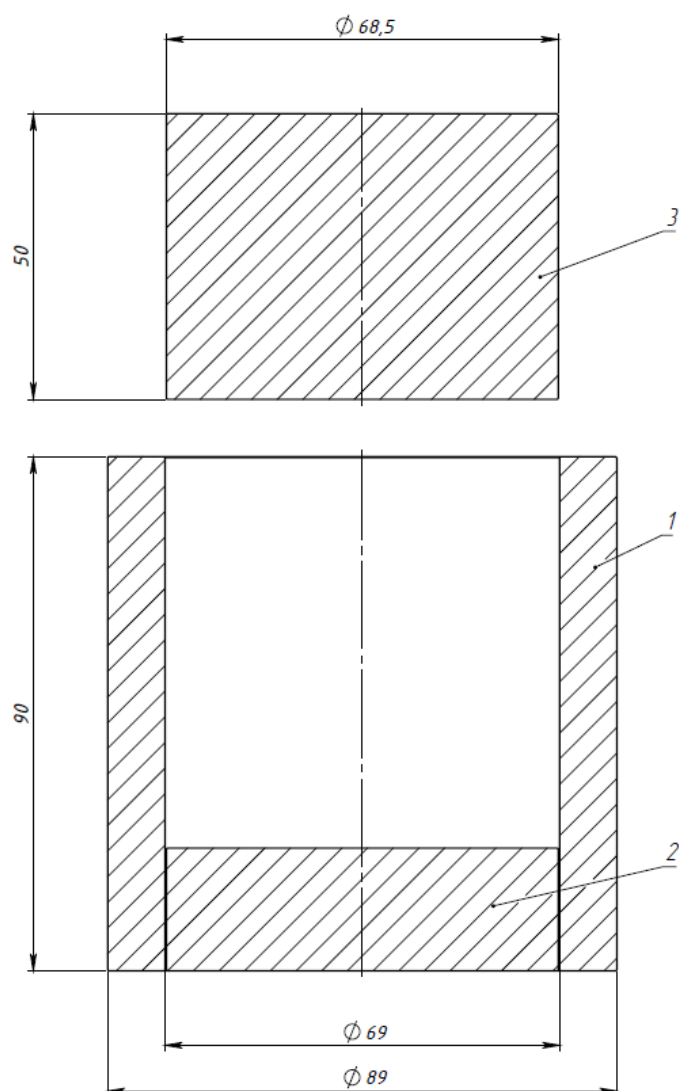


Рисунок 2.7. Загальний вигляд прес-форми для формування біокомпозитних зразків для визначення ударної в'язкості: 1 – матриця-форма; 2 – нижній пуансон; 3 – верхній пуансон

2.5. Математична обробка результатів методом багатofакторного планування експерименту

В роботі використано основні статистичні характеристики, які використано для математичної обробки даних. Серед таких характеристик –

середнє арифметичне значення (M), середнє квадратичне відхилення (σ) та коефіцієнт варіації (ω).

Середнє арифметичне значення визначали:

$$M = \frac{\sum X}{n}, \quad (2.4)$$

де $\sum X$ – сума окремих експериментів;

n – число експериментів.

Інтервал відхилень величин характеризує середньоквадратичне відхилення σ :

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum X^2}{n-1}}, \quad (2.5)$$

де $\sum X^2$ – сума квадратів відхилення всіх значень від середнього арифметичного.

Коефіцієнт варіації визначено:

$$\omega = \pm \frac{\sigma}{\bar{I}} \cdot 100. \quad (2.6)$$

Мінімальну і достатню кількість дослідів N в багатофакторному плануванні експерименту визначали:

$$N = 2^k, \quad (2.7)$$

де k – кількість факторів.

Планування експерименту відбувалося шляхом визначення факторів, їх рівнів та побудови матриці.

Повний факторний експеримент дозволяє отримати математичну модель у вигляді поліному першого порядку:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} x_i x_j, \quad (2.8)$$

де: y – параметр оптимізації;

b_0 – вільний член регресії;

i, p – номер фактора;

x_i – фактор;

b_i – коефіцієнт лінійної взаємодії;

b_{il} – коефіцієнт парної взаємодії.

Середнє арифметичне значення параметра оптимізації визначали для кожного рядка матриці планування за результатами n -паралельних дослідів:

$$\bar{y}_\gamma = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n y_{\gamma u}, \quad (2.9)$$

де γ – номер дослідів в матриці;

n – кількість паралельних дослідів;

u – номер паралельного дослідів.

Міжрядну дисперсію визначали для оцінки відхилень параметра оптимізації від середнього значення:

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{\gamma u} - \bar{y}_\gamma)^2. \quad (2.10)$$

Однорідність дисперсій визначали за допомогою критерію Кохрена:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_1^N S_i^2}. \quad (2.11)$$

За умови однорідності міжрядних дисперсій визначали дисперсію відтворюваності:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N S_\gamma^2, \quad (2.12)$$

Перевірку значимості коефіцієнтів виконували за допомогою критерію Стюдента. Розрахункове значення критерію Стюдента t_p визначали за формулою:

$$t_p = \frac{|b_i|}{S\{b_i\}} \quad (2.13)$$

і порівнювали його з табличним значенням. Коефіцієнт є значимим за умови $t_p > t_r$. На останньому етапі проводять обробку результатів експерименту, яка полягає у визначенні адекватності знайденої моделі за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}. \quad (2.14)$$

За умови встановлення критерію адекватності переходять до реалізації методу крутого сходження. Найкоротший шлях до оптимуму це рух по градієнту.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СТРУКТУРИ БІОКОМПОЗИТІВ З ДИКРЕТНИМИ ВОЛОКНАМИ

3.1 Розробка складу та технології формування біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур

Сформовано біокомпозитні зразки на основі глютину, що містять подрібнені стебла зернових культур фракції 0,5 мм та 0,7 мм в кількості 130 мас. ч., 140 мас. ч. та 150 мас. ч. Зразки формували методом пресування композиції в прес-формі. Для біокомпозитів проведено наступну термічну обробку ТО₁: витримка протягом 2 годин за температури 150 °С (після 1 години композицію необхідно підпресувати). Після цього прес-форму зі зразками виймають з печі та охолоджують на спокійному повітрі. Після охолодження біокомпозитні зразки виймають з прес-форми. Далі для біокомпозитів (рис. 3.1) проводять додаткову термічну обробку ТО₂ (підсушування): витримка протягом 1 години за температури 80 °С, 1 години – 100 °С, 1 години – 150 °С.



Рис. 3.1. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненими стеблами зернових культур, з різним ступенем наповнення

Під час стискання біокомпозитних зразків відбувається їх розшарування та пластична деформація (рис 3.2); зразки набувають бочкоподібної форми. Це

вказує на недостатнє структурування біокомпозиції через присутність надлишку вологи в біокомпозитних матеріалах, яка повністю не видалилась під час термічної обробки.



Рис. 3.2. Вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненими стеблами зернових культур в кількості 140 мас. ч. фракцією 0,5 мм (а) та 150 мас. ч. фракцією 0,7 мм (б) після стискання

З метою підвищення механічних характеристик біокомпозитів після проведення термічної обробки (ТО₁) зразки випресували з прес-форми та залишили на 7 днів за кімнатної температури для додаткового видалення вологи із композиції. Сформовано біокомпозитні матеріали, що містять подрібнені стебла зернових культур фракції 0,7 мм в кількості 140 мас. ч. Важливим етапом формування є проведення додаткової термічної обробки ТО₂ (підсушування) для біокомпозитів: 1 год за 80 °С, 1 год за 100 °С, 1 год за 150 °С. Після кожної витримки зважуємо зразки і знаходимо втрату маси розроблених біокомпозитних матеріалів (табл. 3.1). З метою оптимізації технології отримання біокомпозитів запропоновано після термічної обробки ТО₁ провести підсушування зразків за температури 50 °С протягом 8 годин (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Режими формування біокомпозитів

№ зразка	ТО1 (2 год, 150 °С з підпресуванням після 1 год)	8 год, 50 °С/ днів	ТО2 (1 год за 80 °С, 1 год за 100 °С, 1 год за 150 °С)	Витримка, днів	8 год, 50 °С
1	+	+/-	+	-	-
2	+	+/-	+	7	-
3	+	+/-	+	4	+
4	+	+/-	+	7	+
5	+	-/7	+	2	-

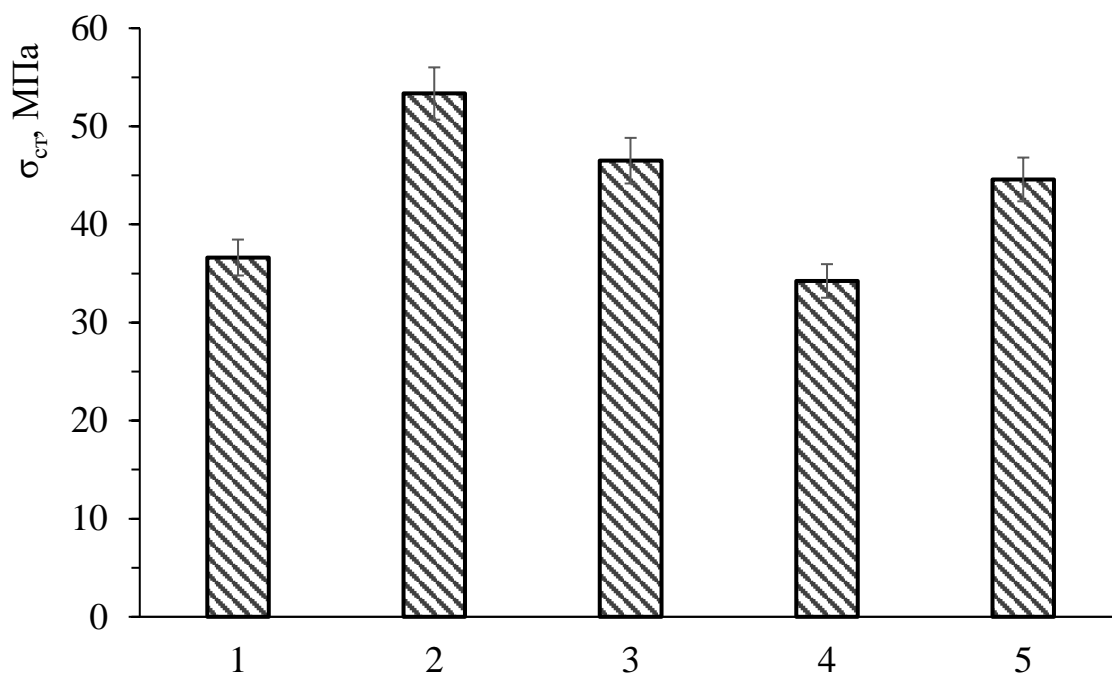


Рис. 3.3. Межа міцності на стискання біокомпозитів, сформованих за технологічними режимами в табл. 3.1

Найвищу межу міцності на стискання 53,3 МПа (рис. 3.3) мають біокомпозити, сформовані за режимом № 2, що забезпечується формуванням однорідної структури без макротріщин (рис. 3.4) за рахунок рівномірного поступового видалення залишкової вологи з матеріалу під час додаткової

термічної обробки. Також відбувається зміцнення біокомпозиту в результаті витримки за нормальних умов протягом 7 діб внаслідок додаткового видалення зайвої вологи з об'єму матеріалу.



Рис. 3.4. Загальний вигляд біокомпозитного зразка, наповненого подрібненими стеблами зернових культур, який сформований за технологією № 2 (табл. 3.1)

Нижчу межу міцності на стискання (46,5 МПа) на 13% має біокомпозитний матеріал, сформований за технологією № 3, що відрізняється меншою витримкою на повітрі (4 доби). Це вказує на важливість повільного додаткового видалення зайвої вологи з біокомпозитного матеріалу на останньому етапі структурування – після основної (TO_1) та додаткової (TO_2) термічної обробки композиції. Це можливо досягти знижуючи температуру та збільшуючи тривалість витримки.

Децю нижчу на 4% межу міцності на стискання (44,6 МПа) порівняно із попереднім біокомпозитом № 3 мають біокомпозити, сформовані за режимом № 5. В технології отримання даного біокомпозитного матеріалу після

проведення основної термічної обробки композиції (ТО₁) та перед додатковою термічною обробкою композиту (ТО₂) зразок витримують за нормальних умов на 7 діб. Це визначається необхідністю на даному етапі структурування біокомпозиту для забезпечення підвищення конструкційної міцності матеріалу необхідні вищі температури. Для біокомпозитів, сформованих за режимами № 2 та № 3, замість витримки 7 діб за нормальних умов проведено підсушування зразків за температури 50 °С протягом 8 год.

Найнижчу межу міцності на стискання 34,2 МПа мають біокомпозити, сформовані за режимом № 4, в якому додатково (порівняно з режимом № 2) з метою видалення зайвої вологи проведено підсушування зразків за температури 50 °С протягом 8 годин. Під час підсушування відбувалось швидке видалення вологи з матеріалу, що призвело до руйнування хімічних зв'язків між компонентами біокомпозиту. В результаті цього утворились мікротріщини, які виступають концентраторами напружень та полегшують руйнування матеріалу під дією статичного навантаження [133].

Дещо вищу (на 7%) межу міцності на стискання 36,6 МПа мають біокомпозити, сформовані за режимом № 1. Для даного біокомпозитного матеріалу після додаткової термічної обробки не проводили підсушування, тому біокомпозит не був повністю структурований через надмірний вміст вологи в матеріалі.

Біокомпозити, сформований за технологією № 1 (рис. 3.5, а), не має додаткових розтріскувань порівняно із біокомпозитним матеріалом, сформованим за технологію № 4, що вказує на його вищу міцність (рис. 3.3). Формування більш однорідної структури (рис. 3.5, б) зафіксовано для біокомпозиту, сформованого за режимом № 2 порівняно із біокомпозитом, який сформований за режимом № 4 (рис. 3.5, в). На поверхнях руйнування виявлено меншу кількість пор із малим діаметром для біокомпозитного матеріалу, сформованого за режимом № 2.



а



б



в

Рис. 3.5. Загальний вигляд поверхні руйнування біокомпозитів, сформованими за режимами № 1(а), № 2 (б), № 4 (в), після визначення стискання

3.2. Дослідження впливу сушіння композиції та додаткової термічної обробки біокомпозитів на їх міцність та структурування

Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст компонентів у співвідношенні маси наповнювача на 100 мас. ч. розчину глютину. До подрібнених стебел зернових культур, які були попередньо підсушені, додають в необхідній кількості розчин глютину та ретельно піддають механічному змішуванню композиції протягом 5-7 с. Наступним етапом обробки є підсушування композиції в сушильній шафі за температур 60-80 °С з метою зниження вмісту вологи на 10 %, 15 %, 20 % та 25 %. Для формування біокомпозитного зразка висотою 30 мм та діаметром 20 мм в прес-форму необхідно завантажити дозовану кількість підсушеної композиції, що забезпечує оптимальну щільність біокомпозитного матеріалу. Після цього підсушену композицію поміщають в прес-форму та піддають стисканню за питомого навантаження 10-15 МПа. Пуансони фіксують для уникнення розширення композиції в результаті пружної післядії та дії парів води під час основної термічної обробки (ТО₁) за встановленим режимом (табл. 3.2). Після термічної обробки (ТО₁) зразок випресовують з прес-форми та піддають додатковій термічній обробці в сушильній шафі за режимом ТО₂ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Режими формування біокомпозитів

№ режиму	ТО ₁	ТО ₂
1	ТО (t = 150 °С, τ = 1 год) + додаткове стискання + ТО (t = 150 °С, τ = 1 год)	–
2		t = 50 °С, τ = 4 год
3		t = 80 °С, τ = 4 год
4		t = 100 °С, τ = 4 год

Експериментально встановлено, що серед біокомпозитів, сформованих за режимом № 1, найнижчу міцність на стискання 7,9 МПа і 7,2 МПа (рис. 3.6) мають біокомпозити, наповнені подрібненими стеблами зернових культур з фракцією частинок 0,5 мм та 0,7 мм відповідно та високим вмістом вологи, оскільки видалення води за масою під час сушіння композиції становила 10%.

Отримані низькі значення межі міцності на стискання можна пояснити надлишковим вмістом води в матеріалі, яка перешкоджає повному структуруванню біокомпозитів. Також молекули води, що інтенсивно видаляються під час основної термічної обробки TO_1 композиції у прес-формі, призводять утворення розшарувань біополімерної матриці у вигляді пустот та порожнин, що значно знижує міцність біокомпозитів. Зменшення вмісту води композиції до 15 % призвело до підвищення в 4,4-4,7 раз міцності на стискання біокомпозитів, що становить 38,2 МПа і 31,8 МПа для біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з фракціями 0,5 мм та 0,7 мм відповідно. Підвищення міцності обумовлено утворенням більш жорсткої структури біополімерної матриці в результаті видалення надлишкового вмісту води.

У випадку зменшення води композиції до 20 % міцність на стискання біокомпозитів підвищується в 1,3-1,7 раз порівняно з біокомпозитами, композиції яких втрачали 15 % води. Залишковий вміст води є достатнім, щоб перевести глютин під час термічної обробки у гелеподібний стан, що дозволяє сформувати однорідну структуру біополімерної матриці. Макромолекули глютину в нагрітому стані адсорбуються на поверхні частинок стебел зернових культур та утворюють додаткові хімічні зв'язки між гідроксильними групами наповнювача та полімерним в'язучим в результаті видалення залишкової води. Біокомпозити, наповнені частинками стебел зернових культур з розміром фракції 0,5 мм мають на 35-40 % вищі значення межі міцності на стискання (63,7 МПа) порівняно із значеннями міцності на стискання (42,2 МПа) для біокомпозитів, які містять частинки стебел з розміром фракції 0,7 мм. Вищі значення міцності біокомпозитів обумовлені утворенням більш однорідного композиту, в якому дрібніші частинки (0,5 мм) здатні до формування структури з вищим ступенем ущільнення за рахунок їх компактного розташування. Крім того, волокна стебел мають фібрилярну структуру у вигляді сукупності капілярних волокон. Під час термічної обробки відбувається перехід глютину у рідкотекучий стан, що дозволяє розчину потрапляти всередину фібрил

та їх заповнювати.

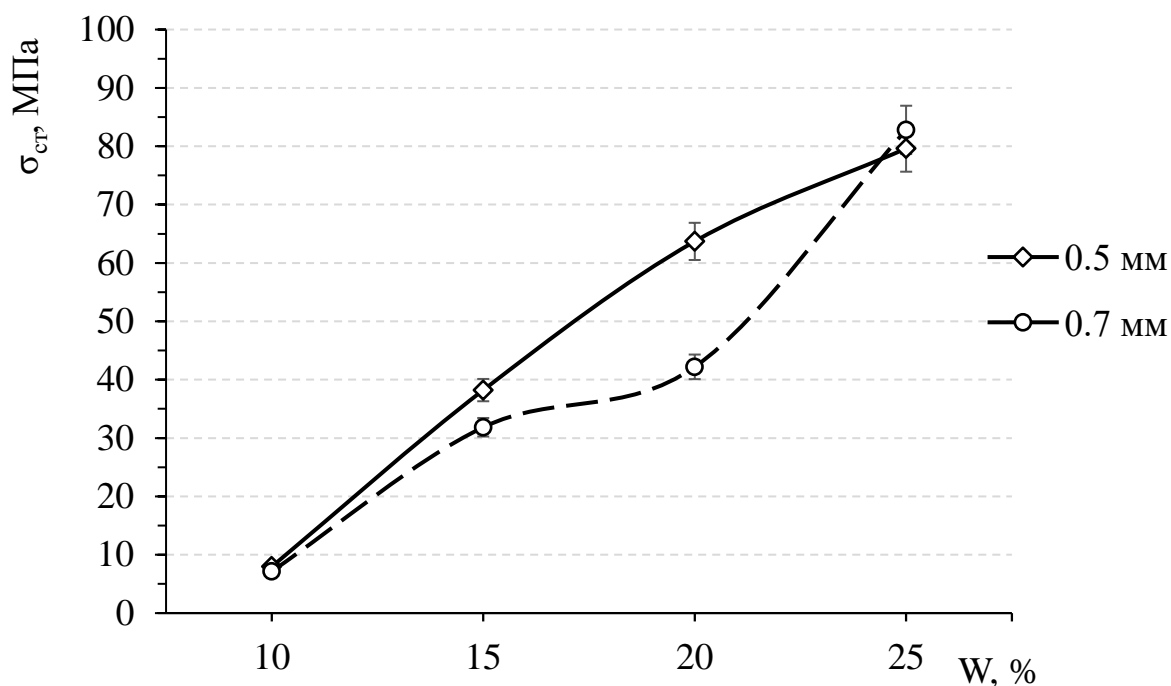


Рис. 3.6. Залежність межі міцності на стискання біокомпозитів, наповнених частинками стебел зернових культур (фракція 0,5 мм та 0,7 мм), від ступеня втрати вологи композиції під час сушіння композиції

За умови використання коротких волокон (0,5 мм) більший об'єм розчину глютину заповнює порожнину волокон порівняно з волокнами довжиною 0,7 мм. Для довгих волокон розчин глютину заповнює значно менший об'єм порожнини такого волокна, що призводить до нижчих значень міцності біокомпозитів за рахунок наявності більшого об'єму порожнин. Для біокомпозитів з меншим ступенем втрати вологи (10 % та 15 %) такий ефект мало помітний, оскільки надлишкова волога забезпечує вищу рідкотекучість розчину глютину, в результаті чого макромелекули глютину здатні заповнювати вищий об'єм порожнин фібрил волокон зернових культур [134].

У випадку формування біокомпозитів з вищим ступенем підсушування композиції (втрата волога 25 %) відбувається підвищення межі міцності на стискання на 50 % для композитів з вмістом частинок довжиною 0,7 мм та на 22 % для композитів з вмістом частинок довжиною 0,5 мм і становить 82,1 МПа і

79,6 МПа відповідно. Це можна пояснити відсутністю макроскопічних дефектів структури, що виникають в результаті видалення вологи.

В результаті втрати вологи до 10 % формуються біокомпозитні матеріали з однорідним розподілом частинок наповнювача в об'ємі біополімерної матриці (рис. 3.7, а). У випадку втрати вологи до 15 % на поверхні біокомпозитного матеріалу зафіксовано включення частинок стебел, які мають світлий колір, що вказує на зменшений вміст глютинової матриці в міжчастинковому просторі (рис. 3.7, б). На поверхні біокомпозиту, композицію якого підсушували до втрати 20 % вологи зафіксовано хаотично розташовані частинки стебел, які містять на поверхні мінімальну кількість макромолекул глютинової матриці (рис. 3.7, в).

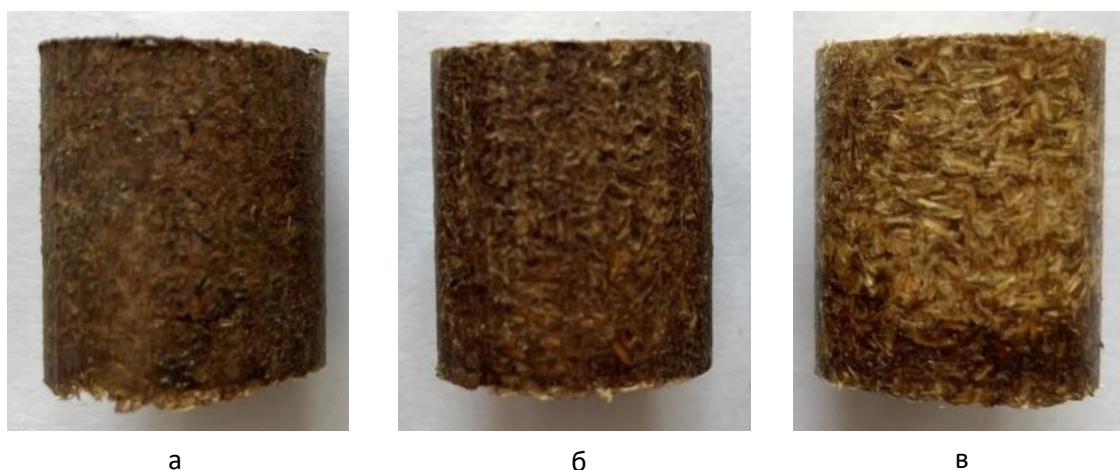
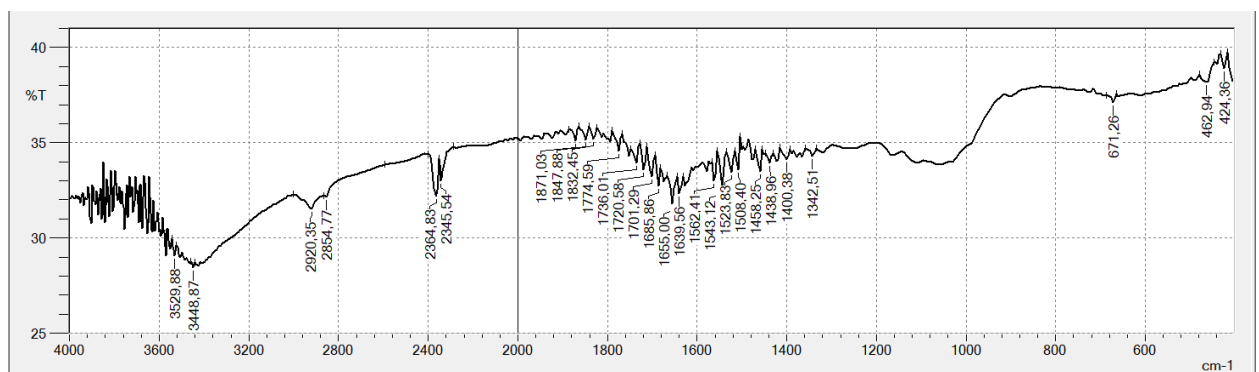


Рис. 3.7. Загальний вигляд біокомпозитних зразків із ступенем втрати вологи композиції: а – 10 %; б – 15 %; в – 20 %

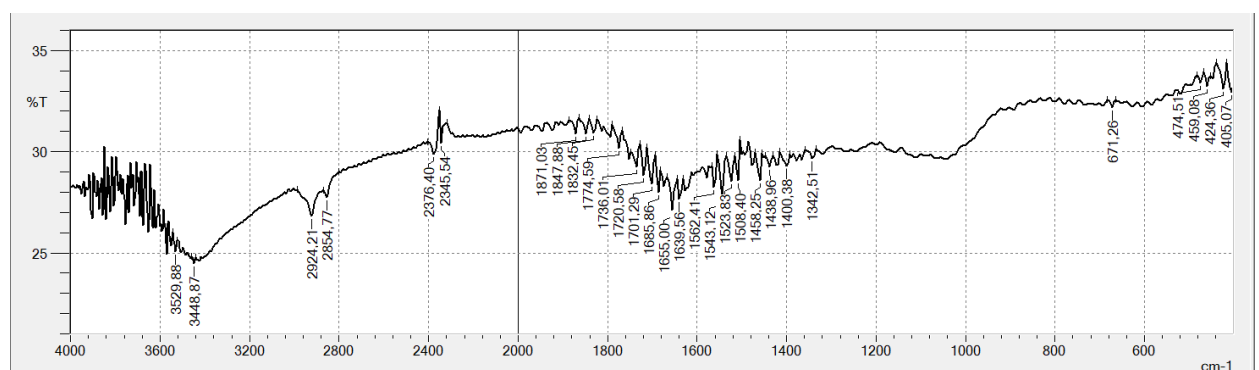
На ІЧ-спектрограмах біокомпозитів (рис. 3.8) виявлено складні спектри смуг поглинання в області частот 1300-2000 cm^{-1} , що вказує на високий ступінь структурування полімерної матриці з наповнювачем. В даній області для біокомпозиту без підсушування композиції зафіксовані наступні смуги поглинання (рис. 3.8, а): за частот 1458,25 cm^{-1} (оптична густина $D=0,475$), 1543,12 cm^{-1} (оптична густина $D=0,486$), 1655,00 cm^{-1} (оптична густина $D=0,498$), 1701,29 cm^{-1} (оптична густина $D=0,479$), 1774,59 cm^{-1} (оптична густина $D=0,461$).

Для біокомпозитів із підсушування композиції найбільш виражені смуги поглинання на ІЧ-спектрограмах (рис. 4.8, б) за аналогічних частот: 1458,25 cm^{-1}

(оптична густина $D=0,544$), $1543,12\text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,558$), $1655,00\text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,567$, півширина $b=11,58\text{ cm}^{-1}$), $1701,29\text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,547$), $1774,59\text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,520$). Біокомпозитні матеріали без підсушування композиції характеризуються меншими оптичними густинами та більшими площами піків. Це вказує на більш повне структурування біополімерної матриці з наповнювачем для біокомпозитів з попереднім підсушуванням композиції порівняно з біокомпозитами без підсушування композиції, що підтверджується отриманими вищими результатами міцності на стискання для даних матеріалів. Отримані смуги поглинання свідчать про присутність деформаційних коливань O-H-, C-H, N-H-груп та валентних коливань подвійних зв'язків -C=C-, -C=O-, -N=O та -C=N, кількість яких зростає під час термічної обробки.



а



б

Рис. 3.8. ІЧ-спектрограми біокомпозитів без підсушування (а) та з підсушуванням (б) композиції до втрати вологи 25% за масою

В області вищих частот зафіксовані смуги поглинання для біокомпозитів

без підсушування композиції за частот $2345,54 \text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,481$), $2364,83 \text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,492$), $2920,35 \text{ cm}^{-1}$ (оптична густина $D=0,501$). Для біокомпозитів з підсушуванням композиції виявлено зміщення смуг поглинання в даній області: за частот $2376,40 \text{ cm}^{-1}$ і $2924,21 \text{ cm}^{-1}$, які характеризується вищими оптичними густинами $D=0,524$ і $D=0,571$ та меншими площами піків. Виявлені смуги коливань за даних частот вказують на наявність валентних коливань $-C\equiv C-$ та $-C\equiv N-$, а також метиленової групи CH_2 . Це вказує на активізацію процесів структурування між полімерним в'язучим та наповнювачем, а також наявність непрореагованих функціональних груп у біокомпозиті з підсушуванням композиції внаслідок недостатнього змочування біополімерним в'язучим поверхонь волокнистого наповнювача.

З метою підвищення жорсткості глютинової матриці біокомпозитів проводять додаткову термічну обробку TO_2 за різних температур ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ та $100 \text{ }^\circ\text{C}$) з витримкою протягом 4 год, що сприяє видаленню надлишкового вмісту води (табл. 3.2), режими обробки № 2, 3, 4). Для таких досліджень композицію підсушували до втрати вологи на 10 %, 15 % та 20 %. Підсушування з ступенем втрати вологи 25 % в подальшому не застосовували через довготривалий процес видалення води та втрату технологічності композиції, коли необхідно прикладати високі зусилля стискання, що призводить до появи пружної післядії та виникнення напруженого стану.

Експериментально встановлено, що межа міцності на стискання біокомпозитів, композиції яких підсушували до втрати 10 % вологи становить $33,4 \text{ МПа}$ у випадку проведення додаткової термічної обробки готових виробів за температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.9) протягом 4 год. Формування біокомпозитів з композицій зі ступенем втрати вологи 15 % дозволяє підвищити межу міцності на стискання матеріалів до $45,3 \text{ МПа}$. Це пов'язано з видаленням залишків води з об'єму біокомпозитного матеріалу, що сприяє формуванню бездефектної щільної структури. Підвищення ступеня підсушування композиції до 20 % забезпечує формування біокомпозитів з межі міцності на стискання $87,6 \text{ МПа}$, що пов'язано з повільним видаленням незначних залишків молекул води та

утворенням максимальної кількості фізичних та хімічних зв'язків між біополімерною матрицею та поверхнею частинок наповнювача [134].

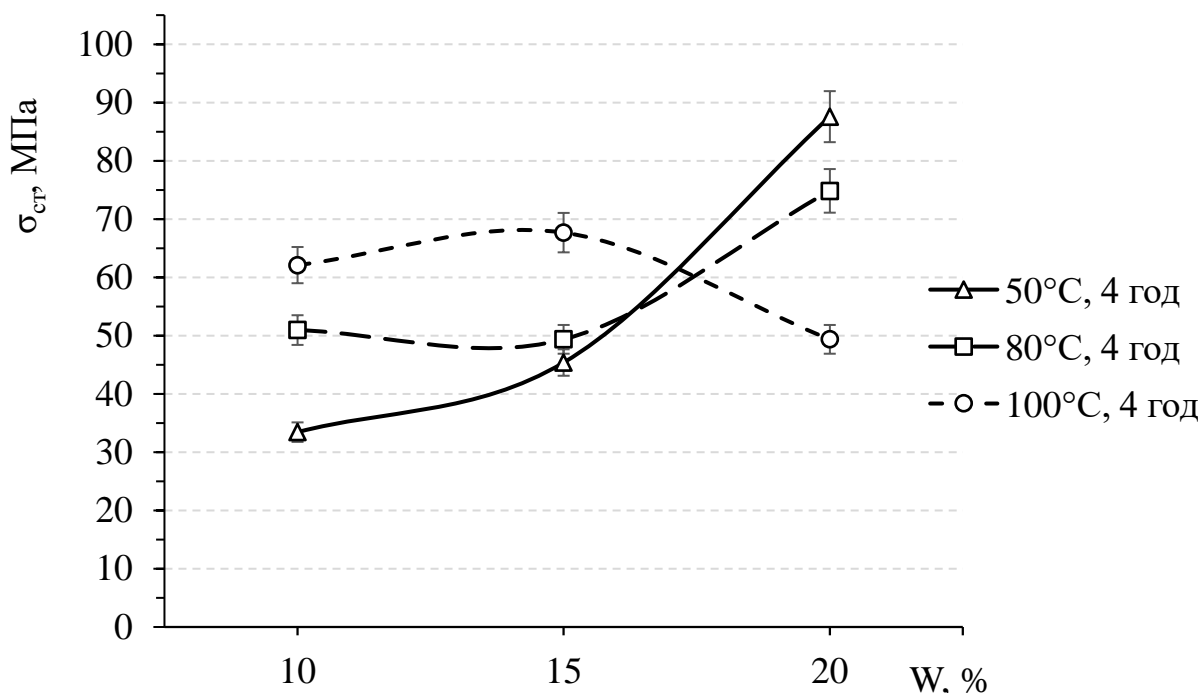


Рис. 3.9. Залежність межі міцності на стискання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур (фракція 0,5 мм), від ступеня вмісту вологи композиції та витримки в тепловому полі протягом 4 год під час додаткової термічної обробки

Проведення додаткової термічної обробки за температури 80 °С протягом 4 год забезпечує підвищення межі міцності на стискання на 35 % біокомпозитів, композиції яких підсушували до втрати вологи до 10 % порівняно з біокомпозитами, для яких додаткову обробку проводили за температури 50 °С. Вища температура додаткової термічної обробки 80 °С забезпечує видалення вологи, вміст якої залишається значний, оскільки втрата води в композиції під час сушіння композиції становила 10%. Формування біокомпозитів на основі композицій з ступенем втрати вологи 15% не призводить до зростання міцності на стискання, однак використання композицій з втратою вологи 20% забезпечує зростання даної характеристики на 35% і становить 74,8 МПа. Це обумовлено утворенням додаткових хімічних зв'язків в результаті ущільнення

біополімерного матриці, оскільки система максимально зменшує ступінь вологи за даного режиму додаткової термічної обробки.

У випадку проведення додаткової термічної обробки за температури 100 °С зафіксовано зону оптимуму, яка представляє собою максимальне значення межі міцності на стискання біокомпозитів (67,7 МПа), композиції яких підсушено до втрати вологи 15%. За умови підвищення ступеня втрати вологи 20% відбувається зниження міцності біокомпозитів, оскільки відбувається деформація ланцюгів макромолекул глютину та втрата еластичності біополімерної матриці [134].

З метою вдосконалення технологічного процесу тривалість додаткової термічної обробки біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з розміром фракції 0,5 мм, скорочено до 3 год за підвищених температур (100-120 °С). Експериментально встановлено, що найнижчі значення межі міцності на стискання 49,4 МПа (рис. 3.10) мають біокомпозити із ступенем втрати вологи композиції 10 % за температури додаткової термічної обробки 100 °С протягом 3 год.

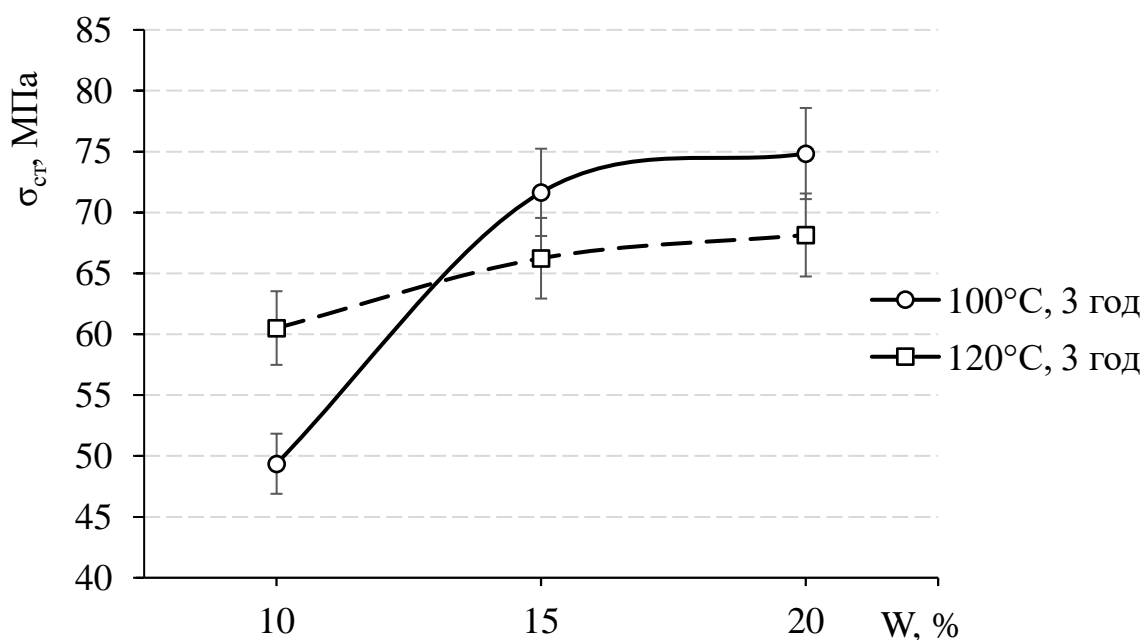


Рис. 3.10. Залежність межі міцності на стискання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами (фракція 0,5 мм), від ступеня вмісту вологи

та витримки в тепловому полі протягом 3 год під час додаткової термічної обробки

Підвищення межі міцності на стискання до 60,5 МПа відбувається для біокомпозитів у випадку підвищення температури додаткової термічної обробки до 120 °С та ступеня втрати вологи за масою 10%. Це пов'язано з видаленням надлишкового вмісту води в результаті дії теплової енергії, зменшення якої визначається підвищенням температури (120 °С) або тривалості витримки (4 год). Із збільшенням тривалості попереднього підсушування композиції, що забезпечує зменшення вологи ступеня втрати вологи до 15 %, відбувається підвищення міцності на стискання біокомпозитів, оброблених додатково за температури 100 °С протягом 3 год в 1,1-1,5 раз (66,2-71,6 МПа) порівняно з біокомпозитами, композиції яких підсушено до зменшення вологи на 10 %. Подальше підвищення ступеня втрати вологи до 20 % не забезпечує значного підвищення межі міцності на стискання, що визначається здатністю біополімерної матриці формувати каркас сітки макромолекул глютину з оптимальним співвідношенням параметрів структурних елементів та зберігати жорсткість та пружність біополімерної матриці під впливом статичних навантажень [134].

Використання температури додаткової термічної обробки 120 °С призводить до зниження на 10 % межі міцності на стискання біокомпозитів, композиції яких підсушували до зменшення вологи до 15 % та 20 % порівняно із біокомпозитами, оброблених за температури 100 °С. Це обумовлено частковим руйнуванням утворених водневих зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

3.3. Визначення оптимального вмісту наповнювача в біокомпозитах

Для визначення оптимального вмісту подрібнених стебел зернових культур в біокомпозитах з високим ступенем наповнення сформовано зразки із вмістом 140 мас. ч. та 150 мас. ч. наповнювача різної фракції (0,5 мм та 0,7 мм)

та ступенем підсушування композиції 20% та 25%. Найвищу міцність на стискання (55,7 МПа) серед біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з фракцією 0,5 мм, зафіксовано для зразків, що містять 140 мас. ч. наповнювача із ступенем втрати вологи композиції 25% (рис. 3.11). Встановлено, що середня зміна маси зразків після додаткової термічної обробки становить +1,1% (табл. 3.3).

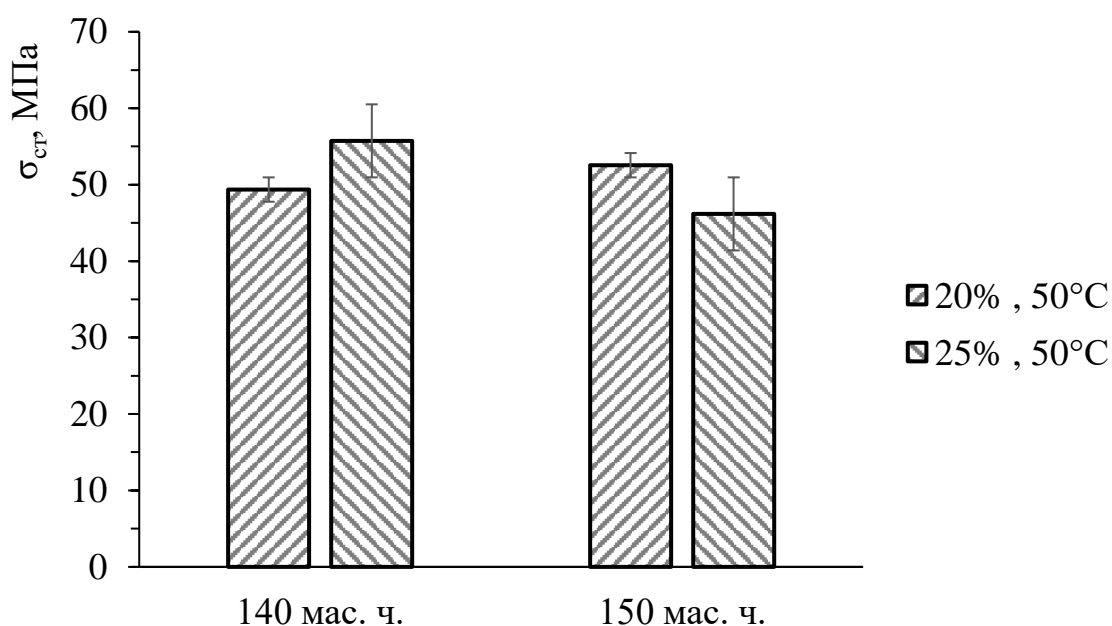


Рис. 3.11. Межа міцності на стискання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з фракцією 0,5 мм, залежно від вмісту наповнювача та ступеня втрати вологи композиції

Підвищення вмісту наповнювача до 150 мас. ч. призводить до зниження на 20% міцності на стискання біокомпозитів (46,2 МПа), що є найнижчим значенням для матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з фракцією 0,5 мм. Для забезпечення технологічності процесу пресування біокомпозитів та підвищення їх ступеня структурування необхідно визначити оптимальний вміст вологи в матеріалі. В даному випадку для формування біокомпозитних зразків використано більший вміст подрібнених стебел зернових культур (150 мас. ч.) за високого ступеня втрати вологи композиції (25%). Середня зміна маси зразка після додаткової термічної обробки є низькою (+ 0,5%), що вказує на утворення меншої кількості зв'язків між компонентами

біокомпозитної системи внаслідок недостатнього вмісту вологи в композиції за ступеня втрати вологи композиції 25%.

Таблиця 3.3. Зміна маси біокомпозитних зразків залежно від ступеня підсушування композиції

Вміст подрібнених стебел, мас. ч.	Середня зміна маси біокомпозитних зразків за ступеня втрати вологи композиції, Δm , %	
	20%	25%
Фракція 0,5 мм		
140	0,5	1,1
150	3,3	0,5
Фракція 0,7 мм		
140	5	1,8
150	3,1	0,5

Міцність на стискання біокомпозитних матеріалів, що містять 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур, із нижчим (20%) ступенем втрати вологи композиції становить 52,5 МПа, що є на 6% нижчим значенням порівняно із міцністю біокомпозитів, що містять 140 мас. ч. наповнювача із ступенем втрати вологи композиції 25%. Під час додаткової термічної обробки відбувається насичення вологою поверхні біокомпозитних матеріалів, в результаті чого середня зміна маси зразків становить +3,3%.

Міцність на стискання біокомпозитів, що містять 140 мас. ч. наповнювача із ступенем втрати вологи композиції 20% є нижчою на 7% порівняно із біокомпозитами з наповненням 150 мас. ч. зі ступенем втрати вологи композиції 20% та 13% порівняно з біокомпозитами з наповненням 140 мас. ч. та ступенем підсушування композиції 25%. Середня зміна маси зразків становить +0,5%. Отримані нижчі значення міцності на стискання для даних біокомпозитів можна пояснити недостатнім вмістом наповнювача для ступеня втрати вологи

композиції 20%, оскільки в матеріалі залишається надлишкова волога, яка перешкоджає структуруванню біокомпозитної системи.

Найвищі значення міцності на стискання 60,1-73,2 МПа (рис. 3.12) серед біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з фракцією 0,7 мм, зафіксовано для матеріалів, що містять 150 мас. ч. наповнювача із ступенем втрати вологи композиції 20% та 140 мас. ч. наповнювача із ступенем втрати вологи композиції 25%. Для даних біокомпозитів середня зміна маси зразків становить 1,8% та 3,1% відповідно.

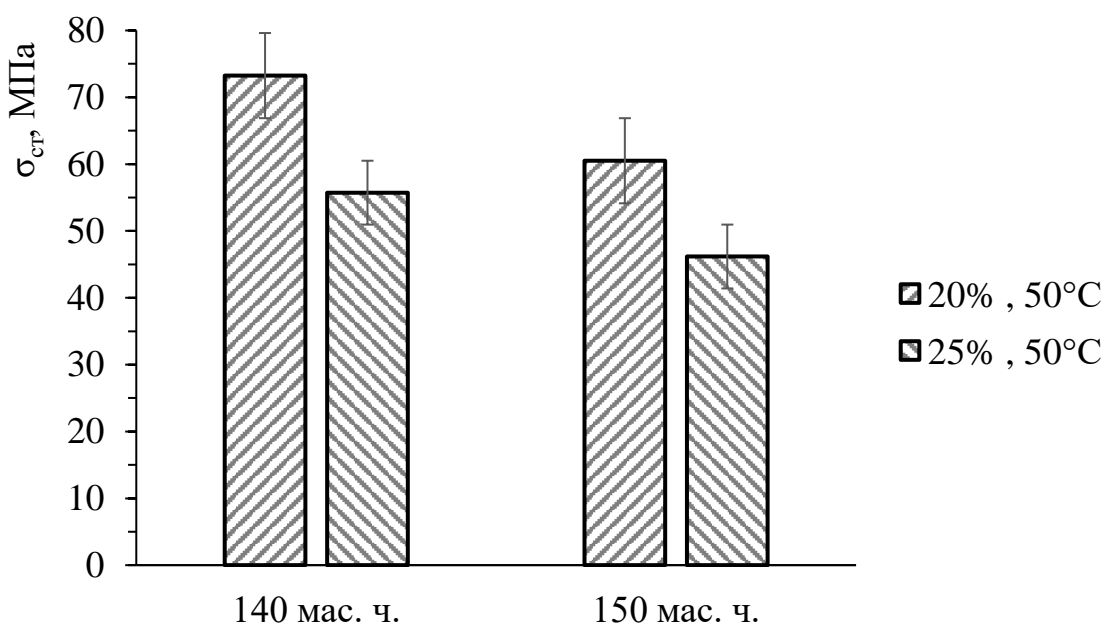
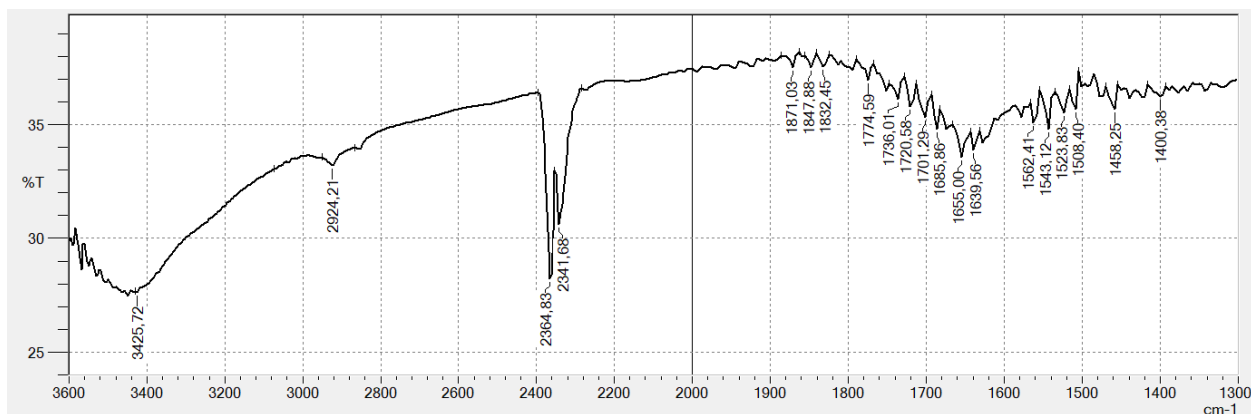


Рис. 3.12. Межа міцності на стискання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур з фракцією 0,7 мм, залежно від вмісту наповнювача та ступеня втрати вологи композиції

Біокомпозити, що містять 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур зі ступенем підсушування композиції 20%, мають на 4,0-4,5% нижчі значення межі міцності на стискання. Це можна пояснити надлишковою вологою в біокомпозитному матеріалі з меншим вмістом наповнювача, яка не видалилась за нижчого ступеня підсушування композиції. Залишок вологи перешкоджає утворенню максимально можливої кількості зв'язків між компонентами

композитного матеріалу. Середня зміна маси біокомпозитних становить 0,5%. Найнижчу міцність на стискання 60,5 МПа мають біокомпозити, наповнені 150 мас. ч. подрібненими стеблами зернових культур зі ступенем підсушування композиції 25%. Дані значення міцності на стискання є нижчими на 21% порівняно із отриманими максимальними значеннями міцності на стискання біокомпозитів. Нижчі значення міцності на стискання даних матеріалів можна пояснити нижчим ступенем структурування біокомпозитів через високий вміст наповнювача (150 мас. ч.) та ступінь втрати вологи композиції (25%). Середня зміна маси зразків становить 0,5%.

Для всіх досліджуваних зразків біокомпозитів на ІЧ-спектрограмі (рис. 3.13) зафіксовано складний спектр смуг поглинання в області частот від 1300 cm^{-1} до 1900 cm^{-1} . Це вказує на активний перебіг хімічних реакцій під час формування біокомпозитів, зокрема термічної обробки, та утворення значної кількості стійких зв'язків між компонентами матеріалів. Для біокомпозиту, наповненого в кількості 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур фракції 0,7 мм зі ступенем підсушування композиції 25%, на ІЧ-спектрограмі (рис. 3.13, а) виявлено смуги поглинання за частот $1458,25\text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,448$, $1543,12\text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,459$, $1655,00\text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,474$, $1701,29\text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,452$. Також зафіксовані смуги поглинання за вищих частот ($2341,68\text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,514$ та $2364,83\text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,549$) вказує на наявність валентних коливань $\text{C}=\text{N}$ та $\text{C}=\text{C}$.



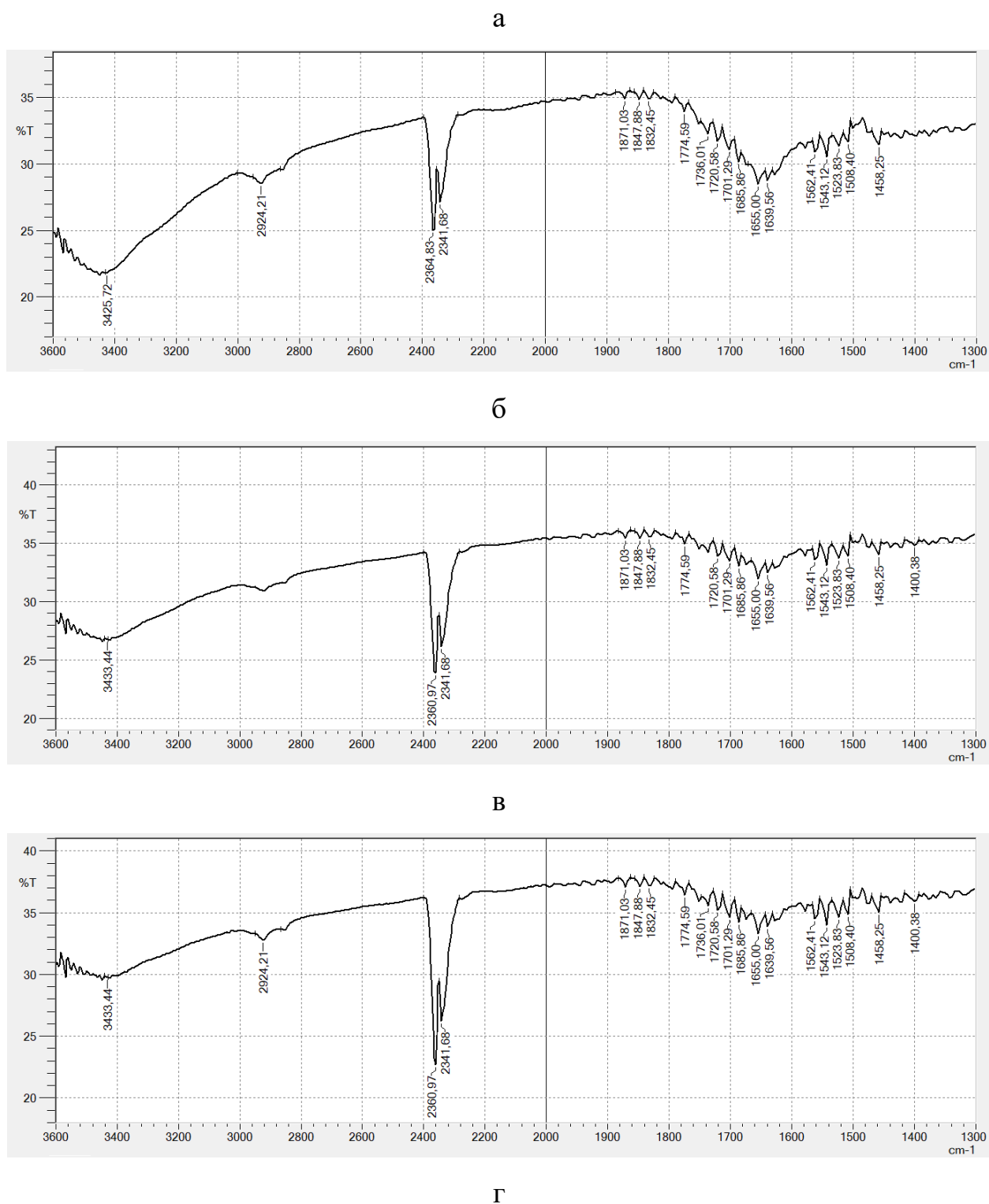


Рис. 3.13. ІЧ-спектрограми біокомпозитів з вмістом подрібнених стебел зернових культур: а – 140 мас. ч. з фракцією 0,7 мм зі ступенем втрати вологи 25%; б – 150 мас. ч. з фракцією 0,7 мм зі ступенем втрати вологи 20%; в – 140 мас. ч. з фракцією 0,5 мм зі ступенем втрати вологи 25%; г – 150 мас. ч. з фракцією 0,5 мм зі ступенем втрати вологи 20%

Для біокомпозитів, наповнених в кількості 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур фракції 0,7 мм зі ступенем підсушування композиції 20% за масою зразка, на ІЧ-спектрограмах (рис. 3.13, б) виявлено смуги поглинання за аналогічних частот: 1458,25 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,503$, 1543,12 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,515$, 1655,00 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,546$, 1701,29 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,510$, 2341,68 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,567$ та 2364,83 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,602$. Однак дані смуги поглинання характеризуються вищими значеннями оптичних густин за незмінних відповідних значень півширини, що може вказувати на утворення більшої кількості зв'язків в біокомпозитному матеріалі за рахунок вищого вмісту наповнювача та меншого ступеня втрати вологи композиції порівняно із попереднім зразком.

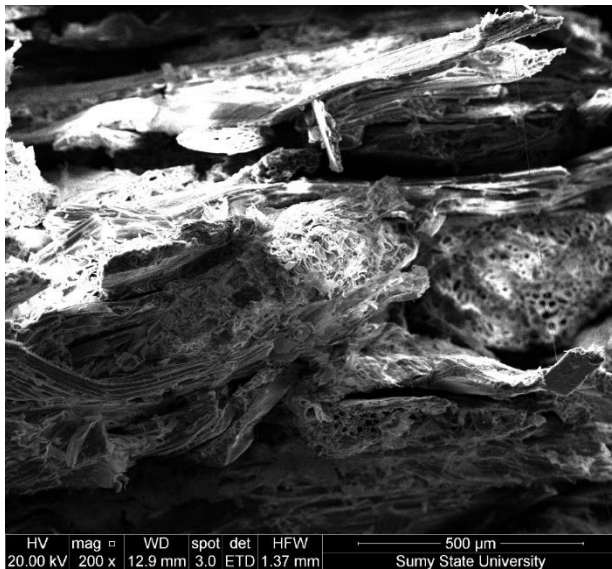
Для біокомпозитів, наповнених в кількості 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур фракції 0,5 мм зі ступенем підсушування композиції 25% за масою зразка, на ІЧ-спектрограмах (рис. 3.13, в) виявлено смуги поглинання за частот 1458,25 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,468$, 1543,12 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,480$, 1655,00 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,495$, 1701,29 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,475$. Для біокомпозитів, наповнених в кількості 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур фракції 0,5 мм зі ступенем втрати вологи композиції 20% за масою зразка, на ІЧ-спектрограмах (рис. 3.13, г) виявлено смуги поглинання за частот 1458,25 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,456$, 1543,12 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,470$, 1655,00 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,468$, 1701,29 см^{-1} з оптичною густиною $D=0,461$. Отримані вищі значення оптичної густини за аналогічних значень півширини для біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур в кількості 140 мас. ч., порівняно із біокомпозитами, наповненими подрібненими стеблами зернових культур в кількості 150 мас. ч., вказують на більш повне зшивання біополімерної системи з утворенням більшої кількості фізичних та хімічних зв'язків.

Біокомпозитні матеріали, що містять в складі подрібнені стебла зернових культур фракції 0,5 мм мають зміщені смуги поглинання за частоти 2360,68 см^{-1}

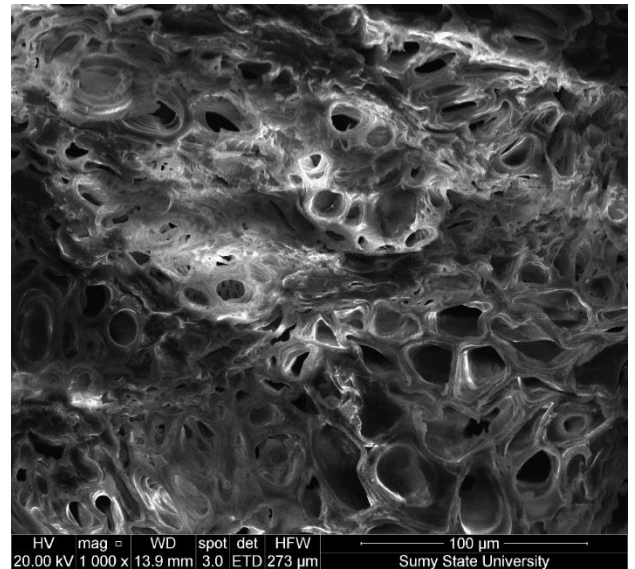
та оптичними густинами $D=0,622$ для біокомпозитів із вмістом 140 мас. ч. наповнювача та ступенем втрати вологи композиції 25% і та $D=0,644$ для біокомпозитів із вмістом наповнювача 150 мас. ч. та ступенем втрати вологи композиції 20%. Це вказує на активізацію фізико-хімічних процесів внаслідок додаткового структурування за рахунок видалення зайвої вологи з матеріалу під час термічної обробки.

На фрактограмах біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур фракцією 0,7 мм в кількості 140 мас. ч. зі ступенем втрати вологи композиції 25% (рис. 3.14, а, б) та 150 мас. ч. зі ступенем втрати вологи 20% (рис. 3.14, в, г) зафіксовано ущільнення волокнистого наповнювача. Руйнування відбувається між волокнами у вигляді виривання площин скупчених волокон (рис. 3.14, а, в). Орієнтація волокнистого наповнювача в біокомпозитних матеріалах є перпендикулярною напрямку пресування біокомпозитного зразка, про що свідчать поперечні зрізи стебел зернових культур (рис. 3.14, б, г). З фрактограм також видно, що волокна обгорнуті біополімерною матрицею на основі водного розчину кісткового клею. Це вказує на доцільність розчинення гранул кісткового клею водою з метою отримання однорідного в'язкого розчину, який здатний рівномірно змочити волокнистий наповнювач. Зафіксовано деформацію волокон, які мають порожнисту структуру, та їх руйнування (рис. 3.14, в, г) в матеріалі за вищого вмісту подрібнених стебел зернових культур внаслідок формування біокомпозиту під дією тиску.

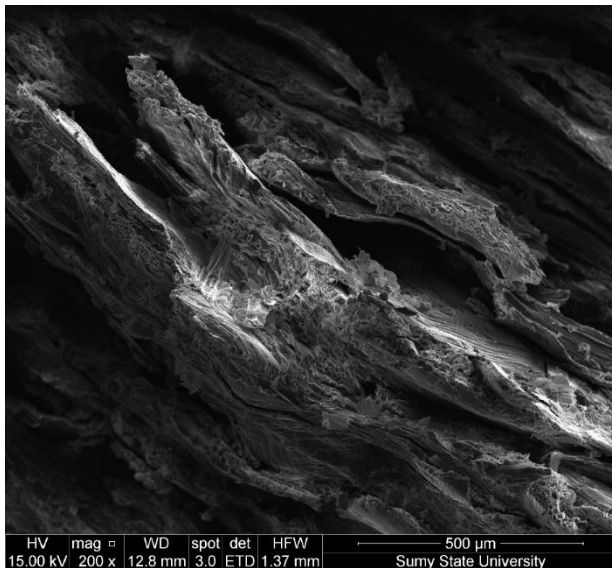
Рельєф поверхні руйнування біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур фракції 0,5 мм, є менш вираженим порівняно з біокомпозитами, наповнених подрібненими стеблами зернових культур фракції 0,7 мм. Поверхня руйнування біокомпозитів має «ямковий» характер. Подрібнені частинки стебел зернових культур обгорнуті біополімерною матрицею та розташовані хаотично (рис. 3.15, б, г), що вказує на високу адгезійну міцність між компонентами біокомпозитної системи, які розташовані без визначеного напрямку орієнтування, що обумовлено їх малим розміром.



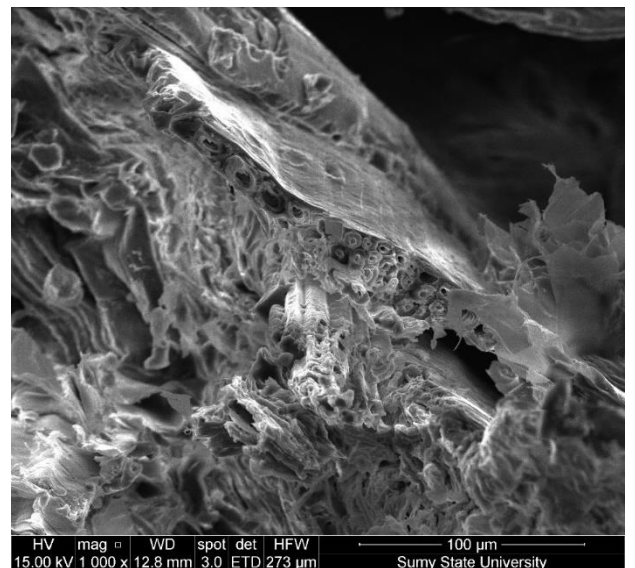
а, 200



б, 650



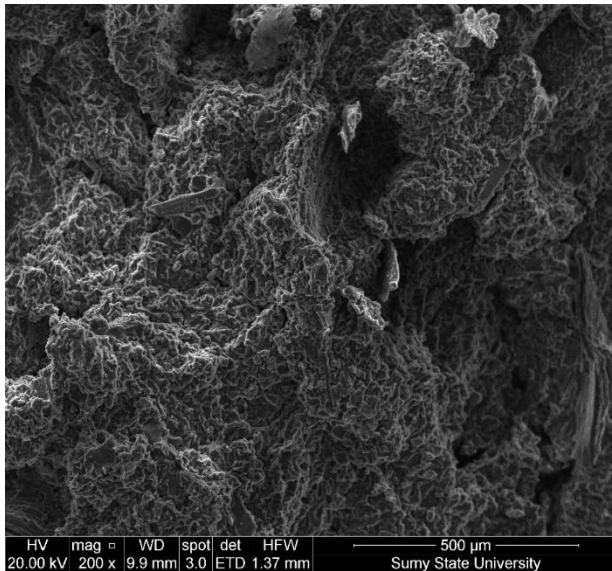
в, 200



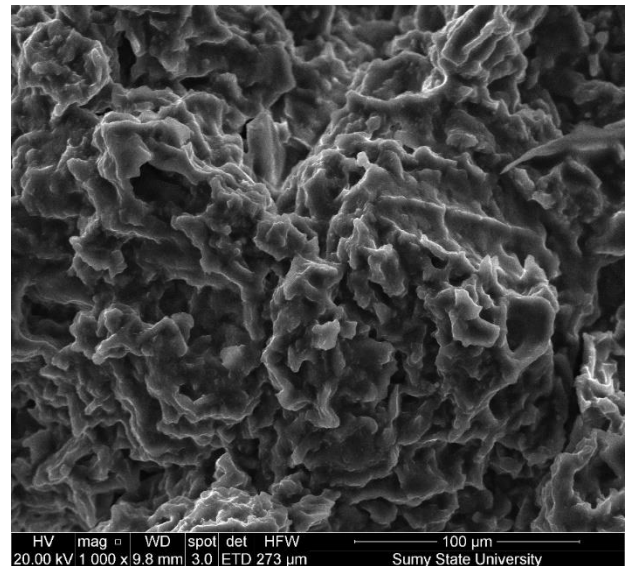
г, 650

Рис. 3.14. Фрактограми біокомпозитів, отриманих за допомогою СЕМ, з вмістом подрібнених стебел зернових культур фракцією 0,7 мм: а, б – 140 мас. ч. зі ступенем втрати вологи 25%; в, г – 150 мас. ч. зі ступенем втрати вологи 20%

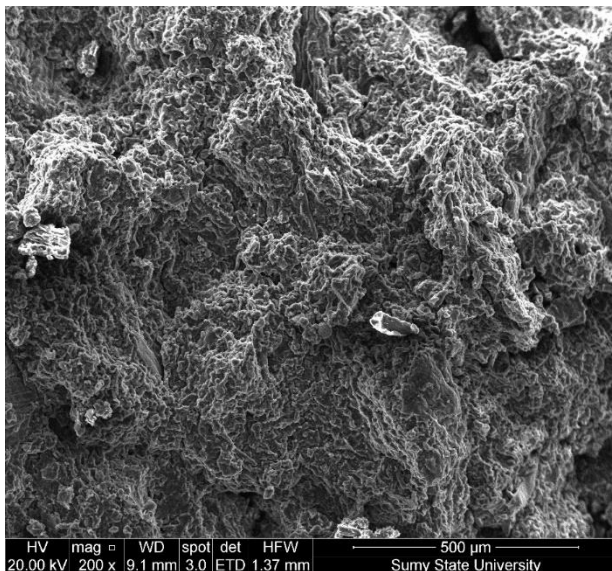
Біокомпозитні матеріали мають мікропористість, яка рівномірно розподілена в об'ємі матеріалу. Утворення мікропористості можна пояснити видаленням вологи з матриці на основі водного розчину кісткового клею. Біокомпозитний матеріал з вищим ступенем наповнення системи (150 мас. ч.) характеризується більш розвиненим рельєфом поверхні руйнування (рис. 3.15, в) порівняно з біокомпозитом, що містить 140 мас. ч. наповнювача (рис. 3.15, а).



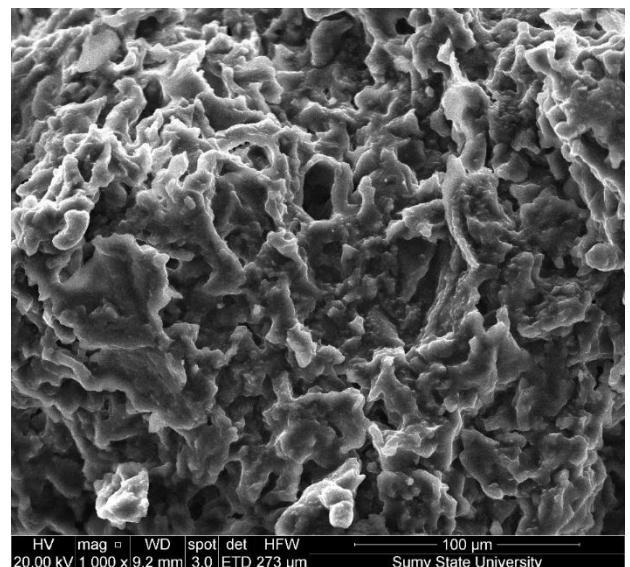
а, 200



б, 650



в, 200



г, 650

Рис. 3.15. Фрактограми біокомпозитів, отриманих за допомогою СЕМ, з вмістом подрібнених стебел зернових культур фракцією 0,5 мм: а, б – 140 мас. ч. зі ступенем втрати вологи 25%; в, г – 150 мас. ч. зі ступенем втрати вологи 20%

Мікроструктура біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур фракції 0,5 мм, є більш однорідною порівняно із мікроструктурою біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур більшої фракції 0,7 мм. Частинки стебел зернових культур є порожнистими та орієнтованими в напрямку, перпендикулярному до напрямку

пресування. Біокомпозитні матеріали, наповнені подрібненими стеблами зернових культур фракції 0,5 мм, мають менш виражену поверхню руйнування та характеризуються мікропористістю. Частинки стебел зернових культур обгорнуті біополімерною матрицею, що вказує на високу адгезійну міцність між компонентами біокомпозитної системи.

З метою підвищення міцності на стискання біокомпозитів необхідно встановити оптимальне співвідношення компонентів, які використовуються для формування біополімерної матриці. Вміст подрібнених стебел зернових культур в біокомпозитних матеріалах становив 140 мас. ч. з фракцією 0,7 мм. Ступінь втрати вологи композиції становив 20% та 25%. Основну термічну обробку проведено за температури 150 °С з витримкою протягом 2 годин. Додаткову термічну обробку (ТО2) проводили за температури 50 °С з витримкою протягом 4 годин. Концентрація розчину глютину становила 38%, 43% та 50%.

Міцність біокомпозитних матеріалів (із ступенем втрати вологи композиції 20 %) без додаткової термічної обробки (ТО2) (рис. 3.16) становить 43,9 МПа і 57,0 МПа у випадку використання концентрації розчину глютину 38% та 43% відповідно. Вищу на 23% міцність на стискання біокомпозитів, матрицю яких формували за концентрації розчину глютину 43%, можна пояснити наявністю меншої кількості незв'язаної води в матеріалах. Незв'язана вода перешкоджає формуванню максимально можливої кількості хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитної системи. За проведення додаткової ТО (витримка 4 год за температури 50 °С) міцність на стискання біокомпозитів, матриці яких формували за концентрації розчину глютину 38% та 43%, зростає на 19-22% і становить 54,1 МПа та 73,2 МПа відповідно. Це вказує на додаткове структурування біокомпозитів за рахунок видалення надлишку вологи з біокомпозитного матеріалу під час проведення додаткової термічної обробки.

За збільшення ступеня підсушування композиції до 25 % зафіксовано підвищення на 20 % міцності на стискання (67,5 МПа) для біокомпозитів, формування матриці яких проводили за концентрації розчину глютину 38%. Зростання міцності біокомпозитів можна пояснити вищим ступенем втрати

вологи композиції (додатковим видаленням води), що забезпечило вищий ступінь структурування матеріалу. У випадку збільшення ступеня втрати води композиції для біокомпозитів, матрицю яких формували за концентрації розчину глютину 43%, зафіксовано зниження даної характеристики на 23 %. В даному випадку зниження міцності можна пояснити недостатнім вмістом води внаслідок використання меншої кількості води для формування біополімерної матриці, оскільки ступінь втрати води композиції становив 25 %. Тому можна стверджувати, що для забезпечення вищого ступеня структурування біокомпозитів, а також їх міцності, необхідний оптимальний вміст води в матеріалі.

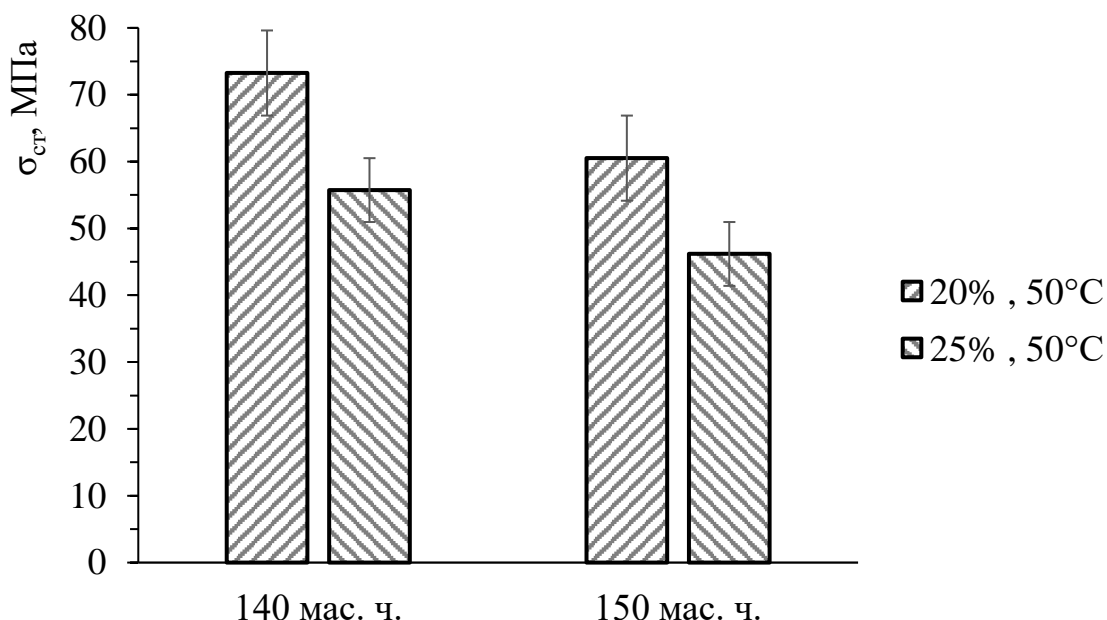


Рис. 3.16. Межа міцності на стискання біокомпозитів за різних режимів формування біополімерної матриці: 1 – концентрація розчину глютину 38%; 2 – концентрація розчину глютину 43%

Для композитних зразків із концентрацією розчину глютину 50% було проведено додаткову термічну обробку TO_2 (витримка 4 год за температури 50 °C). Ступінь втрати води композиції становив 20 % та 25 %. Найвищу міцність на стискання 82,8 МПа (рис. 3.17) мають біокомпозити зі ступенем

наповнення 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур та ступенем втрати вологи композиції 20 %. Середня втрата маси зразка після додаткової термічної обробки становить 0,06 г (табл. 3.4).

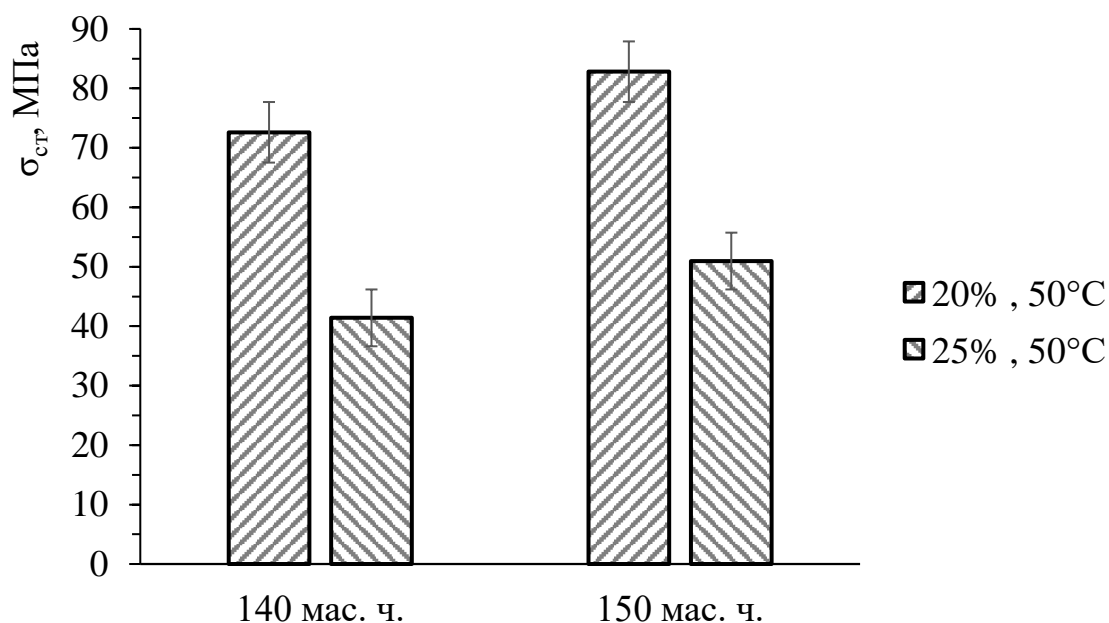


Рис. 3.17. Межа міцності на стискання біокомпозитів з концентрацією розчину глютину 50%

Таблиця 3.4. Втрата маси зразків біокомпозитів під час сушіння композиції

Вміст подрібнених стебел, мас. ч.	Ступінь підсушування композиції					
	20%			25%		
	М ₀ , г	М ₁ , г	Δ, г	М ₀ , г	М ₁ , г	Δ, г
140	8,74	8,56	0,18	8,02	8,08	-0,06
150	8,79	8,71	0,08	8,14	8,22	-0,08

Зафіксовано зниження міцності на стискання на 63 % для біокомпозитів зі збільшенням ступеня втрати вологи композиції до 25 %, що становить 50,9 МПа. Середня втрата маси зразка після додаткової термічної обробки становить 0,08 г. Зниження міцності на стискання можна пояснити надлишковим видаленням вологи (втрата за масою 25 %) з об'єму матеріалу за високого вмісту наповнювача, що не забезпечило утворення в матеріалі максимально можливої кількості зв'язків [135].

Для даного біокомпозиту на ІЧ-спектрограмах (рис. 3.18) виявлено смуги поглинання за частот $1458,25\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,442$ та півшириною $b=7,72\text{ см}^{-1}$, $1655,00\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,477$ та півшириною $b=11,58\text{ см}^{-1}$, $1701,29\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,447$ та півшириною $b=9,65\text{ см}^{-1}$, $2345,54\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,486$ та півшириною $b=32,80\text{ см}^{-1}$. Отримані смуги поглинання свідчать про присутність деформаційних коливань O-H-, C-H, N-H-груп та валентних коливань подвійних зв'язків -C=C-, C=O, -N=O та -C=N, кількість яких зростає під час термічної обробки.

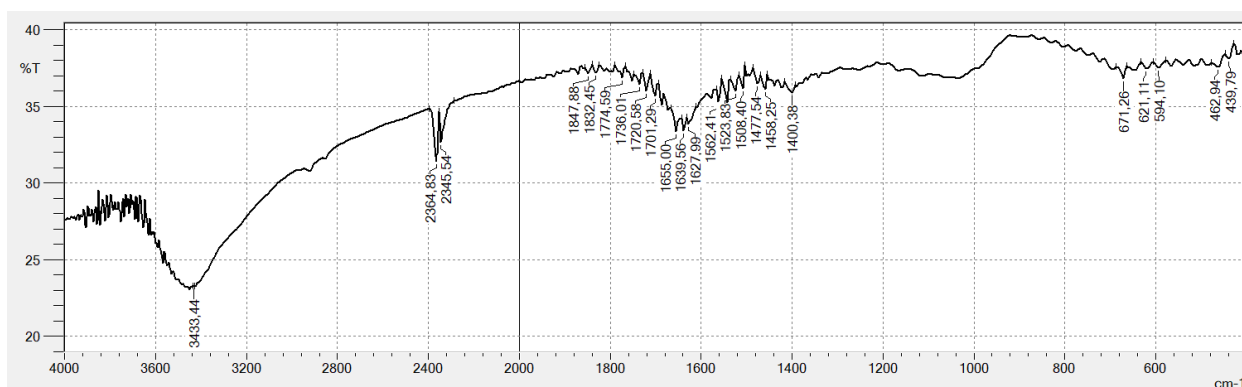


Рис. 3.18. ІЧ-спектрограма біокомпозиту на основі глютинової матриці з концентрацією розчину глютину 50%, який містить 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур зі ступенем втрати вологи 20%

Даний біокомпозит характеризується вищими оптичною густиною і півшириною піків порівняно із біокомпозитом, сформованого за іншої концентрації (38%) компонентів біополімерної матриці, що свідчить про вищий ступінь структурування матеріалу з більшою концентрацією глютину в матриці. В області вищих хвильових чисел зафіксовані смуги поглинання за частот $2345,54\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,486$ та півшириною $b=32,80\text{ см}^{-1}$ та $2364,83\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,503$ та півшириною $b=21,22\text{ см}^{-1}$.

Міцність біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур в кількості 140 мас. ч., зі ступенем втрати вологи композиції 20 % становить 72,6 МПа. Дане значення міцності є нижчим на 12 % порівняно із

зразками, для яких зафіксовано максимальне значення міцності на стискання (82,8 МПа) за даного співвідношення компонентів полімерної матриці. Середня зміна маси зразка після додаткової термічної обробки становить +0,18 г. Дещо нижчу міцність на стискання даних зразків можна пояснити нижчим вмістом наповнювача, який виконує армувальну функцію.

Для біокомпозитів, які містять в складі 140 мас. ч. наповнювача, із ступенем втрати вологи композиції 25 % отримано найнижчу (в 2 рази порівняно із максимальним значенням) міцність на стискання (41,4 МПа) серед досліджуваних зразків (рис. 3.17). Середня зміна маси зразка після додаткової термічної обробки становить +0,08 г. Низьку міцність на стискання даного біокомпозиту можна пояснити низькими вмістом наповнювача (140 мас. ч.) та ступенем втрати вологи композиції (20 %), що пов'язано знизженням структурування матеріалу через надлишковий вміст вологи. Волога, яка перебуває в стані пари, не встигає видалитись під час термічної обробки. Волога конденсується в порах та пустотах матеріалу, що перешкоджає його структуруванню.

3.4 Дослідження ударної в'язкості біокомпозитів залежно від тиску пресування

Для дослідження ударної в'язкості сформовано біокомпозитні зразки (табл. 3.5), для яких вибрано оптимальний склад та технологію, виходячи із результатів досліджень міцності на стискання. Біокомпозитні зразки формували методом пресування композиції в прес-формі за різного тиску (8 МПа або 11 МПа). Тривалість основної термічної обробки зразків становила 2 год за температури 150 °С.

Встановлено, що найвищу ударну в'язкість (6,56 кДж/м²) мають біокомпозити (зразок № 3, табл. 3.5), що містять 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур зі ступенем попереднього підсушування 25 %, сформовані за тиску 11 МПа. Дані біокомпозитні зразки піддавали додатковій термічній

обробці за температури 50 °С з витримкою протягом 4 годин. Отримані вищі значення ударної в'язкості біокомпозитів забезпечуються високим ступенем втрати вологи композиції на етапі формування, що дозволяє видалити зайву вологу. Вищий тиск пресування композиції, а також додаткова термічна обробка біокомпозитів за низької температури також сприяє утворенню більшої кількості фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу [134].

Таблиця 3.5. Склад та технологія формування біокомпозитів

№ зразка	Вміст наповнювача, мас. ч.	Ступінь підсушування, %	ТO ₂ , 50 °С 4 год	Тиск пресування, МПа	КС, кДж/м ²
1	140	20	+	8	4,82
2	140	25	-	8	2,82
3	140	25	+	11	6,56
4	150	20	+	8	4,25
5	150	25	+	8	3,05
6	150	20	-	8	3,92
7	150	20	-	11	1,52

Біокомпозитні зразки № 1, сформовані за меншого ступеня втрати вологи композиції (20 %) та нижчого тиску пресування (8 МПа), мають на 27 % нижчі значення ударної в'язкості (4,82 кДж/м²) порівняно із біокомпозитами № 3. Це вказує на видалення недостатньої кількості вологи із об'єму біокомпозитного матеріалу для даного ступеня наповнення (140 мас. ч.) композиції, яка, випаровуючись під час додаткової термічної обробки, утворює мікротріщини.

Найнижчу ударну в'язкість (2,82 кДж/м²) серед біокомпозитів із ступенем наповнення 140 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур зафіксовано для зразків, сформованих за технологією № 2 (ступінь втрати вологи 25%, тиск пресування 8 МПа). Низькі значення досліджуваної характеристики можна

пояснити залишковою вологою в матеріалі, оскільки для даних біокомпозитів не проводили додаткової термічної обробки.

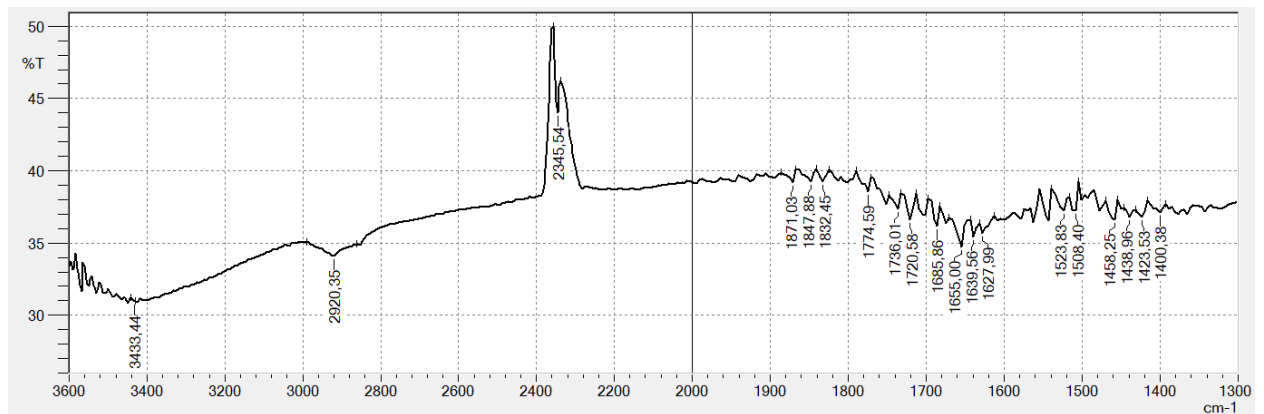
Серед біокомпозитних матеріалів із вмістом 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур найвищу ударну в'язкість ($4,25 \text{ кДж/м}^2$) мають біокомпозитні зразки, сформовані за технологією № 4. Однак дане значення є на 35 % меншим порівняно із значенням ударної в'язкості біокомпозиту, сформованого за технологією № 3.

Нижчі на 28 % значення ударної в'язкості ($3,05 \text{ кДж/м}^2$) біокомпозитів, сформованих за технологією № 5, можна пояснити формуванням недостатньої кількості зв'язків між компонентами композитної системи через високий ступінь наповнення (150 мас. ч.) та ступінь підсушування (25 %) композиції внаслідок недостатнього змочування наповнювача глютиновою матицею.

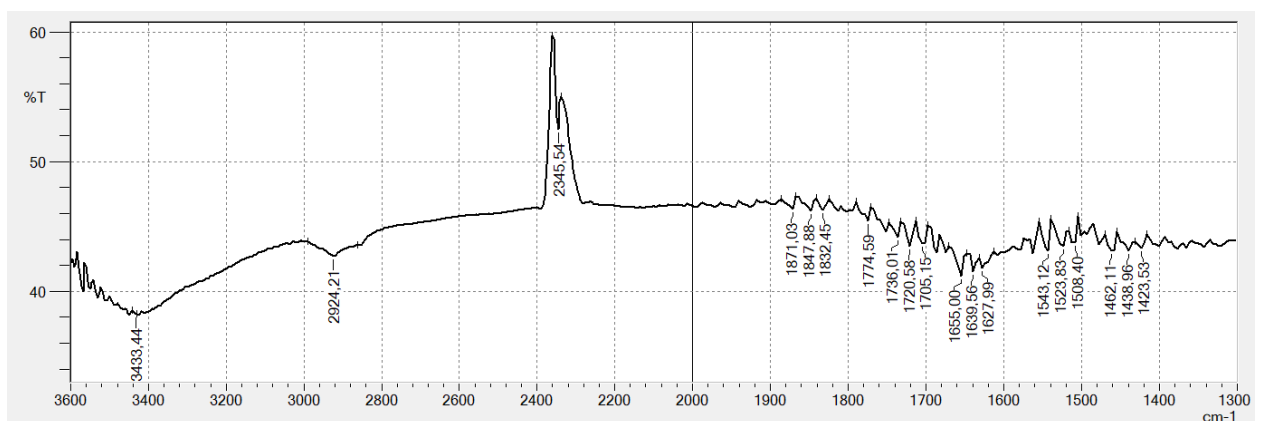
Для дослідження ударної в'язкості сформовано біокомпозити з вмістом наповнювача і ступенем втрати вологи композиції аналогічні біокомпозитам № 4, однак для даних біокомпозитів (№ 6 та № 7) не проводили додаткову термічну обробку. Нижчу на 8 % ударну в'язкість ($3,92 \text{ кДж/м}^2$) порівняно із біокомпозитом № 4 зафіксовано для біокомпозитів, сформованих за технологією № 6. Найнижчу ударну в'язкість $1,52 \text{ кДж/м}^2$ (в 2,8 раз порівняно № 4 і 4,3 рази порівняно із № 3) мають біокомпозити, сформовані за технологією № 7. Отримані низькі значення ударної в'язкості біокомпозитів, ступінь втрати вологи композицій яких менший (20 %), вказують на наявність зайвої вологи в об'ємі матеріалу, яка перешкоджає структуруванню. Проведення додаткової термічної обробки за низької температури дозволяє підвищити ступінь структурування біокомпозитів за рахунок утворення більшої кількості зв'язків, внаслідок видалення зайвої вологи.

Для біокомпозитів виявлено складний спектр смуг пропускання в області частот 1400 см^{-1} - 1900 см^{-1} (рис. 3.19). Для біокомпозитного матеріалу № 1, який містить 140 мас. ч. наповнювача зі ступенем втрати вологи композиції 20% та тиском пресування 8 МПа (табл. 3.5), найбільш характерні смуги пропускання (рис. 3.19) зафіксовано за частот $1438,96 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,434$ та

півшириною $b=7,72 \text{ cm}^{-1}$, $1655,00 \text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,459$ та півшириною $b=13,51 \text{ cm}^{-1}$, $1720,58 \text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,437$ та півшириною $b=9,65 \text{ cm}^{-1}$. Дані смуги пропускання відповідають симетричним деформаційним коливанням $-\text{CH}_3$ -груп та валентним коливанням $-\text{C}=\text{O}$ -груп. Зафіксована смуга пропускання за частоти $2345,54 \text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,357$ та півшириною $b=9,65 \text{ cm}^{-1}$ відповідає валентним коливанням $-\text{P}-\text{H}$. Виявлено смугу пропускання за частоти $2920,35 \text{ cm}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,467$ та півшириною $b=63,65 \text{ cm}^{-1}$, яка відповідає асиметричним валентним коливанням CH_3 -груп.



а



б

Рис. 3.19. ІЧ-спектрограми біокомпозитів № 1 (а) та № 2 (б) (табл. 3.5)

Біокомпозитний матеріал № 4 (табл. 3.5), який містить 150 мас. ч. наповнювача зі ступенем втрати вологи композиції 20% та тиском пресування 8 МПа, також характеризується смугами пропускання за аналогічних частот

1438,96 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,365$ та півшириною $b=11,58 \text{ cm}^{-1}$, 1655,00 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,385$ та півшириною $b=11,58 \text{ cm}^{-1}$, 1720,58 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,362$ та півшириною $b=9,65 \text{ cm}^{-1}$. Смуга пропускання має більше значення півширини $b=11,57 \text{ cm}^{-1}$ за частоти 2345,54 cm^{-1} (оптична густина $D=0,280$).

Виявлено зміщення смуги пропускання, яка відповідає коливанням метиленової групи, в область вищих частот до 2924,21 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,370$ та півшириною $b=63,65 \text{ cm}^{-1}$. Це вказує на активізацію фізико-хімічних процесів утворення зв'язків в біокомпозиті. Даний матеріал характеризується меншими значеннями оптичних густин порівняно із біокомпозитним матеріалом № 1, що вказує на нижчий ступінь структурування біокомпозитної системи.

3.5. Вплив вмісту подрібнених стебел кропиви та технології формування композиції на властивості біокомпозитів

Міцність на стискання біокомпозитного матеріалу, наповненого подрібненими стеблами кропиви в кількості 140 мас. ч. зі ступенем підсушування композиції 20%, становить 63,7 МПа (рис. 3.20). Підвищення міцності на стискання біокомпозитів на 21,5% (77,4 МПа) зафіксовано із збільшенням вмісту наповнювача до 150 мас. ч. Вищу на 40% міцність на стискання біокомпозитних матеріалів (89,2 МПа) порівняно із біокомпозитом, що містить 150 мас. ч., можна отримати у випадку підвищення вмісту подрібнених стебел кропиви до 160 мас. ч.

Найвищу міцність на стискання 121,0 МПа мають біокомпозити з вмістом 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, що є вищою на 90% та 36% порівняно із біокомпозитами з вмістом наповнювача 140 мас. ч. та 160 мас. ч. відповідно. Підвищення міцності на стискання біокомпозитів відбувається внаслідок збільшення вмісту наповнювача у вигляді волокон, який добре піддається ущільненню під час пресування. Також між компонентами композитного матеріалу утворюється більша кількість зв'язків за рахунок меншого у

відсотковому співвідношенні вмісту матриці на водній основі, залишкова волога в якій є перешкодою для формування зв'язків [136].

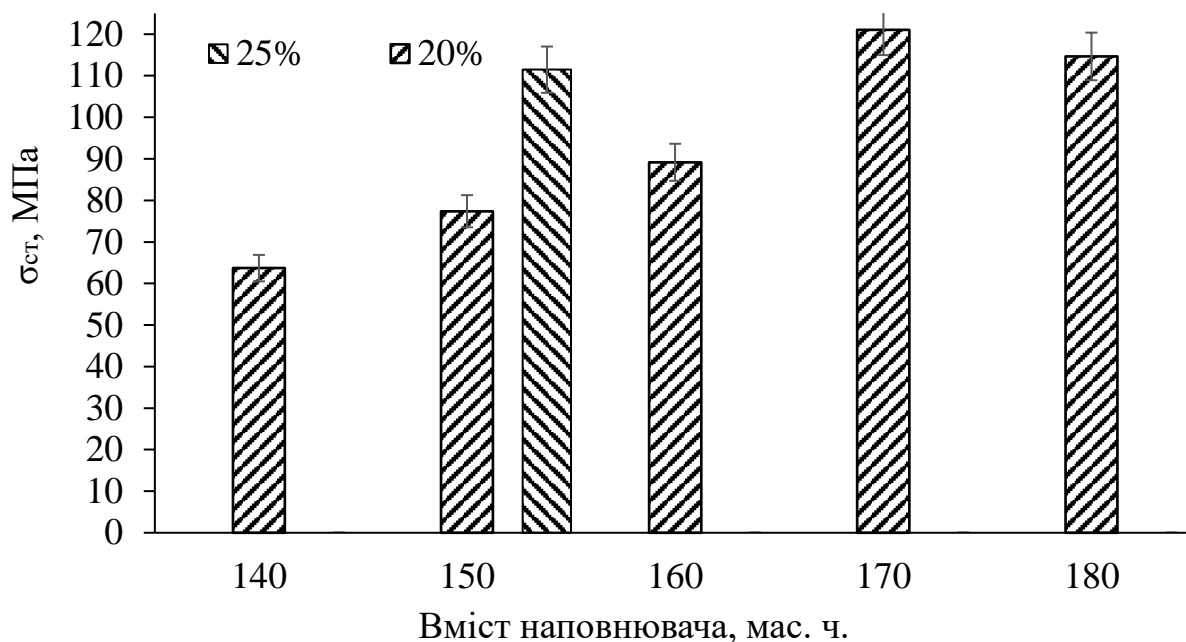


Рисунок 3.20. Залежність міцності на стискання біокомпозитів від вмісту подрібнених стебел кропиви та ступеня підсушування композиції

Міцність на стискання біокомпозитних матеріалів із вищим вмістом подрібнених стебел кропиви до 180 мас. ч. є нижчою на 6%, що становить 114,6 МПа. Зниження міцності на стискання біокомпозитних матеріалів можна пояснити утворенням меншої кількості хімічних зв'язків між компонентами через недостатнє змочування частинок наповнювача біополімерною матрицею внаслідок його високого вмісту в матеріалі. Поверхні біокомпозитних зразків є рівними (рис. 3.21, а-д). На поверхнях зразків зафіксовано дрібні пори в невеликій кількості. Частинки волокон кропиви мають горизонтальне розташування в зразках внаслідок формування методом пресування.



а



б



в



г



д

Рисунок 3.21. Загальний вигляд поверхні біокомпозитів із ступенем підсушування композиції 20% з вмістом наповнювача в кількості: а – 140 мас. ч.; б – 150 мас. ч.; в – 160 мас. ч.; г – 170 мас. ч.; д – 180 мас. ч.

Загальний вигляд біокомпозитних матеріалів із ступенем підсушування композиції 20% після дослідження міцності на стискання подано на рисунку 3.22. Під дією стискаючого навантаження біокомпозитні матеріали пластично деформуються, тобто зменшуються в розмірі по висоті. Під дією стискаючого навантаження тріщини в матеріалі розповсюджуються під кутами в межах 40-45° тому біокомпозитні матеріали мають зсувний характер руйнування.



а



б



в



г

Рисунок 3.22. Загальний вигляд біокомпозитних зразків із ступенем втрати вологи композиції 20% після визначення їх міцності на стискання, наповнених подрібненими стеблами кропиви в кількості:

а – 140 мас. ч.; б – 150 мас. ч.; в – 160 мас. ч.; г – 180 мас. ч.

Міцність на стискання біокомпозитного матеріалу, наповненого подрібненими стеблами кропиви в кількості 150 мас. ч., із ступенем втрати вологи композиції 25% становить 111,5 МПа (рис. 3.20). Дане значення міцності на стискання є на 44% вищим порівняно із значенням міцності на стискання біокомпозитного матеріалу із вмістом наповнювача 150 мас. ч. та ступенем втрати вологи композиції 20% та нижчим на 8% порівняно із отриманим максимальним значенням міцності на стискання для біокомпозитного матеріалу із вмістом наповнювача 170 мас. ч. та ступенем втрати вологи композиції 20% [136]. Поверхня зразків біокомпозитів із вмістом 150 мас. ч. подрібнених стебел кропиви та ступенем втрати вологи композиції 25%, є рівною з дрібними нерівномірними включеннями пор (рис. 3.23, а). По поверхні зламу (рис. 3.4, б) зафіксовано дрібні пори. Наявні мікротріщини, імовірно, утворились внаслідок дії руйнівного стискаючого навантаження. Біокомпозитні матеріали з вмістом 160 мас. ч. та 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, із ступенем втрати вологи композиції 25% після випресування були деформовані з утворенням великих поперечних макротріщин (рис. 3.23, в, г). Внаслідок високого вмісту наповнювача (160 мас. ч. та 170 мас. ч.) відбулось неповне змочування частинок наповнювача біополімерною матрицею, що призвело до появи розшарувань біокомпозитних матеріалів.

Для дослідження ударної в'язкості сформовано під тиском 8 МПа та 11 МПа біокомпозитні зразки (рис. 3.24) з вмістом 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви та ступенем втрати вологи композиції 20%. Вищу на 39% ударну в'язкість $3,4 \text{ кДж/м}^2$ (рис. 3.25) мають біокомпозитні зразки, сформовані за більшого тиску пресування (11 МПа), що пов'язано із вищим ступенем структурування біокомпозиту за рахунок більшого ущільнення матеріалу. Ударна в'язкість біокомпозитів, сформованих за нижчого тиску пресування (8 МПа) становить $2,45 \text{ кДж/м}^2$. Біокомпозитний матеріал, сформований за більшого тиску пресування, має вищу ударну та в'язкість за рахунок механічного зачеплення подрібнених стебел кропиви.



а



б



в



г

Рисунок 3.23. Загальний вигляд біокомпозитних зразків із ступенем втрати вологи композиції 25% після їх формування у прес-формі, які містять наповнювач в кількості: а – 150 мас. ч.; б – 150 мас. ч. (після дослідження міцності на стискання); в – 160 мас. ч.; г – 170 мас. ч.



а



б

Рисунок 3.24. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненими стеблами кропиви: а – без збільшення; б – збільшення $\times 32$

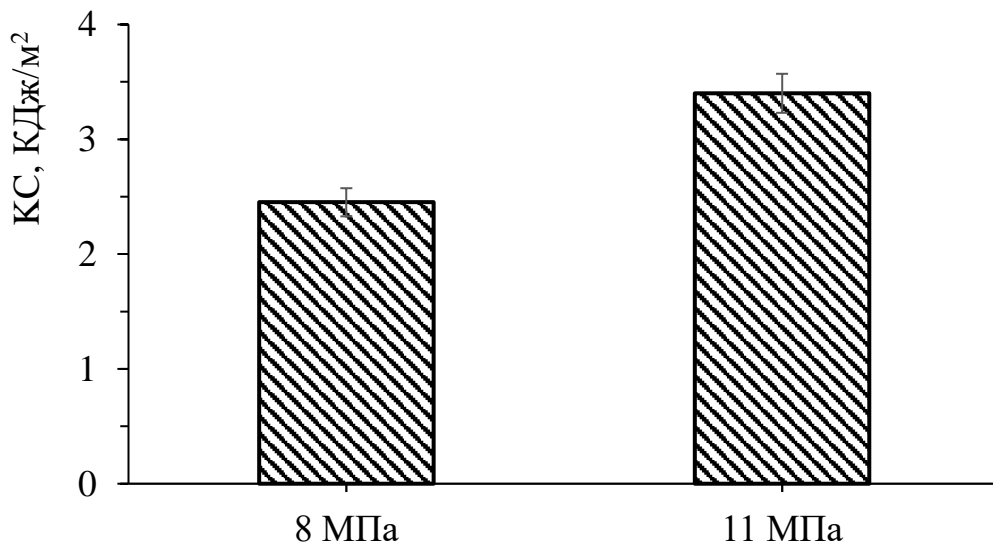


Рисунок 3.25. Ударна в'язкість біокомпозитів, сформованих за різного тиску пресування

По всій поверхні біокомпозитних зразків присутні дефекти структури у вигляді макропор (рис. 3.26). Тріщина в біокомпозитному зразку, сформованого за меншого тиску 8 МПа, внаслідок ударного навантаження проходить під кутом 75° (рис. 3.26, а). Тріщина в біокомпозитному зразку, сформованого за більшого тиску (11 МПа), проходить під кутом 85° (рис. 3.26, б), що вказує на

вищу міцність та ударну в'язкість матеріалу. Руйнування біокомпозитних матеріалів відбувається шляхом виривання частинок волокнистого наповнювача з матриці.



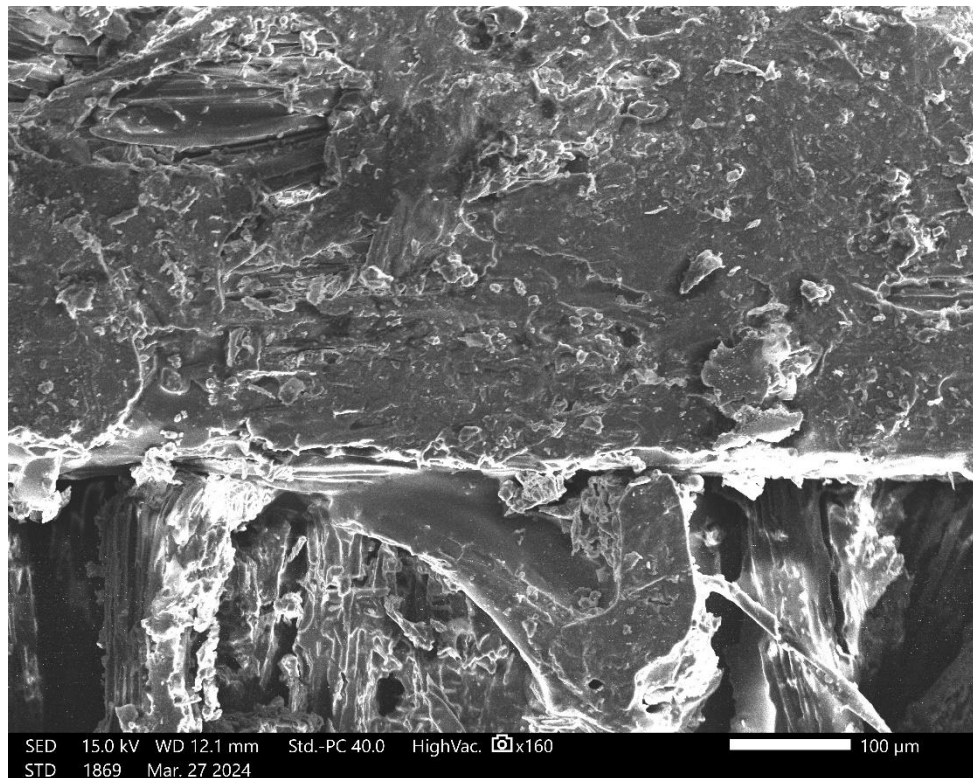
а



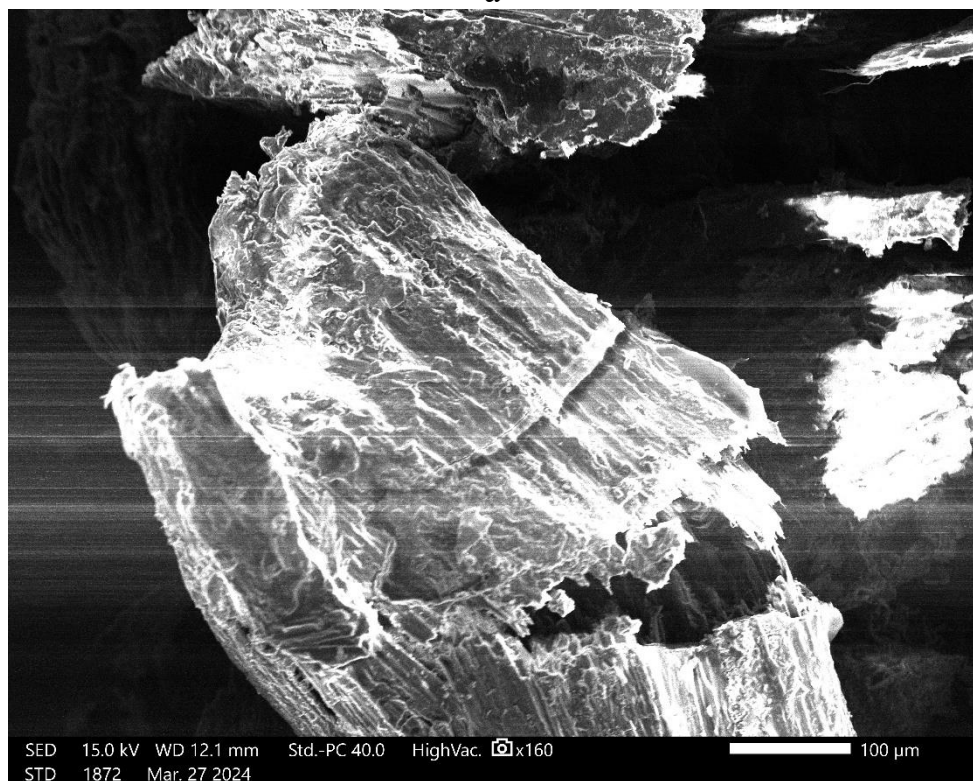
б

Рисунок 3.26. Загальний вигляд біокомпозитних зразків після дослідження на ударну в'язкість, сформованих за тиску 8 МПа (а) та 11 МПа (б)

На мікроструктурі (рис. 3.27, а) біокомпозитного матеріалу з вмістом наповнювача 170 мас. ч. та ступенем втрати вологи композиції 20% зафіксовано частинки стебел кропиви покриті полімерною матрицею на основі водного розчину кісткового клею. Стебла кропиви мають пористу волокнисту структуру (рис. 3.27, б), яка добре змочується біополімерною матрицею. Також за рахунок пористої структури стебла здатні ущільнюватись під час пресування біокомпозитних матеріалів. Волокнистий наповнювач забезпечує ударну в'язкість та міцність біокомпозитних матеріалів. Подрібнені стебла кропиви можуть додатково руйнуватись під час змішування та пресування.



а

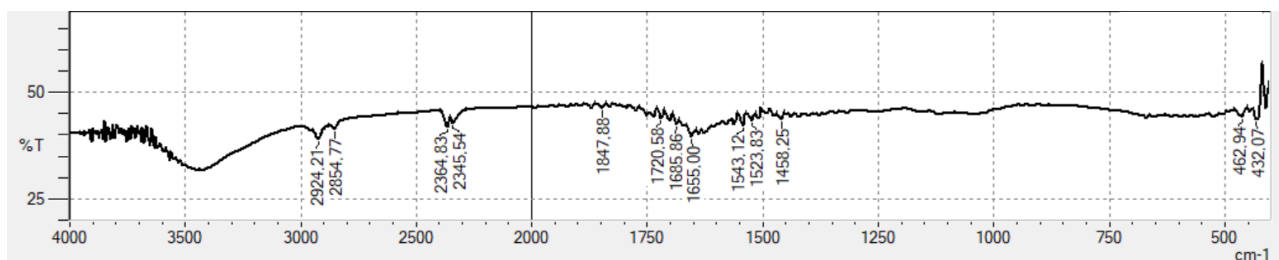


б

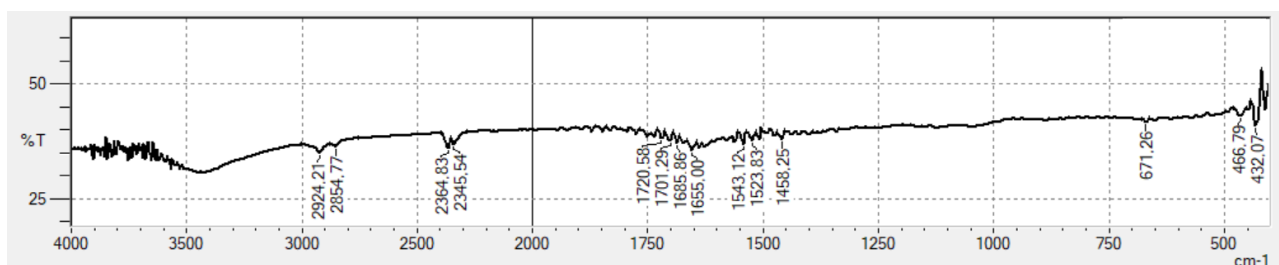
Рисунок 3.27. Мікроструктура біокомпозиту з вмістом 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви та ступенем втрати вологи композиції 20%, $\times 160$

Для біокомпозитного матеріалу, сформованого під нижчим тиском пресування (8 МПа), зафіксовано характеристичні смуги пропускання на ІЧ-спектрограмі (рис. 3.28, а) за частот 1458,25 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,362$ та півшириною 15,43 cm^{-1} , 1543,12 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,374$ та півшириною 19,29 cm^{-1} , 1655,00 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,402$ та півшириною 23,15 cm^{-1} , які відповідають деформаційним та валентним коливанням. Смуга пропускання за частоти 1720,88 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,356$ та півшириною 15,43 cm^{-1} відповідає валентним $\text{C}=\text{O}$ коливанням.

В області вищих частот 2000-2300 cm^{-1} , яка відповідає області існування потрійних зв'язків ($\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), зафіксовано смуги пропускання за частот 2345,54 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,370$ та півшириною 69,44 cm^{-1} та 2364,83 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,379$ та півшириною 46,29 cm^{-1} . В області високих частот 2700-4000 cm^{-1} виявлені смуги пропускання за частот 2854,77 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,385$ та півшириною 297,05 cm^{-1} , 2924,21 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,408$ та півшириною 73,29 cm^{-1} відповідають симетричним валентним коливанням CH_2 груп та асиметричним валентним коливанням CH_3 груп.



а



б

Рис. 3.28. ІЧ-спектрограми біокомпозитів, наповненими подрібненими стеблами кропиви, сформованих під тиском 8 МПа (а) та 11 МПа (б)

Біокомпозитний матеріал, сформований під вищим тиском пресування (11 МПа), зафіксовано характеристичні смуги пропускання на ІЧ-спектрограмі (рис. 38, б) за аналогічних частот $1458,25\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,420$ та півшириною $15,43\text{ см}^{-1}$, $1543,12\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,434$ та півшириною $19,29\text{ см}^{-1}$, $1655,00\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,449$ та півшириною $23,15\text{ см}^{-1}$. Дані смуги пропускання характеризуються більшими оптичними густинами, що вказує на утворення більшої кількості фізичних зв'язків у вигляді механічного зачеплення між компонентами біокомпозитного матеріалу за рахунок прикладання вищого тиску пресування. Смуга за частоти $1720,58\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,418$ та півшириною $15,43\text{ см}^{-1}$ є дещо зміщеною в область нижчих хвильових чисел, що вказує на інтенсифікацію процесу структурування даного біокомпозиту.

В області частот $2000\text{-}2300\text{ см}^{-1}$ зафіксовані смуги пропускання за частот $2345,54\text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D=0,435$, півширина $69,44\text{ см}^{-1}$), $2364,83\text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D=0,435$, півширина $46,29\text{ см}^{-1}$). В області високих частот $2700\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ виявлені смуги пропускання за частот $2854,77\text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D=0,439$, півширина $123,45\text{ см}^{-1}$), $2924,21\text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D=0,455$, півширина $123,45\text{ см}^{-1}$). Смуги поглинання в даних інтервалах хвильових чисел також характеризуються більшими оптичними густинами, що вказує на активізацію фізико-хімічних процесів утворення зв'язків в біокомпозиті.

3.6. Висновки

1. Встановлено, що під час формування високонаповнених біокомпозитних матеріалів на основі глютину та подрібненої соломи на останніх етапах їх структурування необхідно знижувати температуру підсушування композиції, збільшуючи її тривалість. Це забезпечить повільне поступове видалення зайвої вологи із об'єму матеріалу без утворення мікротріщин, що в результаті дозволить отримати біокомпозити з підвищеною міцністю. Встановлено, що найвищу межу міцності на стискання $53,3\text{ МПа}$ мають біокомпозити, сформовані за режимом №

2, за рахунок проведення основної термічної обробки за температури 150 °С з витримкою 2 години; підсушування за температури 50 °С протягом 8 годин; додаткова ступінчаста термічна обробка (1 год за 80 °С, 1 год за 100 °С, 1 год за 150 °С); підсушування за нормальних умов протягом 7 діб.

2. Біокомпозити, композиції яких підсушували для видалення вологи в кількості 25 %, мають найвищу міцність на стискання порівняно з біокомпозитами, композиції яких містили більше вологи. За такого ступеня підсушування біокомпозитні матеріали з різним наповненням за фракційним складом (0,5 мм та 0,7 мм) мають високі значення межі міцності на стискання (79-83 МПа). Це пояснюється переходом біополімерного в'язучого у твердий стан з мінімальною можливістю переміщення ланцюгів макромолекул глютинової матриці та відсутністю макроскопічних дефектів структури, які можуть виникати під час термічної обробки біокомпозитного матеріалу. В результаті втрати вологи композиції до 20 % на поверхні частинок стебел зернових культур знаходиться мінімальна кількість макромолекул глютинової матриці, що забезпечує високу щільність біокомпозитного матеріалу. Біокомпозитні матеріали, композиції яких піддавали підсушуванню до ступеня втрати вологи 20 %, після додаткової термічної обробки протягом 4 год мають високу міцність на стискання (87,6 МПа) серед інших біокомпозитів, які витримували у тепловому полі за температури 80 °С та 100 °С. За такого режиму термічної обробки відбувається повільне видалення залишків води, яка міститься в розчині глютину, та утворюються додаткові фізичні та хімічні зв'язки між глютиновою матрицею та поверхнею частинок стебел зернових культур. Формування біокомпозитів, композиції яких підсушували до ступеня зменшення вологи на 15 % та 20 % відбувається підвищення на 30-35 % межі міцності на стискання порівняно з біокомпозитами, сформованих з композицій зі ступенем втрати вологи 10%, у випадку проведення додаткової термічної обробки за температури 100 °С протягом 3 год. За даного режиму ступеневої термічної обробки відбувається формування жорсткого каркасу макромолекул глютинової матриці з утворенням додаткових фізичних та хімічних зв'язків між

компонентами біокомпозитного матеріалу за рахунок ущільнення фрагментів амінокислот, що забезпечує високу стійкість до статичних навантажень.

3. Встановлено, що за нижчого вмісту подрібнених стебел зернових культур (140 мас. ч.) необхідне проведення підсушування композиції до втрати вологи 25 % за масою. За вищого вмісту наповнювача (150 мас. ч.) достатнім є ступінь втрати вологи композиції 20% за масою. Це економічно вигідно, оскільки скорочується тривалість технологічного процесу, що призведе до зниження енергетичних витрат. Найвищу міцність на стискання 82,8 МПа мають біокомпозити зі ступенем наповнення 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур та ступенем втрати вологи композиції 20 % з концентрацією розчину глютину 50%. Даний матеріал характеризується високим ступенем структурування, що підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії біокомпозиту. Встановлено, що за меншої концентрації глютину та більшого вмісту води в композиції необхідно збільшувати ступінь втрати вологи композиції до 25 %. Міцність на стискання даних біокомпозитів становить 54,1 МПа. Для біокомпозиції з вищою концентрацією розчину глютину (43% та 50%) достатнім є ступінь підсушування композиції 20 %, що пов'язано із меншим вмістом води в матриці. Міцність даних біокомпозитів є вищою (73,2 МПа). Вища концентрація розчину глютину 50% підвищує його в'язкість. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що біокомпозитні матеріали, які містять менше подрібнених стебел зернових культур (140 мас. ч.) мають вищий ступінь структурування порівняно із біокомпозитами із вмістом 150 мас. ч. наповнювача.

4. Біокомпозитні матеріали без підсушування композиції характеризуються меншими оптичними густинами та півшириною піків, що вказує на більш повне структурування біополімерної матриці з наповнювачем для біокомпозитів зі ступенем втрати вологи композиції порівняно з біокомпозитами без підсушування композиції. Дані результати корелюють із отриманими результатами міцності на стискання для досліджуваних біокомпозитних матеріалів. Найвищі значення оптичної густини отримано для біокомпозитів, наповнених 150 мас. ч. подрібнених стеблами зернових культур

фракції 0,7 мм зі ступенем підсушування композиції 20%, що вказує на найвищий ступінь структурування даних біокомпозитів. Дані результати відповідають отриманим найвищим значенням міцності на стискання (73,2 МПа) для даних біокомпозитів. Більші значення півширини в області вищих частот біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур фракції 0,7 мм вказує на повнішу взаємодію компонентів з утворенням додаткових зв'язків між компонентами біополімерної системи.

5. Серед біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами кропиви, найвищу міцність на стискання 121,0 МПа має біокомпозитний матеріал з вмістом 170 мас. ч. наповнювача та ступенем втрати вологи композиції 20%, що вказує на оптимальне співвідношення матриці та наповнювача. Міцність на стискання біокомпозитного матеріалу, наповненого 150 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, із ступенем втрати вологи композиції 25% має міцність на стискання 111,5 МПа, що є нижчою на 7,9% порівняно із біокомпозитним матеріалом із ступенем підсушування композиції 20% та вмістом наповнювача 170 мас. ч., який має максимальне значення. Однак доцільним є ступінь втрати вологи композиції до 20%, оскільки затрачається менше часу на технологію формування біокомпозитних матеріалів. Ударна в'язкість біокомпозитних зразків $3,4 \text{ кДж/м}^2$, сформованих під вищим тиском (11 МПа) є більшою на 38,8% порівняно із біокомпозитами, сформованими за нижчого тиску 8 МПа ($2,45 \text{ кДж/м}^2$), що пов'язано із вищим ступенем структурування біокомпозиту за рахунок більшого ущільнення матеріалу. Це підтверджується отриманими вищими оптичними густинами на ІЧ-спектрограмах для біокомпозитів, сформованих за вищого тиску пресування.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СТРУКТУРИ БІОКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ КАВОЮ ГУЩЕЮ

4.1 Визначення оптимального вмісту кавової гущі в біокомпозитному матеріалі та ступеня підсушування композиції

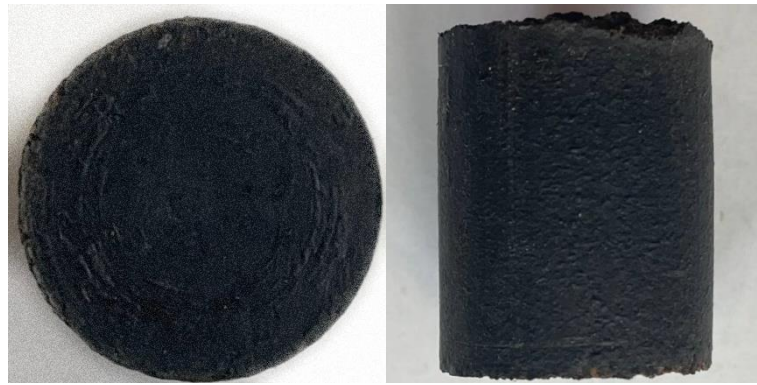
Для наповнення біокомпозитних матеріалів використано кавову гущу з вмістом наповнювача 180-210 мас. ч. В якості матриці використано 43% водний розчин на основі кісткового клею. Дозовану кількість розчину глютину додаємо до попередньо підсушеного наповнювача і змішуємо для отримання однорідної композиції. Ступінь підсушування (втрата маси) композицій становила 5%, 10%, 15%, 20% та 25% за температури 50-60 °С. Дозовану кількість композиції поміщаємо у форму і пресують. Далі проводять термічну обробку зразків, які знаходяться в прес-формі: витримка протягом 2 годин за температури 150 °С (через 1 годину витримки необхідно провести підпресування композиції для забезпечення щільності матеріалу). Охолодження біокомпозитних зразків проводять у прес-формі на спокійному повітрі за кімнатної температури.

Найнижчу міцність на стискання 9,6 МПа (рис. 4.1) мають біокомпозитні зразки, наповнені кавовою гущею в кількості 180 мас. ч., із ступенем підсушування 10%. Це вказує на недостатнє видалення вологи з композиції під час її підсушування, яка перешкоджає повному структуруванню матеріалу. Для біокомпозитів даного складу зафіксовано підвищення міцності на стискання із збільшенням ступеня підсушування композиції від 10% до 25%. Для біокомпозитів із ступенем підсушування композиції 15% міцність на стискання зростає 4,2 рази (40,4 МПа), 20% – 5,2 рази (50,3 МПа), 25% – 6,9 раз (66,8 МПа), що вказує на підвищення структурування біокомпозитних матеріалів за рахунок видалення зайвої вологи, яка потрапляє в матеріал під час його формування.



Рис. 4.1. Міцність на стискання біокомпозитів, наповнених кавовою гущею, залежно від вмісту наповнювача та ступеня підсушування композиції

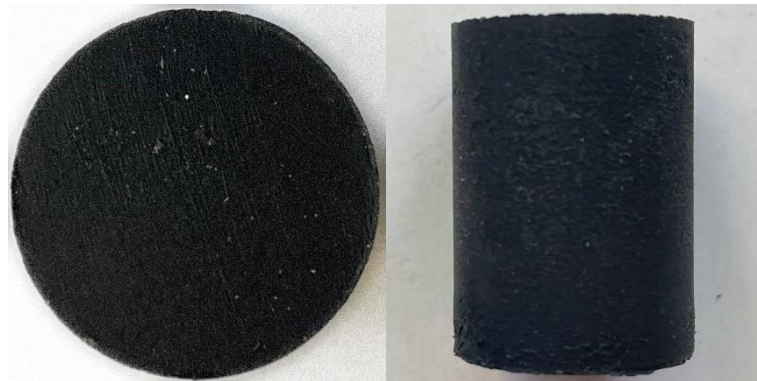
Біокомпозитні зразки із вмістом 180 мас. ч. подрібненої соломи (рис. 4.2) містять велику кількість дрібних пор, які розташовані рівномірно по поверхні. Імовірно дані пори утворюються під час проведення термічної обробки внаслідок видалення надлишку вологи з об'єму матеріалу. Поверхня зразків зі ступенем підсушування композиції 10% та 15% на торцях нерівна, присутній облой, який є крихким (рис. 4.2, а, б). Біокомпозитні зразки із вищим ступенем підсушування композиції містять меншу кількість пор на поверхні (рис. 4.2, в, г). Поверхня торців та бічна поверхня біокомпозитних зразків із ступенем підсушування композиції 20% є рівними (рис. 4.2, в), що вказує на високий ступінь структурування біокомпозиту високою щільністю за рахунок видалення більшої кількості вологи з матеріалу, що підтверджує отримані високі значення міцності (рис. 4.1). Ступінь підсушування композиції 25% є зависоким, оскільки на краях торців зразка присутні нерівні виступи (рис. 4.2, г).



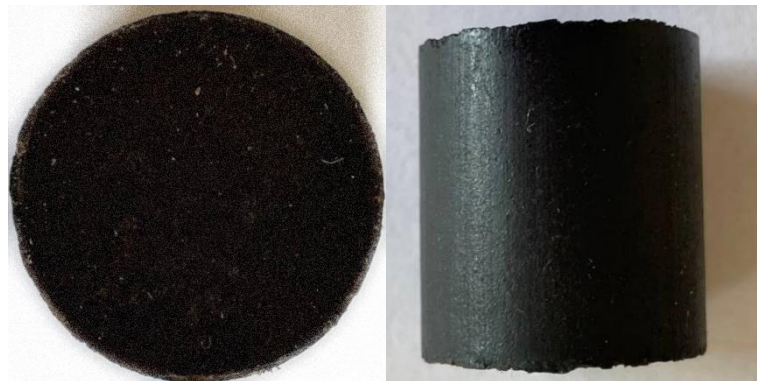
а



б



в



г

Рис. 4.2. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених 180 мас. ч. кавової гущі, зі ступенем підсушування композиції: а – 10%, б – 15%; в – 20%; г – 25%

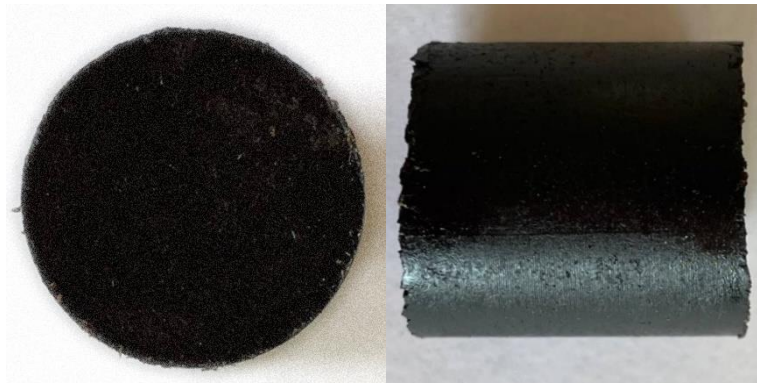
Найнижчу міцність на стискання близько 1 МПа (рис. 4.1) отримано для біокомпозитів, що містять 190 мас. ч. кавової гуші, із ступенем підсушування композиції 5%. В даних зразках залишається значна кількість вологи, яка не дозволяє отримати матеріал із високою міцністю. Краї на торці зразка є крихкими та нерівними (рис. 4.3, а), що підтверджує значення низької міцності на стискання даних біокомпозитів. Із підвищенням ступеня підсушування композиції до 10% міцність на стискання біокомпозитів становить 6,7 МПа. Збільшення ступеня підсушування композиції до 15% та 20% дозволяє підвищити міцність на стискання біокомпозитів в 3,5-11,4 рази, що становить 23,9 МПа та 76,4 МПа відповідно. Підвищення міцності відбувається за рахунок утворення додаткової кількості водневих зв'язків між наповнювачем та полімерним в'язучим в біокомпозитних матеріалах внаслідок видалення зайвої вологи. Поверхня зразків із збільшенням ступеня підсушування композиції від 5% до 20% стає рівнішою та містить меншу кількість пор (рис. 4.3, а-г).



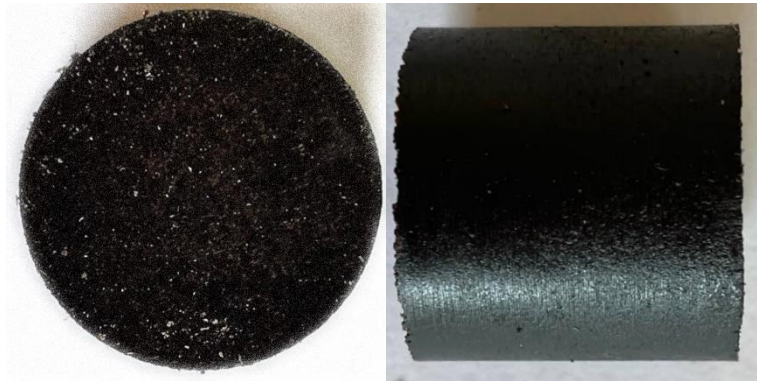
а



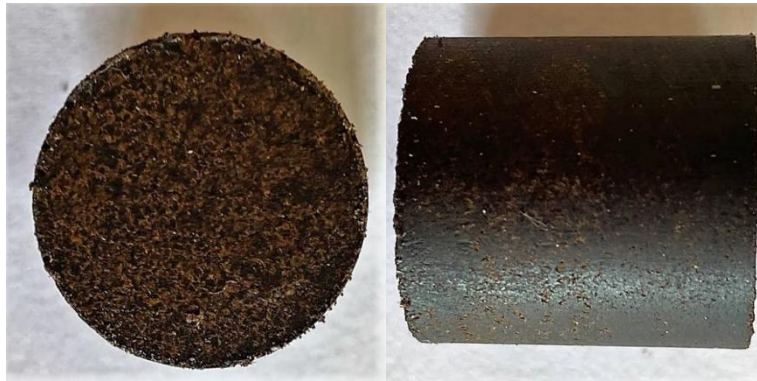
б



В



Г



Д

Рис. 4.3. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених 190 мас. ч. кавової гущі, зі ступенем підсушування композиції: а – 5%, б – 10%; в – 15%, г – 20%; д – 25%

Найбільш рівна поверхня мають біокомпозитні зразки із ступенем підсушування композиції 20% (рис. 4.3, г), який має найвищу міцність на стискання 76,4 МПа серед зразків із вмістом 190 мас. ч. кавової гущі. На бічній поверхні біокомпозитного зразка із ступенем підсушування композиції 25% присутні дрібні пори (рис. 4.3, д). Торцева поверхня є нерівною. Світло-

коричневий колір зразка вказує на недостатній вміст біополімерної матриці, внаслідок чого біокомпозити є крихкими. Міцність на стискання даних біокомпозитів (25,5 МПа) (рис. 4.1) є нижчою в 3 рази порівняно із міцністю на стискання біокомпозиту із ступенем підсушування композиції 20% (76,4 МПа). Тому підсушування композиції до ступеня 25% із високим вмістом наповнювача є недоцільним.

Міцність на стискання біокомпозитів, наповнених 200 мас. ч. кавової гущі, із ступенем підсушування композиції 10% становить 27,1 МПа (рис. 4.4). Зі збільшенням ступеня підсушування композиції від 10% до 20% відбувається підвищення міцності на стискання та її зниження за ступеня підсушування композиції 25% аналогічно до попередніх результатів визначення межі міцності на стискання біокомпозитів, наповнених 190 мас. ч. кавової гущі. Міцність на стискання біокомпозитів із ступенем підсушування 15% є вищою на 15% порівняно із ступенем підсушування 10% і становить 31,8 МПа. Максимальну міцність на стискання 79,6 МПа отримано для біокомпозитів із ступенем підсушування 20%. Збільшення ступеня підсушування високонаповненої композиції є не доцільним, оскільки відбувається зниження в 2 рази міцності на стискання біокомпозитів, що становить 39,8 МПа.

Вищий вміст наповнювача (200 мас. ч.) дозволяє отримати біокомпозитні зразки високої міцності (79,6 МПа), про що свідчать рівні поверхні (рис. 4.4, а-в) та відсутність дефектів структури у вигляді пор (рис. 4.4, б) за умови вищого ступеня підсушування композиції (20%). Ступінь підсушування 25% є занадто великим та не дозволяє отримати біокомпозити високої міцності, про що вказує наявність невеликих мікротріщин по всій поверхні зразка (рис. 4.4, в). Мікротріщини утворюються внаслідок не достатнього вмісту в'язучого в композиції, що ускладнює структурування біокомпозитного матеріалу.

Аналогічно попереднім дослідженням найнижчу міцність на стискання 4,0 МПа мають біокомпозити, наповнені 210 мас. ч. кавової гущі, із низьким ступенем підсушування 10%, про що вказує нерівна бічна поверхня зразка та надлишок в'язучого у вигляді облою на торці зразка (рис. 4.5, а). Зі збільшенням

ступеня підсушування композиції до 15% міцність на стискання біокомпозитів зростає в 9 раз і становить 35,8 МПа. Підвищення ступеня підсушування композиції до 20% дозволяє отримати біокомпозити із міцністю на стискання 39,8 МПа, що є вищою на 12% порівняно із міцністю на стискання біокомпозитних матеріалів, які мають ступінь підсушування композиції 15%. Поверхні біокомпозитних зразків із ступенями підсушування композиції 15% і 20% є рівними (рис. 4.5, б, в), що вказує на високу твердість матеріалу.

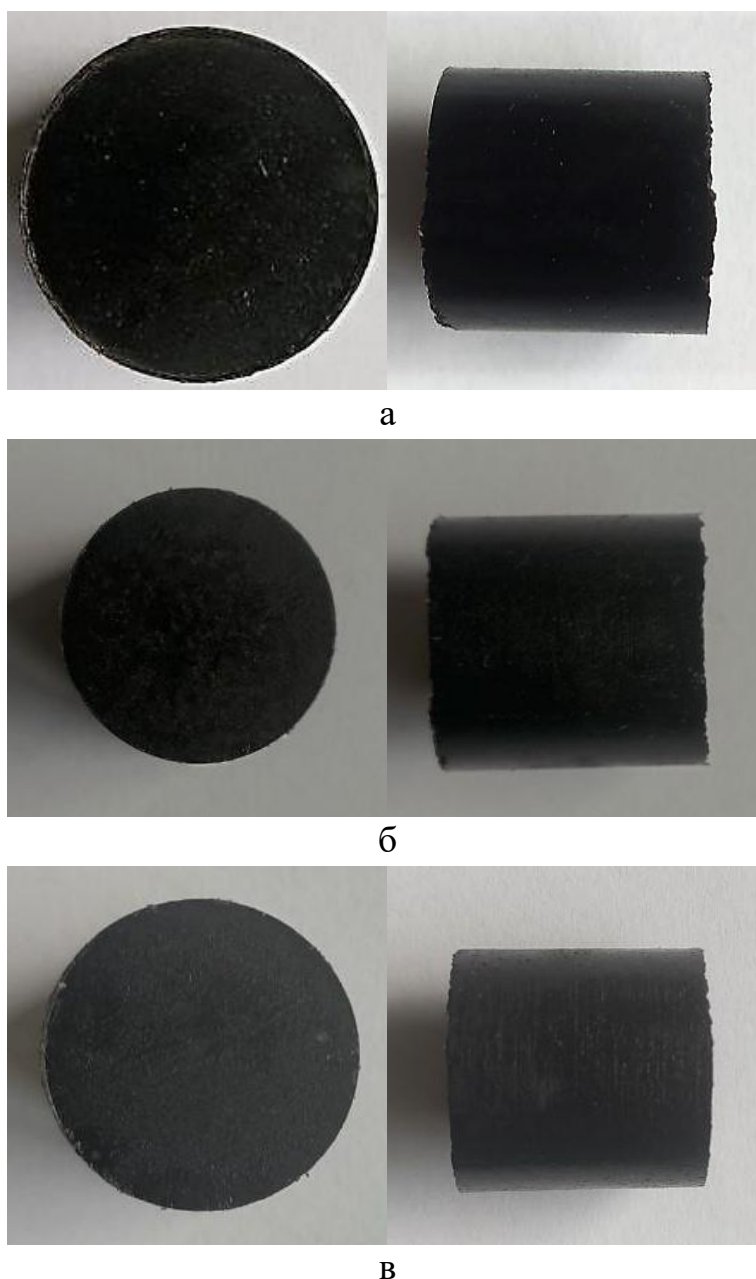
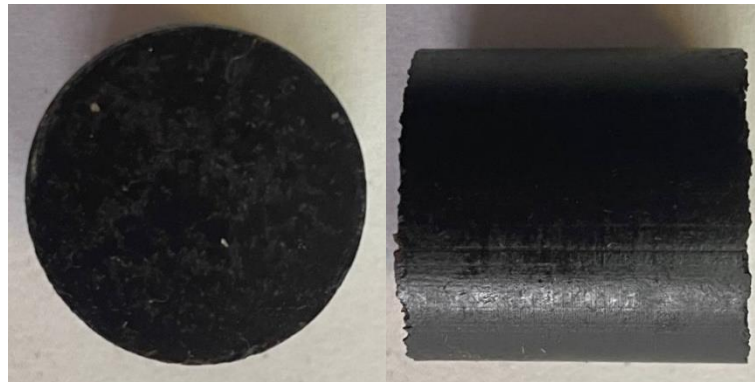


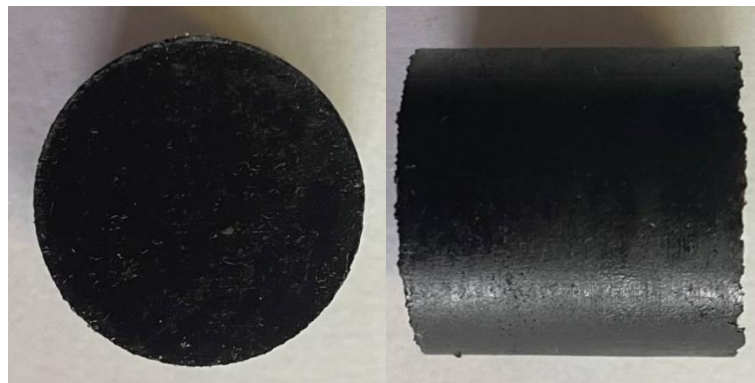
Рис. 4.4. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених 200 мас. ч. кавової гущі, зі ступенем підсушування композиції: а – 10%, б – 15%; в – 20%



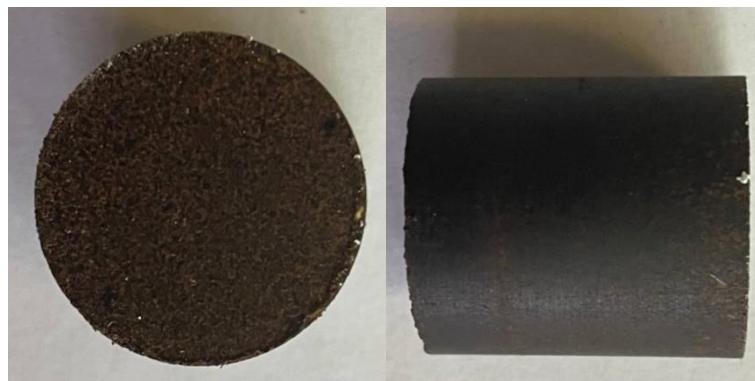
а



б



в



г

Рис. 4.5. Вигляд біокомпозитних зразків, наповнених 210 мас. ч. кавової гущі, зі ступенем підсушування композиції: а – 10%, б – 15%; в – 20%, г – 25%

Ступінь підсушування композиції 25% призводить до значного зниження в 8,3 рази міцності на стискання біокомпозитів, яка становить 4,8 МПа. Ці результати міцності на стискання за даного ступеня підсушування композиції (25%) є значно нижчими (4,5-5,3 кДж/м²) порівняно із міцністю на стискання біокомпозитів, наповнених 190 мас. ч. і 200 мас. ч. Бічна поверхня біокомпозитного зразка є рівною, без макроскопічних дефектів (рис. 4.5, г). На торці зразка зафіксовано рельєф поверхні, утворений частинками кавової гущі, що вказує на недостатню кількість в'язучого для даного вмісту наповнювача в композиції та нижчий ступінь структурування.

4.2. Розробка технології формування біокомпозитів

З метою оптимізації технології формування необхідно було спочатку визначити оптимальний вміст композиції в прес-формі. Розробка процесу формування біокомпозитів передбачає визначення на першому етапі оптимального вмісту композиції в прес-формі. Досліджено, що біокомпозитні матеріали з вмістом кавової гущі 190 мас. ч. на 100 мас. ч. біополімерного в'язучого та щільністю біокомпозиту 1,17 г/см³ мають межу міцності на стискання 68,5 МПа (рис. 4.6). З підвищенням щільності біокомпозиту до 1,38 г/см³ відбувається незначне зниження на 4-5 % межі міцності на стискання (65,3 МПа) порівняно з міцністю біокомпозитів, які мають щільність 1,17 г/см³. Це пов'язано з формуванням напруженого стану системи через низьку рухливість сегментів макромолекул глютинової матриці після видалення вологи та переходу в'язучого у твердий стан. У випадку підвищення щільності біокомпозитного матеріалу до 1,59 г/см³ межа міцності на стискання надалі знижується на 11-12 % порівняно з міцністю біокомпозитів із щільністю 1,17 г/см³. Біокомпозитний матеріал перебуває у стисненому стані, що ускладнює переміщення сегментів макромолекул глютинової матриці та знижує стійкість до впливу статичного навантаження.

Найвище значення межі міцності на стискання (75,8 МПа) отримано для біокомпозитних матеріалів з вмістом 200 мас. ч. кавової гущі та мінімальною щільністю 1,17 г/см³. За даних умов відбулося підвищення характеристики на 9-

10% порівняно з міцністю біокомпозитів з вмістом наповнювача 190 мас. ч. за аналогічної щільністю матеріалу (1,17 г/см³). Підвищення міцності на стискання пов'язано із заміщенням частини біополімерної матриці частинками наповнювача, що вказує на здатність наповнювача утворювати міцні адгезійні зв'язки з глютиновою матрицею та вищим опором частинок до стискання порівняно з біополімерною матрицею [137]. З підвищенням щільності композитів до 1,38 г/см³ міцність на стискання знижується до 65,3 МПа, а у випадку щільності 1,59 г/см³ міцність на стискання становить 60,5 МПа.

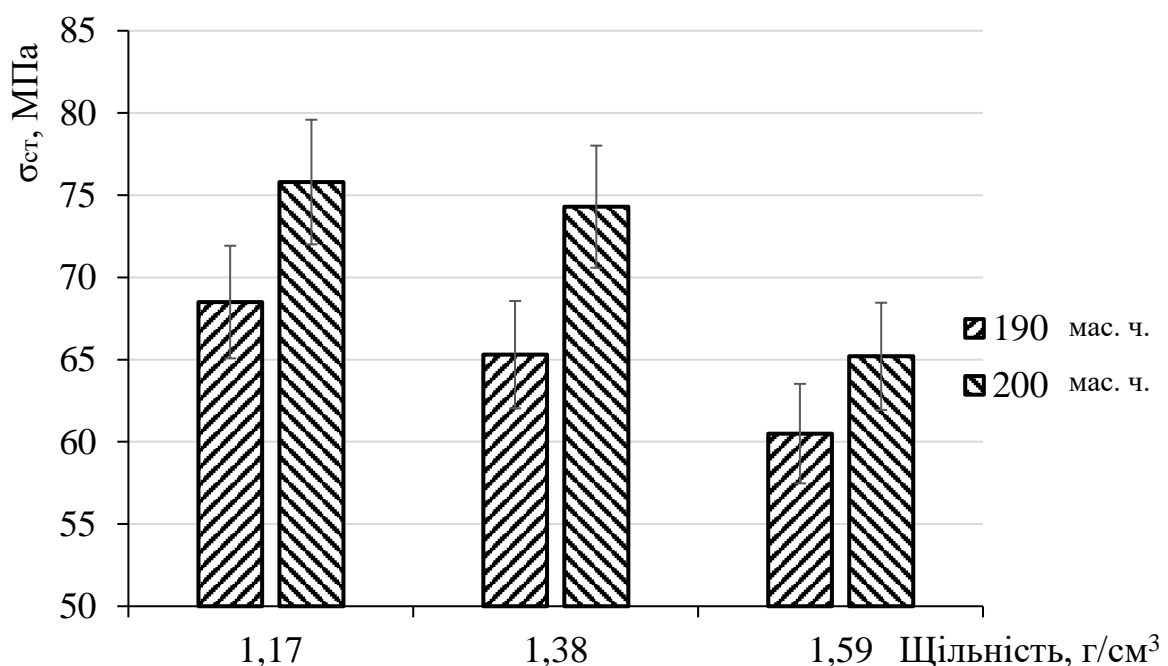
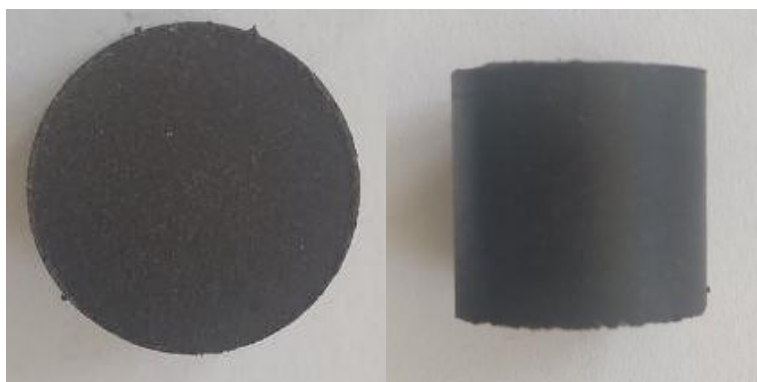


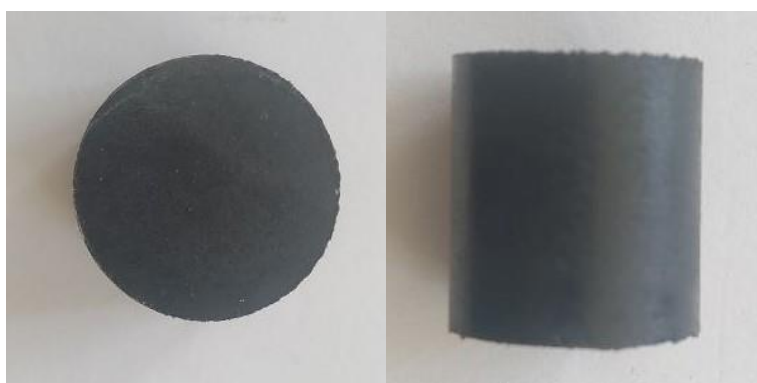
Рис. 4.6. Міцність на стискання біокомпозитних матеріалів залежно від вмісту кавової гущі в біополімерній матриці та щільності біокомпозитів

Встановлено, що міцність на стискання знижується на 13-15 % для біокомпозитів із щільністю 1,38 г/см³ та на 20-22% для біокомпозитів із щільністю 1,59 г/см³ порівняно з міцністю на стискання біокомпозитів, які мають щільність 1,17 г/см³. Значне зниження даної характеристики відбувається через підвищення щільності біокомпозитів до 1,59 г/см³, оскільки відбувається формування напруженого стану. За даних умов міцність на стискання для біокомпозитів з вмістом наповнювача 200 мас. ч. є вищою на 12-13% для біокомпозитів із щільністю 1,38 г/см³ та на 7-8% для біокомпозитів із щільністю

1,59 г/см³ порівняно з міцністю біокомпозитів, які містять 190 мас. ч. наповнювача. Це пов'язано із зменшенням вмісту біополімерної матриці у випадку випробування біокомпозитів з вмістом наповнювача 200 мас. ч. через низьку здатність глютинового полімеру до релаксації залишкових напружень, оскільки відбувається формування стійкої структури глютину з високою жорсткістю ланцюгів макромолекул амінокислот [136]. Необхідно підвищити рухливість сегментів макромолекул глютенної матриці у разі формування біокомпозитних матеріалів високої щільності. Поверхні біокомпозитних матеріалів з вмістом 190 мас. ч. та 200 мас. ч. із щільністю 1,17 г/см³ є рівними, без видимих відкритих пор (рис. 4.7, а, б), що підтверджується значеннями міцності на стискання (рис. 4.6). Це вказує на те, що дана щільність матеріалу дозволяє отримати біокомпозити з достатньою твердістю та міцністю, а тому є оптимальною для формування біокомпозитів із кавовою гущею.



а



б

Рис. 4.7. Загальний вигляд зразків з вмістом 190 мас. ч. (а) та 200 мас. ч. (б) кавової гущі із щільністю 1,17 г/см³

В процесі розробки технологічного процесу формування біокомпозитних матеріалів з щільністю $1,17 \text{ кг/м}^3$ досліджено вплив тривалості дії теплового поля на міцність на стискання, в результаті чого визначено режими термічної обробки пресованих біокомпозитів з різною витримкою на першому та другому етапі (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Режими термічної обробки пресованих біокомпозитних зразків

Вміст кавової гущі, мас. ч.	Режим термічної обробки пресованих біокомпозитів			
	1	2	3	4
190	1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$	1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 30 хв $150 \text{ }^\circ\text{C}$	30 хв $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$	30 хв $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 30 хв $150 \text{ }^\circ\text{C}$
200				

Найвищу міцність на стискання ($73,2 \text{ МПа}$) серед біокомпозитних матеріалів зі щільністю 35 кг/м^3 та вмістом наповнювача 190 мас.ч. мають матеріали, які сформовані за основним режимом термічної обробки (1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$, режим №1 табл. 4.1) (рис. 4.8). У випадку скорочення тривалості витримки на другому етапі термічної обробки до 30 хв (1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 30 хв $150 \text{ }^\circ\text{C}$, режим №2 табл. 4.1) відбувається зниження характеристики на 19-20 % порівняно з міцністю біокомпозитів, які сформовано за основним режимом обробки. Це пов'язано з недостатнім тепловим впливом на процеси утворення нових фізичних та хімічних зв'язків між активними групами компонентів в результаті ущільнення компонентів після застосування операції стискання.

Скорочення тривалості витримки на першому етапі термічної обробки до 30 хв з наступною витримкою 1 год на другому етапі (30 хв $150 \text{ }^\circ\text{C}$ + пресування + 1 год $150 \text{ }^\circ\text{C}$, режим №3 табл. 4.1) призводить до зниження на 28-30 % міцності на стискання ($52,5 \text{ МПа}$) порівняно з міцністю біокомпозитів, які сформовано за основним режимом обробки. Це вказує на домінуючий вплив теплової енергії на процеси структурування біокомпозитних матеріалів порівняно з нагріванням композиції на другому етапі, що пов'язано з переходом глютинового в'язучого в рідкотекучий стан, перерозподілом його в об'ємі біокомпозитного матеріалу,

змочуванням поверхні частинок кавової гуші з наступним проникненням в'язучого в пористу структуру органічного наповнювача. У випадку скорочення тривалості витримки у 2 рази (30 хв) композиція отримує меншу кількість теплової енергії, що ускладнює рівномірний розподіл глютинового в'язучого та сповільнює процес формування структури.

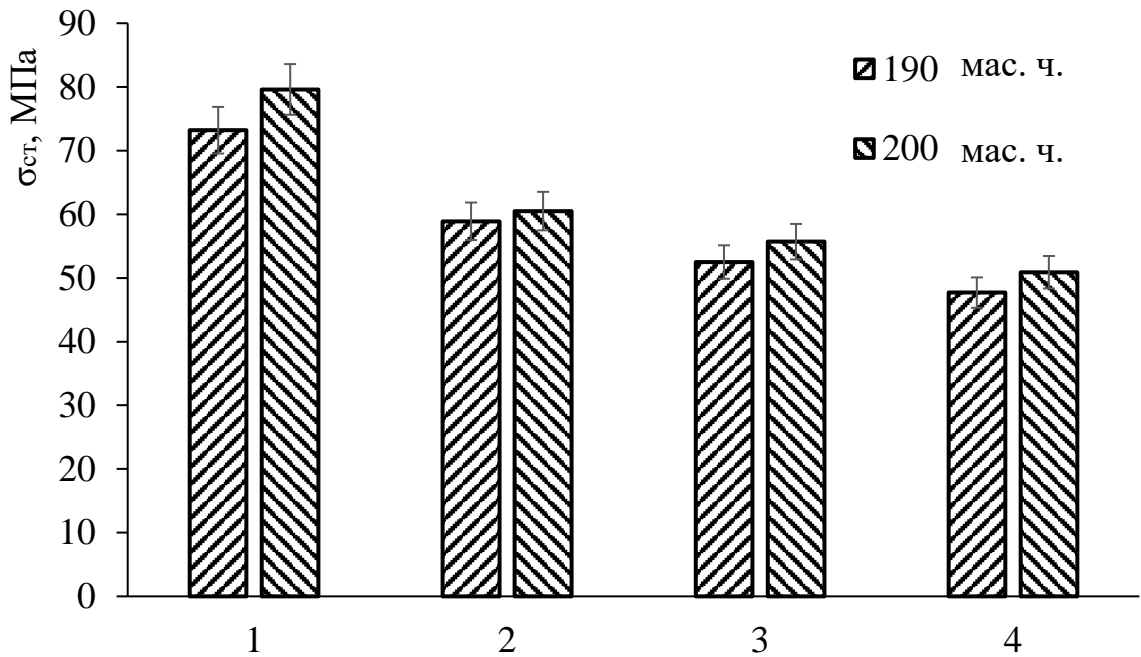


Рис. 4.8. Міцність на стискання біокомпозитних матеріалів залежно від режиму термічної обробки (табл. 4.1)

Скорочення витримки на двох етапах термічної обробки до 30 хв (30 хв 150 °С + пресування + 30 хв 150 °С, режим № 4 табл. 4.1) призводить до формування біокомпозитного матеріалу з найнижчими значеннями міцності на стискання (47,7 МПа), оскільки композиція отримує недостатню кількість теплової енергії, яка необхідна для процесів перерозподілу глютинового в'язучого та утворення фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Експериментально встановлено, що найвищу міцність на стискання 79,6 МПа мають біокомпозити зі щільністю 1,17 г/см³, що містять 200 мас. ч.

наповнювача та сформовані за основним режимом термічної обробки (1 год 150 °С + пресування + 1 год 150 °С, режим № 1 табл. 4.1). За умови скорочення тривалості витримки на другому етапі термічної обробки (1 год 150 °С + пресування + 30 хв 150 °С, режим № 2 табл. 4.1) відбувається зниження на 24-25 % міцності на стискання біокомпозитів з вмістом кавової гущі 200 мас. ч. порівняно з витримкою 1 год під час термічної обробки за основним режимом. Зниження характеристики пов'язано з недостатньою тривалістю витримки у тепловому полі, яка необхідна для формування структури біокомпозитного матеріалу після додаткового стискання композиції. Це призводить до нерівномірного розподілу глютинового в'язучого в композиції з більшим вмістом частинок наповнювача порівняно з ступенем наповнення 190 мас. ч. В такому випадку значення межі міцності на стискання біокомпозитів з вмістом 200 мас. ч. відрізняється лише на 2 % порівняно з міцністю біокомпозитів, які містять 190 мас. ч. наповнювача. Аналогічна різниця в значеннях міцності біокомпозитів з різним вмістом наповнювача (190 мас. ч. та 200 мас. ч.), які сформовані за основним режимом обробки, становить 8-9 %, що вказує на домінуючий вплив теплової енергії на першому етапі обробки порівняно із збільшенням на 10 мас. ч. кількості наповнювача в системі.

Зменшення міцності на стискання на 30 % та на 36 % відбувається у випадку зниження тривалості витримки на першому етапі термічної обробки (30 хв 150 °С + пресування + 1 год 150 °С, режим № 3 табл. 4.1) та на двох етапах обробки (30 хв 150 °С + пресування + 30 хв 150 °С, режим № 4 табл. 4.1) відповідно. Дані результати добре корелюють із значеннями міцності на стискання біокомпозитних матеріалів з вмістом наповнювача 190 мас. ч., що пояснюється недостатньою кількістю теплової енергії для формування глютинових біокомпозитів.

Наступним етапом оптимізації технології формування біокомпозитів було встановити оптимальну концентрацію розчину глютину, що дозволить сформувати біокомпозитні матеріали з високими механічними характеристиками.

Сформовано біокомпозитні зразки з різною концентрацією кісткового клею: 50%, 43%, 38%. Вміст кавової гущі вибрано 200 мас. ч., оскільки за даного вмісту наповнювача отримано біокомпозитні матеріали з найвищими значеннями міцності на стискання. Щільність біокомпозитних матеріалів становила 1,17 г/см³ та 1,38 г/см³. Встановлено, що із зниженням концентрації кісткового клею в водному розчині матриці відбувається зниження міцності на стискання розроблених біокомпозитів (рис. 4.9).

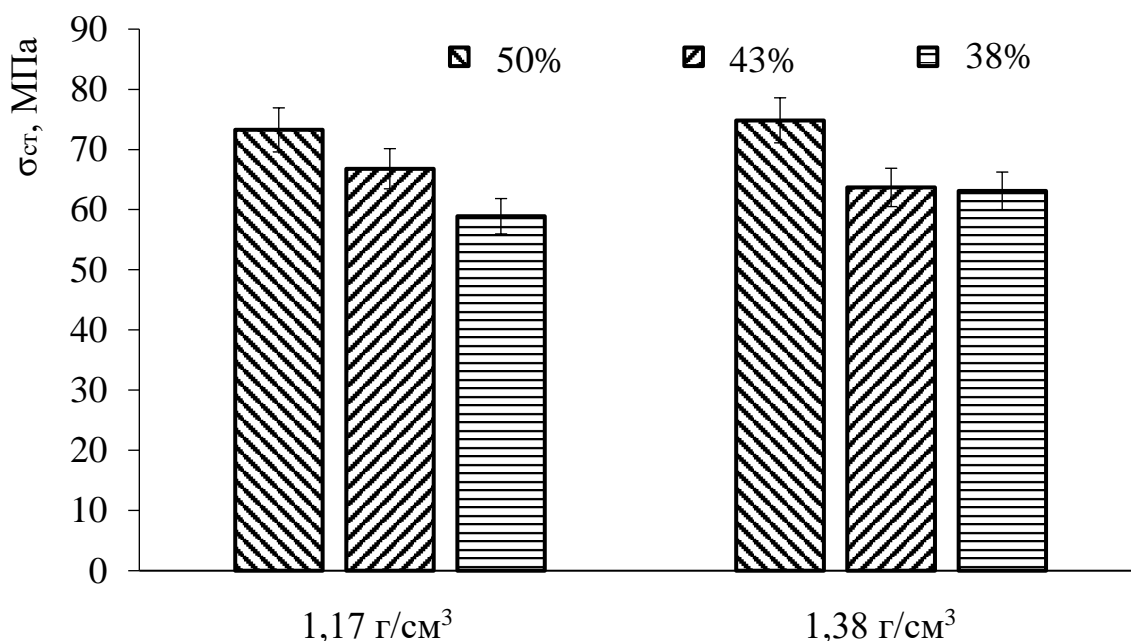


Рис. 4.9. Міцність на стискання біокомпозитів залежно від концентрації біополімерної матриці та вмісту композиції в прес-формі

Найвищу міцність на стискання 73,2 МПа серед біокомпозитів зі щільністю композиції в прес-формі 1,17 г/см³ отримано для матеріалів на основі розчину глютину з концентрацією 50%. Із зменшенням концентрації глютину до 43% відбувається зниження на 9% міцності на стискання біокомпозитів, що становить 66,9 МПа. Зниження концентрації глютину до 43% призводить до додаткового зниження міцності на стискання біокомпозитів (58,9 МПа) на 24% та 14% порівняно із біокомпозитами на основі розчину глютину з концентрацією 50% і

43% відповідно. Зниження міцності на стискання біокомпозитів пов'язане із зменшенням кількісного вмісту кісткового клею та збільшенням кількісного вмісту води, надлишок якої в матеріалі є шкідливим, оскільки перешкоджає структуруванню матеріалу.

Серед розроблених біокомпозитів із щільністю $1,38 \text{ г/см}^3$ найвищу міцність на стискання $74,8 \text{ МПа}$ мають біокомпозитні матеріали також із концентрацією розчину глютину 50% . Із зменшенням концентрації розчину глютину до 43% відбувається зниження на 17% міцності на стискання біокомпозитів, що становить $63,7 \text{ МПа}$. Подальше зменшення концентрації розчину глютину до 38% призводить до додаткового зниження міцності на стискання ($63,1 \text{ МПа}$) біокомпозитів на 19% та 1% порівняно із біокомпозитами на основі розчину глютину з концентрацією 50% і 43% відповідно. Вищу на 2% міцність на стискання $74,8 \text{ МПа}$ мають біокомпозити, наповнені 200 мас. ч. кавовою гущею з концентрацією розчину глютину 50% та щільністю композиції та $1,38 \text{ г/см}^3$ порівняно із біокомпозитами з аналогічною концентрацією розчину глютину та щільністю композиції $1,17 \text{ г/см}^3$.

З метою оптимізації термічної обробки запропоновано знизити температуру до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ та $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що зі зменшенням концентрації глютину від 50% до 38% відбувається підвищення міцності на стискання біокомпозитів. Найнижчі значення міцності на стискання $5,4 \text{ МПа}$ та $9,6 \text{ МПа}$ (рис. 4.10) отримано для біокомпозитів з концентрацією розчину глютину 50% , для яких проведено термічну обробку за температур $100 \text{ }^\circ\text{C}$ та $120 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Вищі в $2,2$ рази значення міцності на стискання $11,9 \text{ МПа}$ та $20,7 \text{ МПа}$ зафіксовано для біокомпозитів з концентрацією глютину 43% , для яких проведено термічну обробку за температур $100 \text{ }^\circ\text{C}$ та $120 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Найвищі (вищі від попередніх в $3,6$ та $2,3$ рази відповідно) значення міцності на стискання $42,9 \text{ МПа}$ та $47,8 \text{ МПа}$ отримано для біокомпозитів з концентрацією глютину 38% , які піддавались термічній обробці за температур $100 \text{ }^\circ\text{C}$ та $120 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Однак дані значення міцності на стискання є нижчими в $1,6$ - $1,7$ раз порівняно із максимальним значенням міцності на стискання ($74,8 \text{ МПа}$)

біокомпозитів із концентрацією глютину 50% та щільністю композиції 1,38 г/м³, які піддавались термічній обробці за температури 150 °С з витримкою протягом 2 годин. Тому зниження температури термічної обробки до 100 °С та 120 °С є не доцільним, оскільки за вищої температури 150 °С формується більша кількість фізичних та хімічних зв'язків між біополімерною матрицею та наповнювачем, що вказує на вищий ступінь структурування біокомпозитних матеріалів.

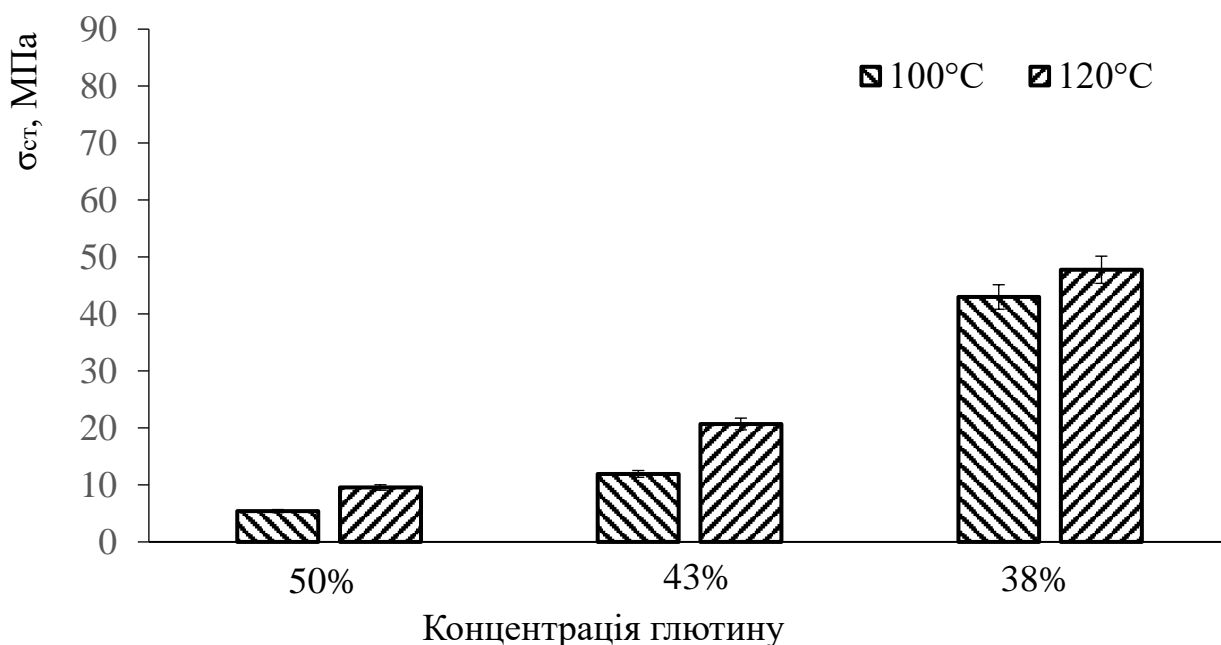
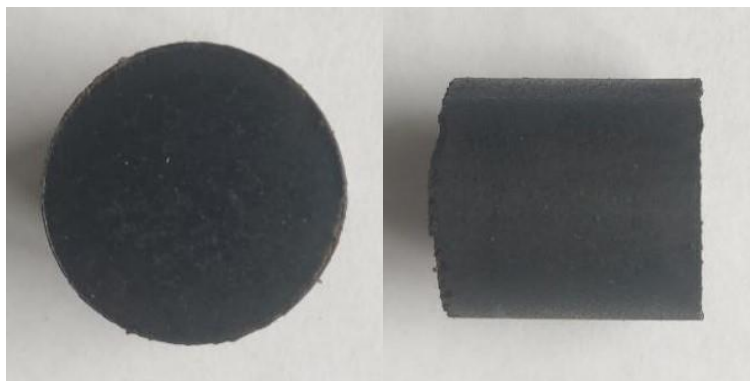


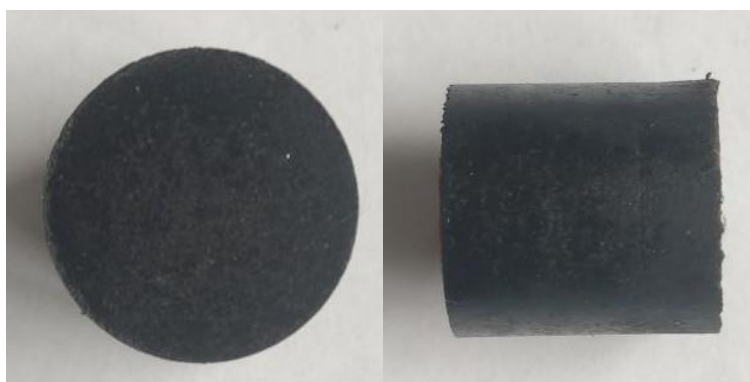
Рис. 4.10. Міцність на стискання біокомпозитів залежно від концентрації біополімерної матриці та температури основної термічної обробки

На бічних поверхнях біокомпозитів (рис. 4.11, а, б, г, д) присутні структурні дефекти у вигляді невеликих тріщин, які утворюються внаслідок пружної післядії після видалення зразків з прес-форм. Наявність тріщин полегшує руйнування матеріалів та пояснює отримані низькі значення міцності на стискання біокомпозитів із концентрацією глютину 50% та 43%, які піддавали термічній обробці за температур 120 °С та 150 °С з витримкою протягом 2 годин. На поверхнях біокомпозитів з концентрацією 38% візуально тріщини не виявлено (рис. 4.12, в, е), що пояснює отримані вищі значення їх міцності на стискання порівняно із зразками з концентрацією глютину 50% та 43%. Вищі

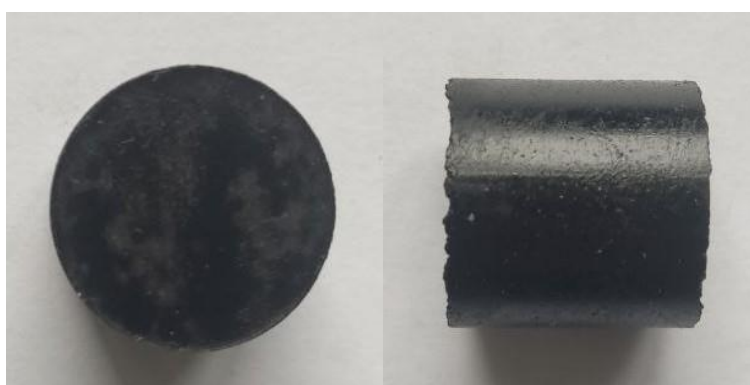
значення міцності на стискання біокомпозитів з нижчою концентрацією глютину 38% можна пояснити кращою взаємодією компонентів між собою під час їх змішування внаслідок меншої в'язкості біополімерного в'язучого, що дозволило утворитись більшій кількості зв'язків та уникнути утворення тріщин внаслідок пружної післядії матеріалу.



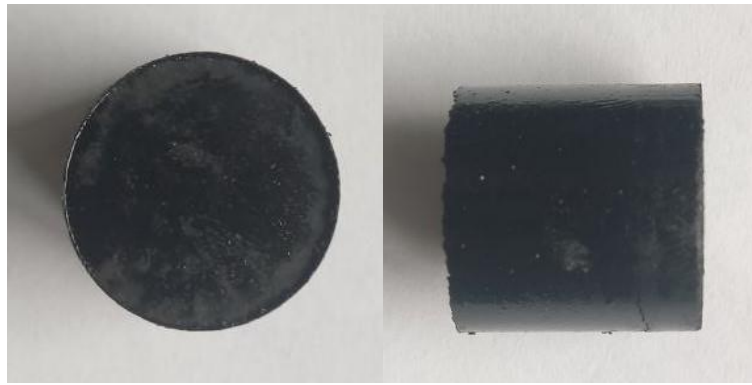
а



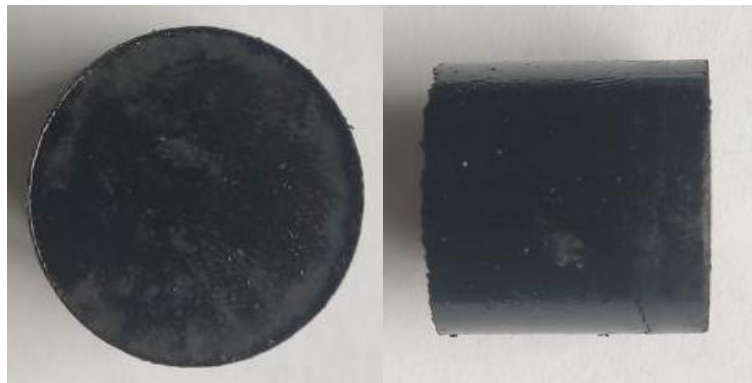
б



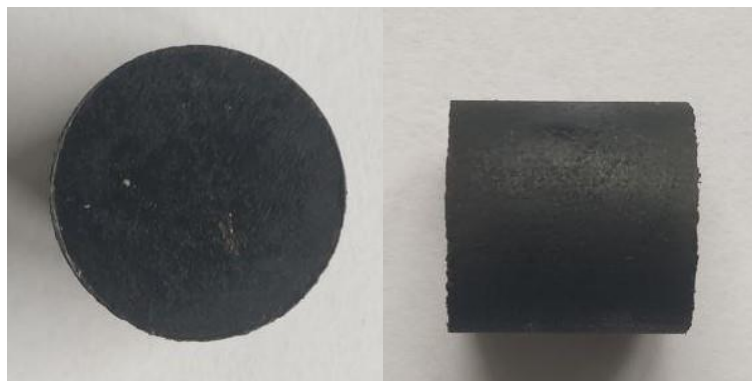
в



Г



Д



е

Рис. 4.11. Загальний вигляд біокомпозитних зразків з щільністю композиції $1,17 \text{ г/м}^3$ (а-в) та $1,38 \text{ г/м}^3$ (г-е) та різною концентрацією глютину: а, г – 50%; б, д – 43%; в, е – 38%

Наступним етапом було визначення доцільності проведення додаткової термічної обробки. Для досліджень сформовано біокомпозитні матеріали з щільністю композиції $1,38 \text{ г/м}^3$ та концентрацією розчину глютину 38%. Вміст кавової гущі становив 190 мас. ч. та 200 мас. ч. Для біокомпозитів проведено

основну термічну обробку за температури 150 °С з витримкою протягом 2 годин. Охолодження зразків проводили в прес-формі на спокійному повітрі за кімнатної температури. Далі для зразків проведено додаткову термічну обробку за температури 50 °С.

Встановлено, що міцність на стискання біокомпозитів з вмістом кавової гущі в кількості 190 мас. ч. та 200 мас. ч. становить 23,9 МПа та 62,1 МПа (рис. 4.12) відповідно. Із збільшенням витримки зразків від 1 години до 2 годин міцність на стискання біокомпозитів підвищується на 1,5-21% що становить 30,3 МПа та 63,0 МПа за вмісту наповнювача 190 мас. ч. та 200 мас. ч. відповідно. Наступне збільшення витримки біокомпозитів до 3 годин додатково підвищує їх міцність на стискання на 9-24%, що становить 40,6 МПа (190 мас. ч.) і 70,1 МПа (200 мас. ч.).

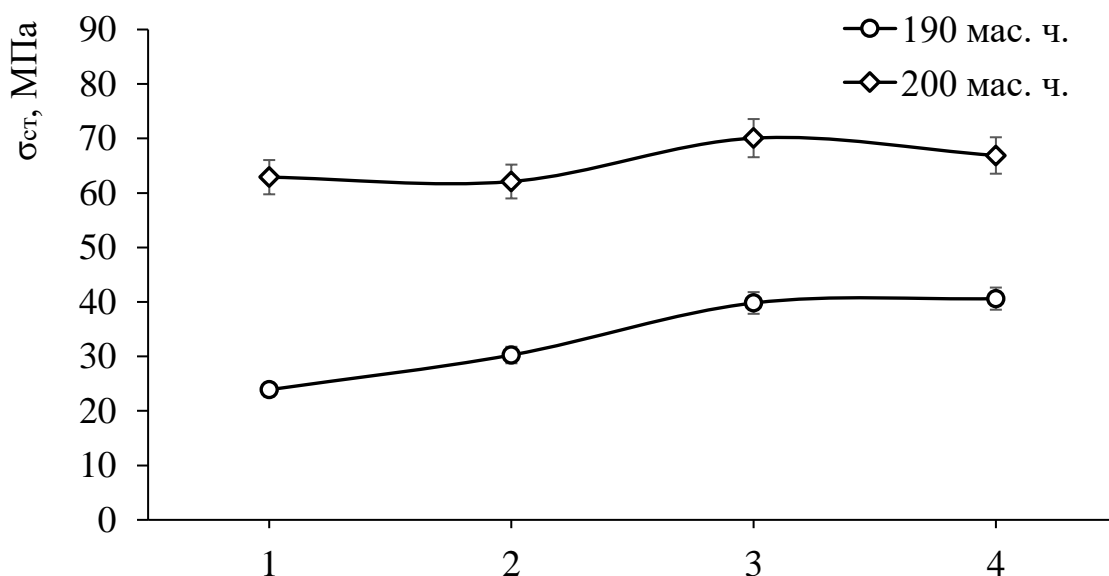


Рис. 4.12. Вплив додаткової термічної обробки за температури 50 °С на міцність на стискання біокомпозитів

Підвищення міцності біокомпозитів можна пояснити вищим структуруванням біокомпозитних матеріалів внаслідок додаткового видалення надлишку вологи. Витримка в тепловому полі протягом 4 годин призводить до

незначного зниження на 1-5% міцності на стискання біокомпозитів (39,8 МПа і 66,9 МПа відповідно), тому є не доцільною. Зниження міцності на стискання біокомпозитів можна пояснити занадто високим видаленням вологи з матеріали, в результаті чого зменшується утворення фізичних та хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу. На поверхні біокомпозитів не виявлено видимих дефектів структури у вигляді пор чи тріщин (рис. 4.13). Поверхні є рівними, без вираженого рельєфу.

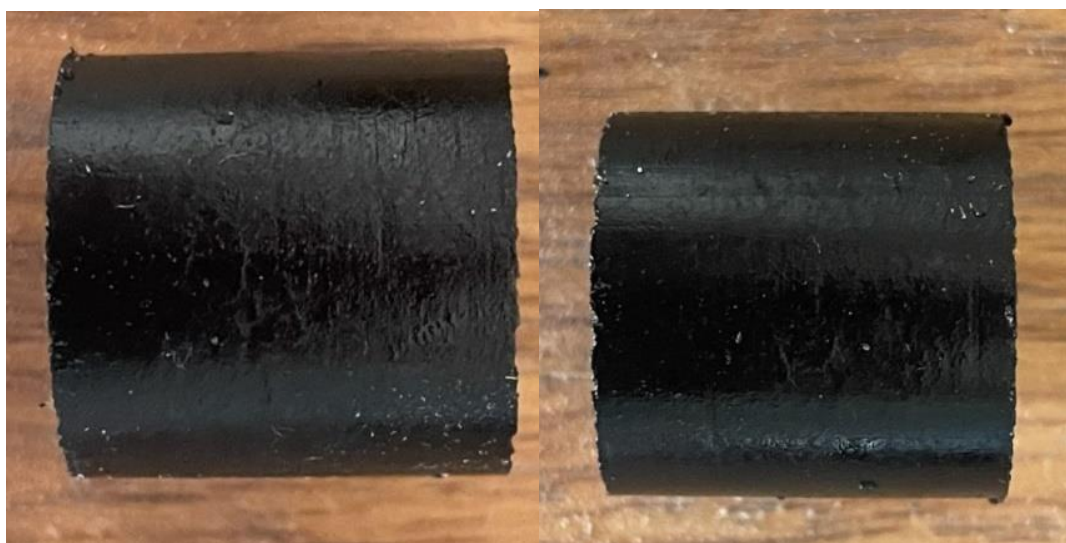


Рис. 4.13. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, для яких проведено додаткову термічну обробку

4.3 Дослідження стійкості до впливу ударних навантажень та аналіз структури біокомпозитів, наповнених кавовою гушею

Визначення ударної в'язкості проводили на біокомпозитних зразках з вмістом наповнювача 190 мас. ч. та 200 мас. ч., які отримано з використанням операції пресування на початковому етапі формування композиції з наступною термічною обробкою за основним режимом (1 год 150 °С + пресування + 1 год 150 °С).

Найвище значення ударної в'язкості (3,55 кДж/м²) мають біокомпозитні матеріали (рис. 4.14) з вмістом наповнювача 190 мас. ч., які сформовані під дією

питомого навантаженням 8 МПа. Формування біокомпозитних матеріалів під дією питомого навантаженням 11 МПа призводить до зниження на 9-10 % ударної в'язкості порівняно з формуванням під дією питомого навантаженням 8 МПа. Це пов'язано з деформацією частинок наповнювача, які мають низькі механічні характеристики, в результаті чого відбувається їх швидке руйнування під час переміщення тріщини.

Ударна в'язкість біокомпозитних матеріалів з вмістом наповнювача 200 мас. ч. під дією питомого навантаженням 8 МПа становить 3,33 кДж/м². Із збільшенням питомого навантаження стискання композиції до 11 МПа зафіксовано зниження на 6,5% ударної в'язкості біокомпозитів (3,06 кДж/м²) порівняно з ударною в'язкістю біокомпозитів, які сформовані під дією питомого навантаження 8 МПа. Формування біокомпозитних матеріалів з використанням більшого питомого навантаження (11 МПа) забезпечує вищу щільність матеріалу, однак в даному випадку зростає ступінь деформації частинок, які мають меншу стійкість до впливу динамічних навантажень.

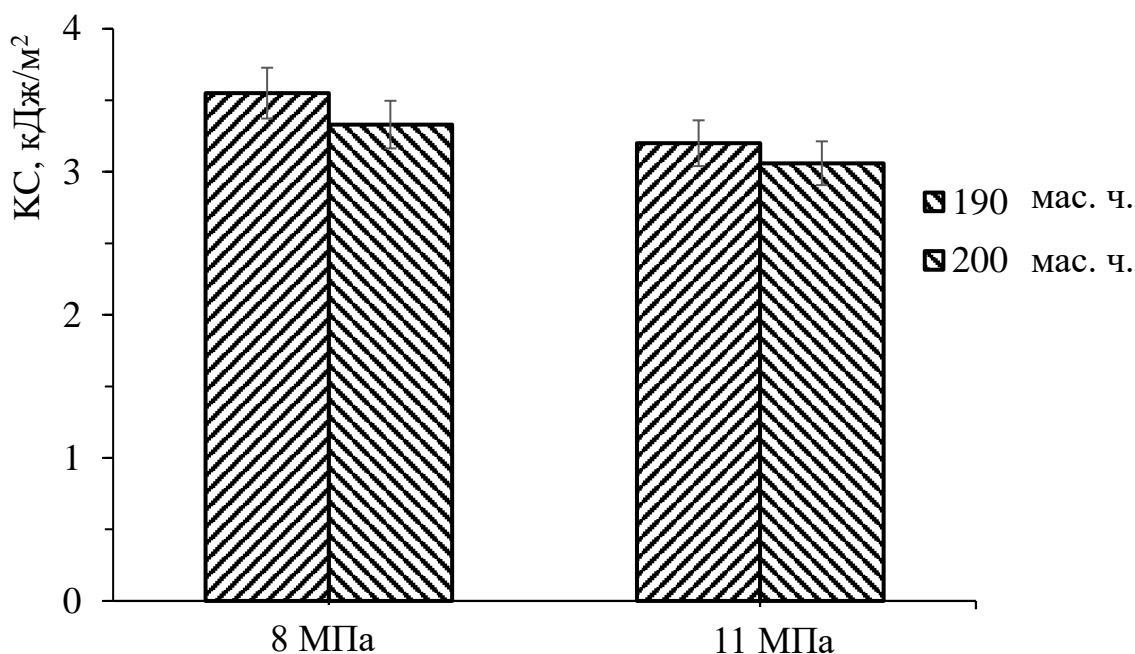


Рис. 4.14. Ударна в'язкість біокомпозитних матеріалів залежно від питомого навантаження стискання, яке прикладали під час формування зразків

Нижчі значення ударної в'язкості біокомпозитних матеріалів з вищим вмістом наповнювача (200 мас. ч.) пояснюються наявністю більшої кількості деформованих частинок кавової гущі, які не здатні чинити опір переміщенню тріщини. Отже, підвищення тиску формування композиції дозволяє отримати біокомпозити з вищою міцністю з одночасним зниженням їх ударної в'язкості.

Напрямок поширення тріщини біокомпозитних зразків, які сформовані під дією питомого навантаження 8 МПа, має відхилення у $9-11^\circ$ (рис. 4.15, а) від напрямку вектору дії динамічного навантаження. У випадку руйнування біокомпозитних зразків, які сформовані під дією питомого навантаження 11 МПа, відхилення становить $1-2^\circ$ (рис. 4.15, б). Це вказує на низький опір до впливу динамічних навантажень біокомпозитного матеріалу, який сформований під дією питомого навантаження 11 МПа, оскільки поширення тріщини відбувається з низькими затратами енергії на подолання перешкод у вигляді деформованих частинок кавової гущі [136].



а

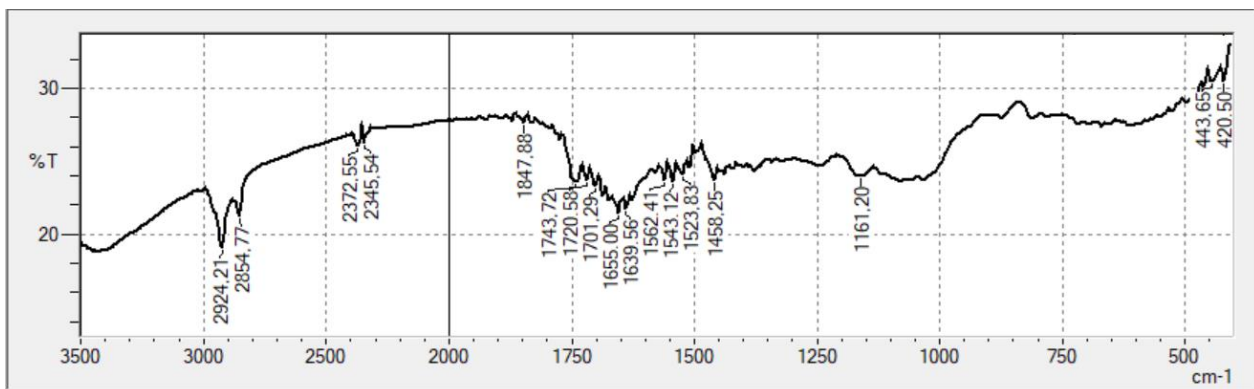


б

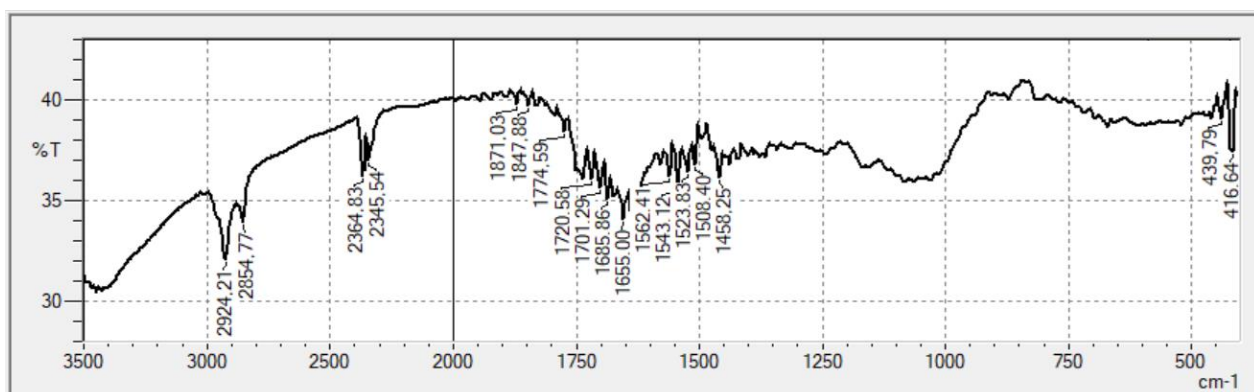
Рис. 4.15. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, які сформовані під тиском 8 МПа (а) та 11 МПа (б), з вмістом наповнювача 190 мас. ч. після випробування на ударну в'язкість

Для біокомпозитного матеріалу з вмістом кавової гущі, сформованого під тиском 8 МПа та 11 МПа, на ІЧ-спектрограмах (рис. 4.16) зафіксовано складний

набір смуг поглинання за частот 1400-1800 cm^{-1} . Для біокомпозитного матеріалу, сформованого за тиску пресування 8 МПа, на ІЧ-спектрограмі (рис. 4.16, а) виявлено характеристичні смуги поглинання за частот 1458,25 cm^{-1} з оптичною густиною $D=0,625$ та площею піка $S = 23,22\%$, 1523,83 cm^{-1} з оптичною густиною $D = 0,618$ та площею піка $S = 17,46\%$, 1543,12 cm^{-1} з оптичною густиною $D = 0,627$ та площею піка $S = 11,69\%$, що відповідають асиметричним деформаційним $-\text{CH}_3$ та деформаційним $-\text{N}-\text{H}$ коливанням. Смуги поглинання за частот 1639,56 cm^{-1} ($D = 0,662$, $S = 9,01\%$) та 1655,00 cm^{-1} ($D = 0,669$, $S = 18,02\%$) вказують на наявність валентних $-\text{C}=\text{O}-$ та $-\text{C}=\text{C}-$ коливань



а



б

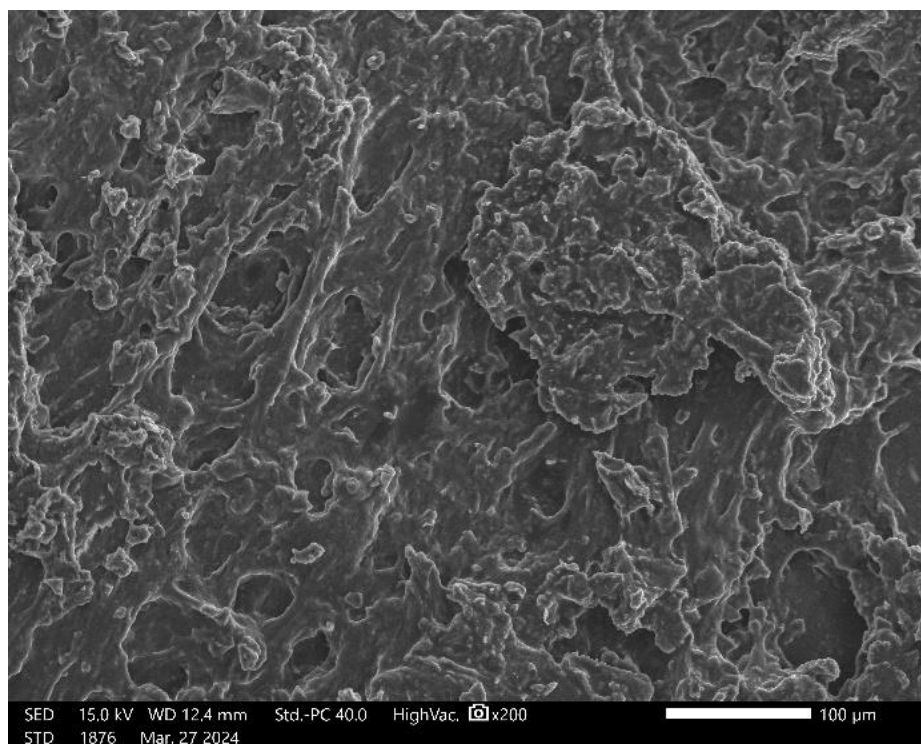
Рис. 4.16. ІЧ-спектрограми біокомпозитів, які сформовані під тиском пресування 8 МПа (а) та 11 МПа (б)

Зафіксовані смуги поглинання за частот 2345,54 cm^{-1} ($D = 0,580$, $S = 25,37\%$) та 2372,55 cm^{-1} ($D = 0,584$, $S = 31,17\%$) інформують про присутність в

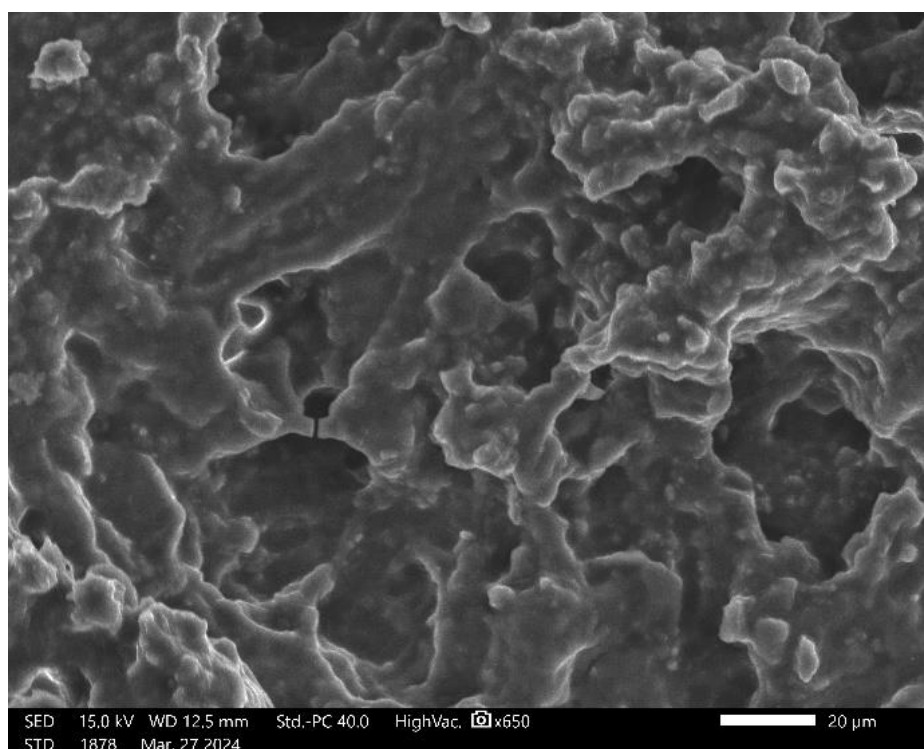
біокомпозитному матеріалі валентних коливань –P–H груп. Виявлено смугу пропускання за частоти $2924,21 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D=0,719$ та площею піка $S = 87,89\%$, яка відповідає асиметричним валентним коливанням CH_3 -груп. Виявлені характеристичні смуги поглинання, що відповідають певним функціональним групам, вказують на достатній ступінь структурування біокомпозитного матеріалу, сформованого за тиску пресування $8,0 \text{ МПа}$.

Для біокомпозитного матеріалу, сформованого під тиском 11 МПа (рис. 4.16, б), зафіксовано характеристичні смуги поглинання за аналогічних частот: $1458,25 \text{ см}^{-1}$ ($D=0,442$, $S = 9,74\%$), $1523,83 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,438$, $S = 12,13\%$), $1543,12 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,447$, $S = 12,16\%$), $1655,00 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,468$, $S = 15,08\%$). Дані смуги поглинання характеризуються значно меншими значеннями оптичних густин та меншими площами піків, що вказує на нижчий ступінь структурування біокомпозитних матеріалів за вищого тиску формування (11 МПа). Смуга поглинання за частоти $2364,83 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,441$, $S = 21,10\%$) є зміщеною в область нижчих хвильових чисел, що вказує на інтенсифікацію процесу структурування біокомпозиту, сформованого за вищого тиску пресування. Зафіксована смуга поглинання за вищої частоти $2924,21 \text{ см}^{-1}$ також характеризується нижчими значеннями оптичної густини ($D=0,494$) та площі піка ($S = 73,82\%$).

Мікроструктура біокомпозитного матеріалу на основі розчину глютину 43% з вмістом 200 мас. ч. кавової гущі зі ступенем підсушування композиції 20% та щільністю композиції $1,38 \text{ г/см}^3$ має виражений рельєф (рис. 4.17, а). Мікроструктура біокомпозитного матеріалу є однорідною, що вказує на високу міцність та твердість матеріалу. Частинки кавової гущі обгорнуті біополімерною матрицею (рис. 4.17, б), що свідчить про високий ступінь структурування біокомпозиту. По всьому об'єму матеріалу спостерігається відкрита пористість.



а, ×200



б, ×650

Рис. 4.17. Мікроструктура біокомпозитного матеріалу, наповненого кавовою гущею в кількості 200 мас. ч. зі ступенем підсушування композиції 20%

4.4. Оптимізація складу та режиму формування біокомпозитів

Визначення оптимального вмісту дискретних волокон кропиви та режиму процесу структурування біокомпозитних матеріалів проведено за допомогою методу багатофакторного планування експерименту. Даний метод дозволяє отримати однорідну та адекватну математичну модель, яка описує ударну в'язкість розробленого біокомпозитного матеріалу.

Мінімальну і достатню кількість умов дослідів під час проведення багатофакторного експерименту визначено за формулою:

$$N = 2^k, \quad (4.1)$$

де k – кількість факторів.

Факторами, які визначають властивості біокомпозитних систем, вибрано Ступінь підсушування композиції (%), вміст дискретних волокон кропиви (мас. ч.), температура термічної обробки (°C) та тиск пресування (МПа). Визначено, що мінімальне число дослідів, яке потрібне і достатнє для побудови математичної моделі у вигляді рівняння регресії становить $N=16$.

Аналіз експериментальних результатів попередніх монофакторних досліджень дозволив встановити, що областю визначення факторів є ступінь підсушування композиції 20%, вміст дискретних волокон кропиви 170 мас. ч., температура термічної обробки 140 °C, тиск пресування 11 МПа. За таких значень зафіксовано максимальні значення ударної в'язкості та міцності на стискання біокомпозитних матеріалів. За основний рівень факторів прийнято значення факторів, які знаходяться в центрі області визначення функції. Значення факторів на інших рівнях (нижній і верхній), а також інтервали варіювання факторів приведені у табл. 4.2.

За параметр оптимізації (y) вибрано ударну в'язкість (КС, кДж/м²), оскільки дана характеристика визначає стійкість біокомпозитного матеріалу наповненого дискретними волокнами до впливу динамічних навантажень.

Таблиця 4.2. Рівні і інтервали варіювання факторів

Фактори	Нижній рівень	Основний рівень	Верхній рівень	Інтервал варіювання
Ступінь підсушування композиції, %	18	20	22	2
Вміст дискретних волокон кропиви, мас.ч.	160	170	180	10
Температура ТО, °С	130	140	150	10
Тиск пресування, МПа	8	11	14	3

Умови проведення експерименту для кожного рядка матриці планування визначено згідно правил варіювання і подані разом з результатами паралельних дослідів в табл. 4.3.

Таблиця 4.3. Матриця планування і значення ударної в'язкості

№	X ₁		X ₂		X ₃		X ₄		y ₁	y ₂	\bar{y}
	Код	мас. ч.	Код	мас. ч.	Код	мас. ч.	Код	мас.ч.			
1	+1	22	+1	180	+1	150	+1	14	4,8	4,6	4,7
2	-1	18	+1	180	+1	150	+1	14	2,74	3,2	2,97
3	+1	22	-1	160	+1	150	+1	14	3,98	4,22	4,1
4	-1	18	-1	160	+1	150	+1	14	3,63	3,21	3,42
5	+1	22	+1	180	-1	130	+1	14	3,75	4,16	3,955
6	-1	18	+1	180	-1	130	+1	14	1,38	1,58	1,48

7	+1	22	-1	160	-1	130	+1	14	4,78	4,82	4,8
8	-1	18	-1	160	-1	130	+1	14	2,3	1,66	1,98
9	+1	22	+1	180	+1	150	-1	8	4,66	4,52	4,59
10	-1	18	+1	180	+1	150	-1	8	3,8	4,03	3,915
11	+1	22	-1	160	+1	150	-1	8	4,91	4,77	4,84
12	-1	18	-1	160	+1	150	-1	8	3,14	2,68	2,91
13	+1	22	+1	180	-1	130	-1	8	4,4	4,61	4,505
14	-1	18	+1	180	-1	130	-1	8	1,94	1,75	1,845
15	+1	22	-1	160	-1	130	-1	8	4,96	4,98	4,97
16	-1	18	-1	160	-1	130	-1	8	2,94	2,96	2,95

Оцінку відхилень значень паралельних дослідів від середнього арифметичного значення проведено за допомогою міжрядної дисперсії для окремого дослідів:

$$S_{\gamma}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{\gamma u} - \bar{y}_{\gamma})^2 \quad (4.2)$$

де γ – номер рядка в матриці планування;

n – кількість паралельних дослідів;

u – номер паралельного дослідів;

$y_{\gamma u}$ – значення параметра оптимізації в паралельному досліді

Результати розрахунку міжрядної дисперсії подано в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 Результати розрахунку міжрядної дисперсії

№	y_1	y_2	\bar{y}	Δy	$(\Delta y)^2$	S^2_i
1	4,8	4,6	4,7	0,1	0,01	0,02

2	2,74	3,2	2,97	-0,23	0,0529	0,1058
3	3,98	4,22	4,1	-0,12	0,0144	0,0288
4	3,63	3,21	3,42	0,21	0,0441	0,0882
5	3,75	4,16	3,955	-0,205	0,042025	0,0841
6	1,38	1,58	1,48	-0,1	0,01	0,02
7	4,78	4,82	4,8	-0,02	0,0004	0,0008
8	2,3	1,66	1,98	0,32	0,1024	0,2048
9	4,66	4,52	4,59	0,07	0,0049	0,0098
10	3,8	4,03	3,915	-0,115	0,013225	0,0265
11	4,91	4,77	4,84	0,07	0,0049	0,0098
12	3,14	2,68	2,91	0,23	0,0529	0,1058
13	4,4	4,61	4,505	-0,105	0,011025	0,0221
14	1,94	1,75	1,845	0,095	0,009025	0,0181
15	4,96	4,98	4,97	-0,005	-0,01	0,0001
16	2,94	2,96	2,95	-0,01	0,0001	0,0002

Перевірку однорідності дисперсій математичної моделі проведено за допомогою критерію Кохрена. Розрахункове значення критерію Кохрена ($G_p = 0,275$) не перевищує табличне значення ($G_T = 0,47$), тому виконується умова $G_p < G_T$ згідно якої підтверджується однорідність дисперсій. В такому випадку можливо проводити розрахунки для визначення коефіцієнтів лінійної та парної взаємодії, а також міжрядної дисперсії.

Встановлення значимості коефіцієнтів регресії проведено за допомогою критерію Стюдента (t). Розрахункові значення критерію (t_p) подано у табл. 4.5.

Таблиця 4.5. Коефіцієнти рівняння регресії та значення критерію Стьюдента

b_i	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}
	0,94	-0,13	0,31	-0,19	0,006	-0,31	0,03	0,24	-0,02	0,06
t_p	24,65	3,306	8,16	5,13	0,15	8,16	0,69	6,28	0,63	1,63
t_r	2,14									

Повний багатофакторний експеримент дозволяє описати режим формування біокомпозитів поліномом першого порядку у вигляді:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i \neq p}^k b_{ip} x_i x_l, \quad (4.3)$$

де: y – параметр оптимізації;

b_0 – вільний член рівняння регресії;

i, p – номери факторів;

x_i – фактори;

b_i – коефіцієнти лінійної взаємодії;

b_{il} – коефіцієнти парної взаємодії.

В результаті розрахунку коефіцієнтів лінійної і парної взаємодії отримано наступне рівняння:

$$y = 3,62 + 0,94X_1 - 0,13X_2 + 0,31X_3 - 0,19X_4 + 0,006X_1X_2 - 0,31X_1X_3 + 0,03X_1X_4 + 0,24X_2X_3 - 0,02X_2X_4 + 0,06X_3X_4 \quad (4.4)$$

Враховуючи умову, що $t_p > t_r$ значимими є наступні коефіцієнти лінійної та парної взаємодії:

$$b_1 = 0,94; \quad b_2 = -0,13; \quad b_3 = 0,31; \quad b_4 = -0,19; \quad b_{13} = -0,31; \quad b_{23} = 0,24.$$

Після видалення не значимих коефіцієнтів отримано наступну математичну модель:

$$y = 3,62 + 0,94X_1 - 0,13X_2 + 0,31X_3 - 0,19X_4 - 0,31X_1X_3 + 0,24X_2X_3 \quad (3.5)$$

де X_1 – ступінь підсушування композиції;

X_2 – вміст дискретних волокон кропиви;

X_3 – температура термічної обробки;

X_4 – тиск пресування.

Гіпотезу адекватності рівняння (4.5) перевірено за допомогою критерію Фішера (F). Розрахунок дисперсії адекватності моделі (S_{ad}) виконано за формулою

$$S_{ad}^2 = \frac{n \sum_{\gamma=1}^N (\bar{y}_{\gamma} - \hat{y}_{\gamma})^2}{z}, \quad (4.6)$$

де \hat{y}_{γ} – значення параметра оптимізації;

z – число степеней вільності.

Результати розрахунків подані у табл. 4.6.

Дисперсію відтворюваності визначено за формулою:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N S_{\gamma}^2, \quad (4.7)$$

де S_{γ}^2 – міжрядна дисперсія;

N – кількість дослідів.

Значення дисперсії відтворюваності (S_y^2) становить 0,08.

Розрахункове значення критерію Фішера (F_p) визначено за формулою:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}, \quad (4.8)$$

і становить $F_p=1,73$. Розрахункове значення не перевищує табличне ($F_{\tau=4,8}$), тому рівняння (3.5) є адекватним і його можна використовувати для знаходження максимального значення параметра оптимізації.

Таблиця 4.6. Розрахунок міжрядної дисперсії адекватності

№	\bar{y}_γ	\hat{y}_γ	$\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma$	$(\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2$
1	4,7	4,5456	0,1544	0,023831641
2	2,97	3,2281	-0,258	0,066628516
3	4,1	4,3556	-0,256	0,065344141
4	3,42	3,0606	0,3594	0,129150391
5	3,955	3,9444	0,0106	0,000112891
6	1,48	1,3869	0,0931	0,008672266
7	4,8	4,7094	0,0906	0,008212891
8	1,98	2,1744	-0,194	0,037781641
9	4,59	4,8069	-0,217	0,047034766
10	3,915	3,5944	0,3206	0,102800391
11	4,84	4,5219	0,3181	0,101203516
12	2,91	3,3319	-0,422	0,177978516
13	4,505	4,4531	0,0519	0,002691016
14	1,845	2,0006	-0,156	0,024219141
15	4,97	5,1231	-0,153	0,023447266
16	2,95	2,6931	0,2569	0,065984766
$\sum_{\gamma=1}^N (\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2 = 0,885$				

Результати розрахунку параметра оптимізації згідно руху по поверхні відклику з використанням натуральних значень факторів представлені у табл. 4.7.

Таблиця 4.7. Розрахунки параметра оптимізації методом крутого сходження по поверхні відклику

	Натуральні значення факторів				Значення параметра, (КС), кДж/м ²
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	(X ₄)	
Основний рівень	20	170	140	11	
b_{γ}	0,94	-0,13	0,31	-0,20	
I_{γ}	2	10	10	3	
$b_{\gamma} \times I_{\gamma}$	1,87	-1,256	3,1	-0,585	
Δ_{γ}	1,21	-0,81	2	-0,377	
Округлення	1,2	-0,8	2	-0,4	
Умовний дослід № 1	21,2	169,2	142	10,6	4,24
– // – № 2	22,4	168,4	144	10,2	4,76
– // – № 3	23,6	167,6	146	9,8	5,19
– // – № 4	24,8	166,8	148	9,4	5,54
– // – № 5	26	166	150	9	5,79
– // – № 6	27,2	165,2	152	8,6	5,95
– // – № 7	28,4	164,4	154	8,2	6,02
– // – № 8	29,6	163,6	156	7,8	6,00
– // – № 9	30,8	162,8	158	7,4	5,89
– // – № 10	32	162	160	7	5,69

За допомогою отриманої математичної моделі визначено максимальне значення ударної в'язкості в умовному досліді №7. Якщо проводити спуск по поверхні відгуку відбувається зниження параметра оптимізації, тому отриманий результат ($KC = 6,02 \text{ кДж/м}^2$) прийняли як такий, що відповідає оптимальному вмісту наповнювача та оптимальному режиму формування біокомпозитного матеріалу. За оптимального вмісту дискретних волокон кропиви (164,4 мас. ч.), а також оптимального ступеня підсушування композиції (28,4%), температури термічної обробки (154 °С) та тиску пресування (8,2 МПа) біокомпозитні матеріали мають найвищі значення ударної в'язкості (6,02 кДж/м²) (рис. 4.18)

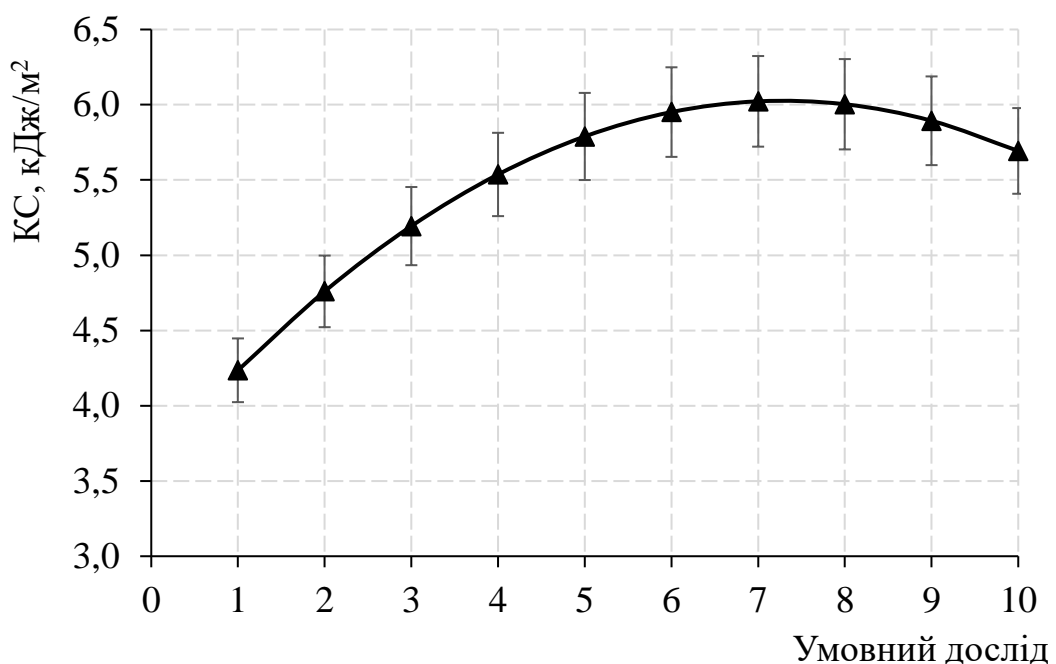
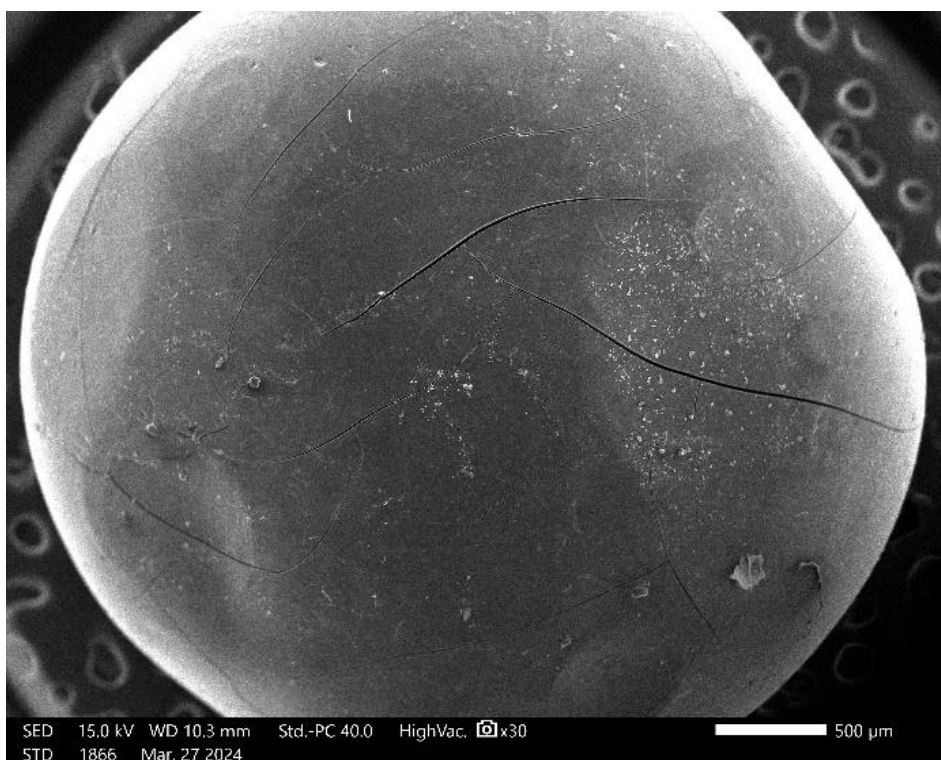


Рис. 4.18. Розподіл значень ударної в'язкості за результатами крутого сходження за градієнтом

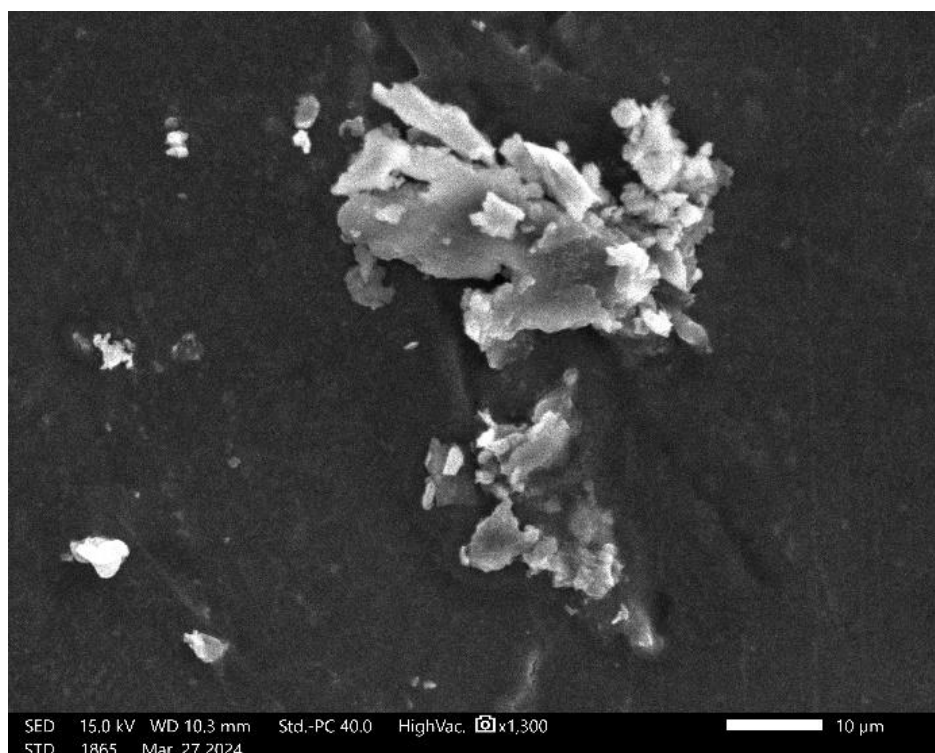
4.5. Хімічний аналіз розроблених біокомпозитних матеріалів

Гранула кісткового клею має пористу структуру та мікротріщини значної довжини (рис. 4.19, а). Дані дефекти можуть впливати на розчинність клею, зокрема, спричиняють набухання гранул кісткового клею [138] під час їх контакту з водою на початковому етапі формування біополімерного в'язучого. Прикріплені частинки на поверхні гранули (рис. 5.19, б) можуть бути залишками

мінеральних компонентів або органічних домішок, які потрапили під час виробничого процесу.



а, ×30

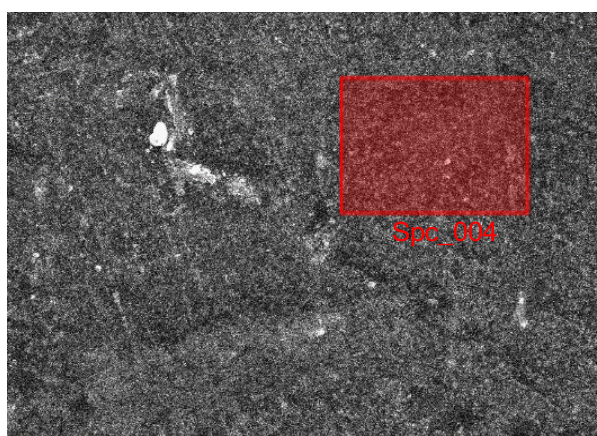


б, ×1300

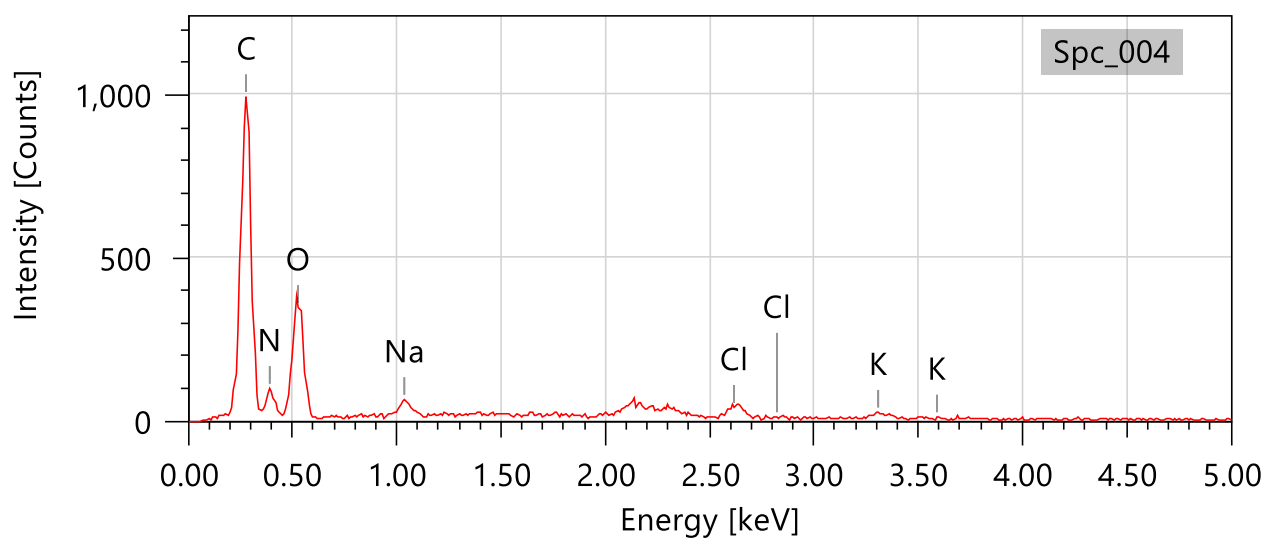
Рис. 4.19. Мікроструктура гранули кісткового клею

Визначено хімічний склад гранул та розчину кісткового клею, а також біокомпозитів, наповнених подрібненою соломною, подрібненими стеблами кропиви або кавовою гущею.

Вміст основних хімічних елементів (C, O, N, Na, Cl, K) на визначеній ділянці (рис. 4.20, а) подано на рис. 4.20, б. Основним компонентом кісткового клею є білок (колаген), тому в його складі міститься значна кількість азоту і вуглецю. Колаген – це білок, багатий на азот, який під час гідролізу утворює сполуки, що забезпечують адгезійні властивості клею. Колаген складається з амінокислот, таких як гліцин ($C_2H_5NO_2$), пролін ($C_5H_9NO_2$) та гідроксипролін ($C_5H_9NO_3$), які формують його фібрилярну структуру [139-141].



а, $\times 1400$



б

Рис. 4.20. Хімічний аналіз: а – область дослідження; б – вміст хімічних елементів на поверхні гранули кісткового клею

Визначено, що масова частка карбону (C) в кістковому клеї становить 42,12%, нітрогену (N) – 21,58%, кисену (O) – 33,31% (табл. 5.1). Кисен присутній у функціональних групах білків, таких як карбонільні (-C=O) та гідроксильні (-OH), що впливають на адгезійні властивості клею. Решта компонентів Na, Cl, K міститься в незначній кількості від 0,68% до 1,19%. Також в таблиці 4.8 подано відсотковий атомний вміст хімічних елементів.

Таблиця 4.8. Вміст хімічних елементів в матеріалі

Element	Mass%	Atom%
C	42.12±0.49	48.51±0.57
N	21.58±1.23	21.31±1.21
O	33.31±1.09	28.80±0.94
Na	1.12±0.13	0.67±0.08
Cl	1.19±0.12	0.47±0.05
K	0.68±0.11	0.24±0.04
Total	100.00	100.00

Легкі елементи, зокрема гідроген, внаслідок низької атомної маси не можна ефективно детектувати методом СЕМ. Аналіз підтверджує, що кістковий клей містить білкові структури (колаген) та домішки. Присутність нітрогену в спектрі вказує на складові білка, що відповідає хімічним властивостям клею.

Виявлено, що основним компонентом кісткового клею є колаген, вміст якого становить 96,526% (рис. 4.21). В гранулах кісткового клею присутні такі хімічні елементи, як Rb, P, Pb, S, Rh, Ar, K, Ca, Ti, Fe, Hg, Zn, Bi, Se, Br, Cl, Si. Вміст даних хімічних елементів є незначним і знаходиться в межах 0,001-1,578%. В гранулах кісткового клею присутні такі хімічні елементи, як Rb, P, Pb, S, Rh, Ar, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Bi, Se, Br, Cl, Si, а також Ba та Cu, які, могли потрапити до розчину кісткового клею (рис. 4.22) з води під час його приготування. В розчині кісткового клею зменшений відсоток хімічних елементів, які містить колаген (карбону, кисену, нітрогену, гідрогену) [138, 140], до 95,831%. Решта елементів присутні у вигляді домішок і їх вміст не перевищує 1,595%. Нітроген, вміст якого є найменшим в колагені, має низьку атомну масу, тому рентгенівським випромінюванням його виявити важко.

Measurement Condition

Instrument: EDX-7200 Atmosphere: Air Collimator: 3 (mm)

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Al-U	Rh 50	673-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	29
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	4
S-K	Rh 15	1000-Auto #2		0 - 20	2.10- 3.40	Live- 100	3

Qualitative Result

Element: Rb, P, Pb, S, Rh, Ar, K, Ca, Ti, Fe, Hg, Zn, Bi, Se, Br, Cl, Si

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Cl	1.578 %	[0.033]	Quan-FP	ClKa	0.1948
S	0.797 %	[0.034]	Quan-FP	S Ka	0.0435
K	0.529 %	[0.010]	Quan-FP	K Ka	0.2455
Si	0.283 %	[0.015]	Quan-FP	SiKa	0.0245
Ca	0.126 %	[0.002]	Quan-FP	CaKa	0.2524
P	0.073 %	[0.006]	Quan-FP	P Ka	0.0196
Fe	0.068 %	[0.000]	Quan-FP	FeKa	3.6312
Br	0.006 %	[0.000]	Quan-FP	BrKa	1.2049
Ti	0.003 %	[0.001]	Quan-FP	TiKa	0.0452
Bi	0.003 %	[0.000]	Quan-FP	BiLa	0.2231
Hg	0.002 %	[0.000]	Quan-FP	HgLa	0.1496
Pb	0.002 %	[0.000]	Quan-FP	PbLb1	0.1511
Rb	0.002 %	[0.000]	Quan-FP	RbKa	0.4037
Se	0.001 %	[0.000]	Quan-FP	SeKa	0.2178
Zn	0.001 %	[0.000]	Quan-FP	ZnKa	0.1035
C3H6O3	96.526 %	[-----]	Balance	-----	-----

Sample : i_glue_melt2 Group : PLA pierwiatki Date : 2024-03-27 12:47:32
 Operator: Comment : bez kubka air, 01/01

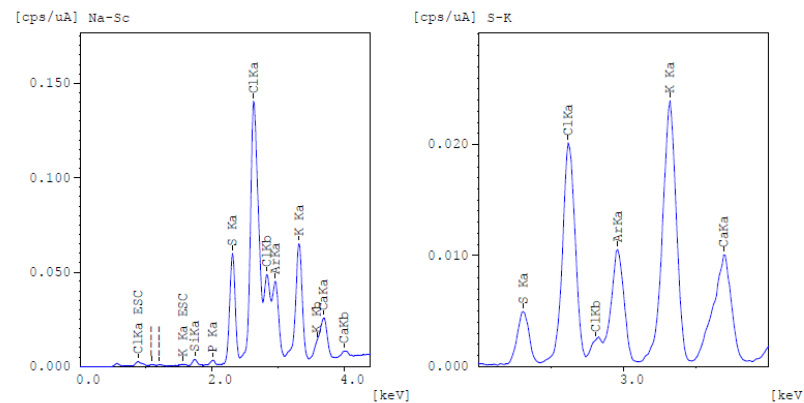
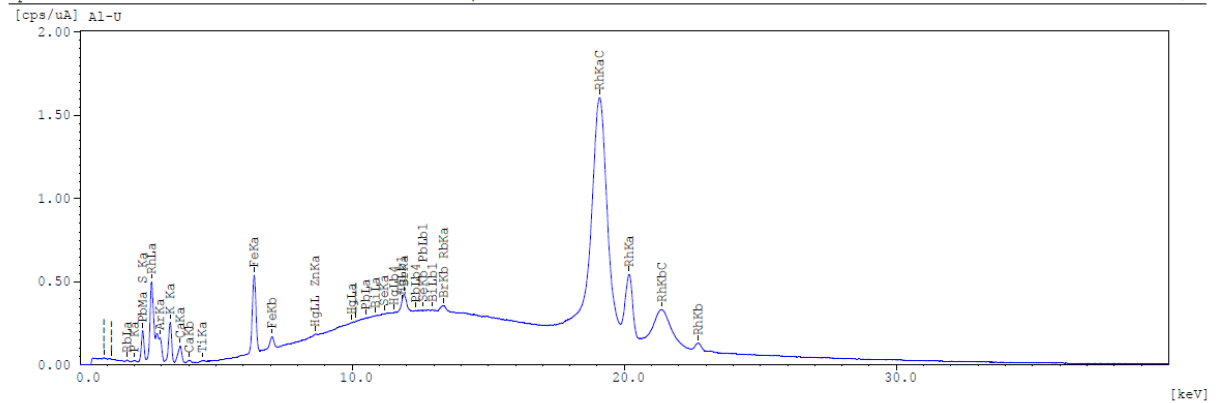


Рисунок 4.21. XRF дослідження гранул кісткового клею

Measurement Condition

Instrument: EDX-7200 Atmosphere: Air Collimator: 10(mm)

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	79-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	30
Na-Sc	Rh 15	900-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	30
S-K	Rh 15	1000-Auto	#2	0 - 20	2.10- 3.40	Live- 100	22

Qualitative Result

Element: P , Pb, S , Rh, K , Ca, Ba, Fe, Cu, Zn, Bi, Se, Br, Rb, Cl, Si, Ar
Ti

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc. Line	Int.(cps/uA)
Cl	1.595 %	[0.011]	Quan-FP ClKa	1.9588
S	1.110 %	[0.013]	Quan-FP S Ka	0.6156
K	0.848 %	[0.004]	Quan-FP K Ka	3.8970
Ca	0.208 %	[0.001]	Quan-FP CaKa	4.0200
P	0.158 %	[0.002]	Quan-FP P Ka	0.4323
Si	0.139 %	[0.005]	Quan-FP SiKa	0.1217
Fe	0.067 %	[0.000]	Quan-FP FeKa	33.9592
Ba	0.030 %	[0.002]	Quan-FP BaLa	1.1196
Br	0.005 %	[0.000]	Quan-FP BrKa	9.8590
Bi	0.003 %	[0.000]	Quan-FP BiLa	2.0432
Rb	0.002 %	[0.000]	Quan-FP RbKa	3.0671
Se	0.001 %	[0.000]	Quan-FP SeKa	2.3637
Zn	0.001 %	[0.000]	Quan-FP ZnKa	1.2153
Cu	0.000 %	[0.000]	Quan-FP CuKa	0.4855
C3H6O3	95.831 %	[-----]	Balance	-----

Sample : l_glue_melt Group : PLA pierwiatki Date : 2024-03-27 12:38:22
Operator: Comment : bez kubka air, 01/01

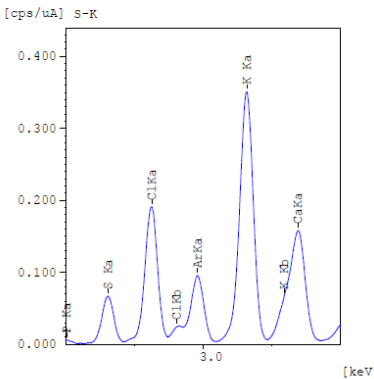
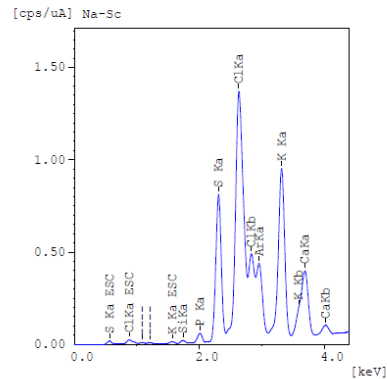
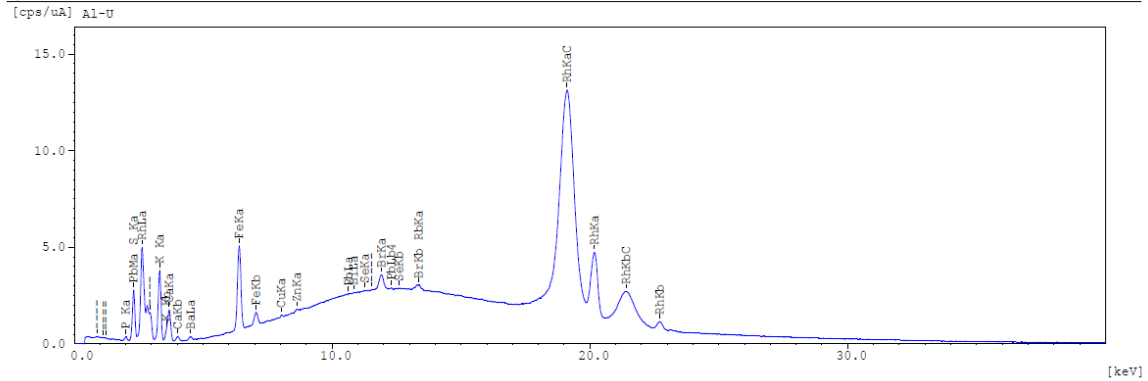
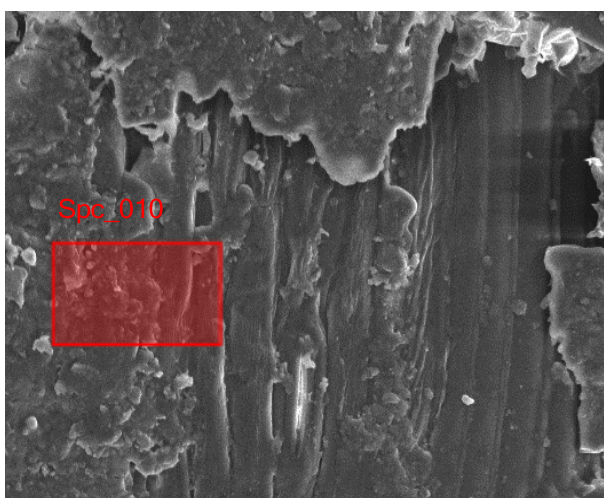
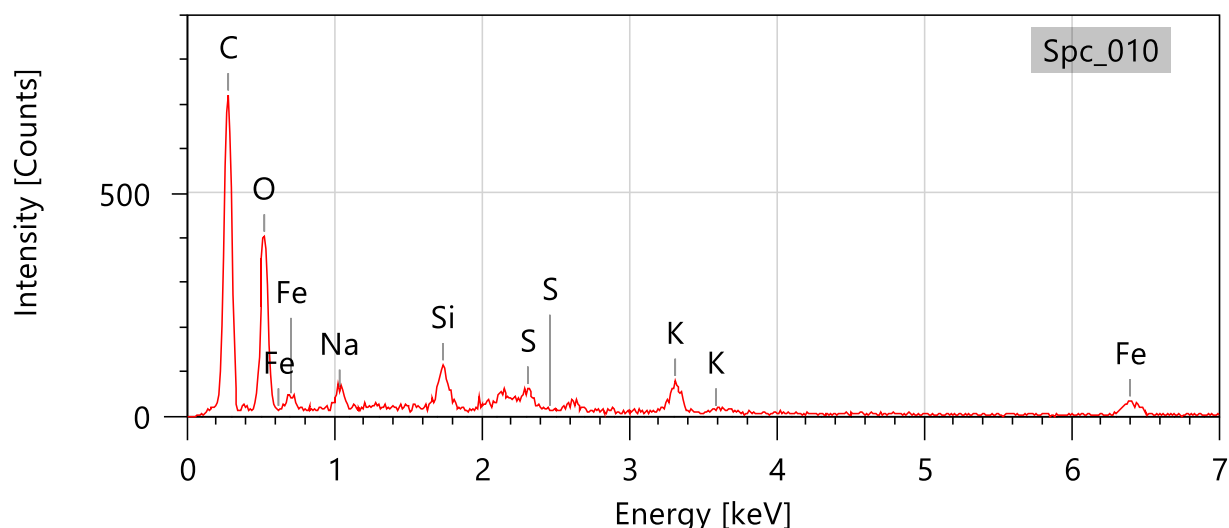


Рисунок 4.22. XRF дослідження розчину кісткового клею

В біокомпозитному матеріалі, який наповнений подрібненою соломною, у визначеній області (рис. 4.23, а), виявлено С, О, Fe, Na, Si, S, К (рис. 4.23, б). Найбільше в складі виявлено карбону 49,13% і кисню 36,43% (табл. 4.9), які є в складі кісткового клею [138], що вказує на змочування частинок подрібненої соломи біополімерною матрицею. Відсутність нітрогену в складі біокомпозиту порівняно із хімічним складом кісткового клею можна пояснити переходом частини азоту у леткі сполуки з наступним їх видаленням під час термічної обробки та утворенням хімічних зв'язків із наповнювачем.



а ×650



б

Рис. 4.23. Хімічний аналіз: а – область дослідження; б – вміст хімічних елементів по поверхні біокомпозитного матеріалу, наповненого подрібненою соломною

Вміст інших елементів таких як Na, Si, S, K, Fe знаходиться в межах 1,08-6,49%. Дані елементи є домішками, які потрапляють з води під час приготування біополімерної матриці. Також дані елементи входять до складу соломи, яка здатна поглинати калій, сірку, залізо, натрій і силіцій, які містяться в ґрунті і добриві. Найбільший вміст заліза 6,49% та калію 3,09%. Під час змішування подрібненої соломи і біополімерної матриці дані хімічні елементи можуть взаємодіяти та залишатись в складі біополімерної матриці.

Таблиця 4.9. Вміст хімічних елементів в біокомпозитному матеріалі, наповненому подрібненою соломкою

Element	Mass%	Atom%
C	49.13±0.66	60.65±0.82
O	36.43±1.12	33.76±1.04
Na	1.68±0.18	1.08±0.12
Si	2.09±0.17	1.11±0.09
S	1.08±0.13	0.50±0.06
K	3.09±0.25	1.17±0.10
Fe	6.49±0.66	1.72±0.18
Total	100.00	100.00

Методом XRF (рис. 4.24) визначено хімічний склад в поверхневому шарі біокомпозиту: K, Cl, Ca, S, P, Si, Fe, Ba, Pb, Zn, Bi, Tl, Sr, Mn, Br, Cu, Rb, Se. Вміст даних домішкових елементів є незначним і знаходиться в межах 0,001-2,302%.

Виявлено целюлозу $(C_6H_{10}O_5)_n$ [142], вміст якої становить 95,461%, що свідчить про взаємодію біополімерної матриці та частинок наповнювача з утворенням зв'язків.

На виділеній ділянці мікроструктури (рис. 4.25, а) біокомпозитного матеріалу, наповненого подрібненими стеблами кропиви, також виявлено найвищий вміст вуглецю та кисню, що становить 51,61% та 40,43% відповідно (рис. 4.25, б, табл. 4.10). Це також вказує на зчужування частинок подрібнених стебел кропиви біополімерним в'язучим на основі кісткового клею. На поверхні виявлено в невеликій кількості калій (1,57%) та кальцій (6,38%).

Measurement Condition

Instrument: EDX-7200 Atmosphere: Air Collimator: 5(mm) Sample Cup: Polypropylene

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Al-U	Rh 50	241-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	30
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	11
S-K	Rh 15	1000-Auto #2	----	0 - 20	2.10- 3.40	Live- 100	7
Be	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.31	Live- 100	11
B	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.38	Live- 100	11

Qualitative Result

Element: Cu, Eu, K, P, Tl, S, Pb, Rh, Ar, Ca, Ba, Mn, Fe, --, Zn, Bi, Se
Br, Rb, Sr, Cl, Si, Tb, Ti

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc. Line	Int. (cps/uA)
K	2.302 %	[0.012]	Quan-FP K Ka	3.2994
Cl	0.834 %	[0.014]	Quan-FP ClKa	0.2985
Ca	0.702 %	[0.003]	Quan-FP CaKa	3.6987
S	0.336 %	[0.013]	Quan-FP S Ka	0.0496
P	0.240 %	[0.005]	Quan-FP P Ka	0.1602
Si	0.062 %	[0.010]	Quan-FP SiKa	0.0121
Fe	0.028 %	[0.000]	Quan-FP FeKa	3.7885
Ba	0.013 %	[0.002]	Quan-FP BaLa	0.1269
Pb	0.004 %	[0.000]	Quan-FP PbLb1	0.7039
Zn	0.003 %	[0.000]	Quan-FP ZnKa	1.0992
Bi	0.003 %	[0.000]	Quan-FP BiLa	0.5925
Tl	0.003 %	[0.000]	Quan-FP TlLa	0.5152
Sr	0.002 %	[0.000]	Quan-FP SrKa	1.3767
Mn	0.002 %	[0.000]	Quan-FP MnKa	0.2139
Br	0.002 %	[0.000]	Quan-FP BrKa	1.1324
Cu	0.001 %	[0.000]	Quan-FP CuKa	0.2732
Rb	0.001 %	[0.000]	Quan-FP RbKa	0.4778
Se	0.001 %	[0.000]	Quan-FP SeKa	0.3053
H3BO3	0.000 %	[-----]	Fix	-----
C6H10O5	95.461 %	[-----]	Balance	-----

Sample : 3 Group : Drewno i papier Date : 2024-03-27 12:08:50
Operator: Comment : bez kubka hel 01/01

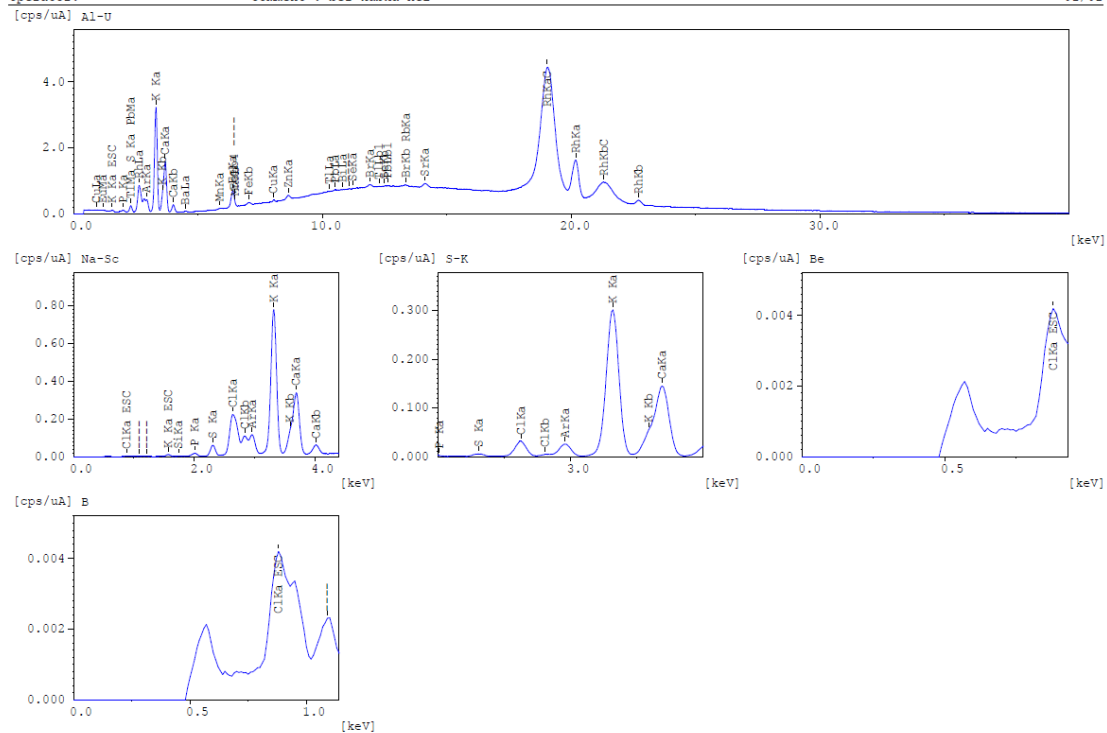
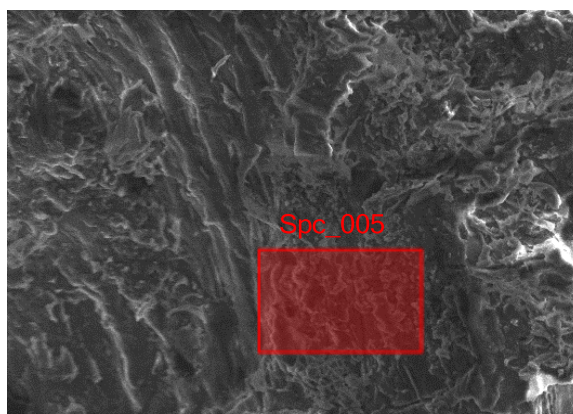
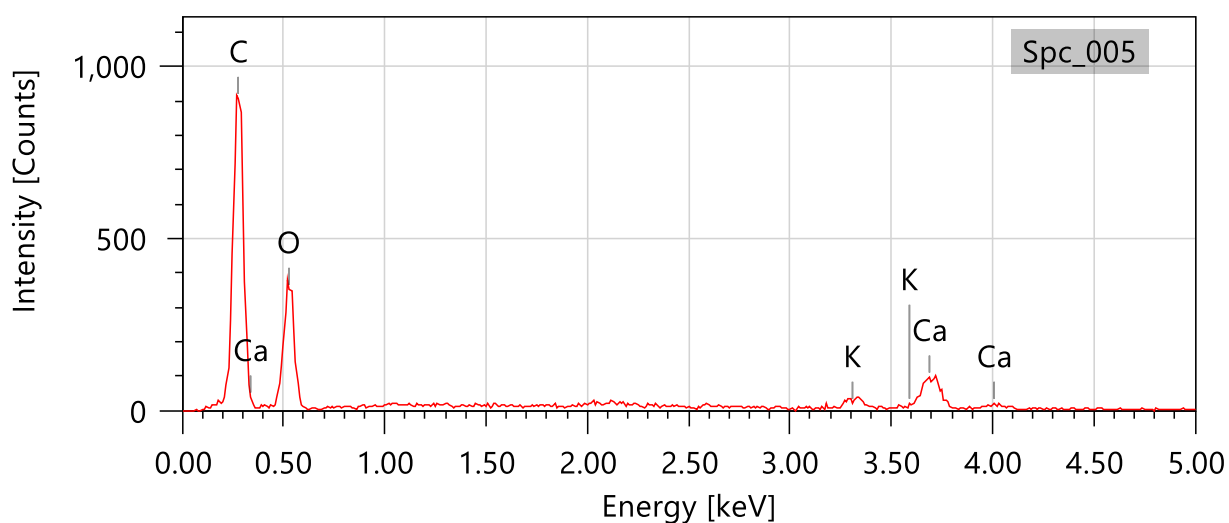


Рисунок 4.24. XRF дослідження біокомпозиту, наповненого волокнами соломки



а, ×650



б

Рис. 4.25. Хімічний аналіз: а – область дослідження; б – вміст хімічних елементів на поверхні біокомпозиту, наповненого подрібненими стеблами кропиви

Таблиця 4.10. Вміст хімічних елементів в біокомпозитному матеріалі, наповненому подрібненими стеблами кропиви

Element	Mass%	Atom%
C	51.61±0.61	61.18±0.72
O	40.43±1.32	35.98±1.18
K	1.57±0.19	0.57±0.07
Ca	6.38±0.40	2.27±0.14
Total	100.00	100.00

В поверхневих шарах біокомпозиту, наповненого подрібненими стеблами кропиви, виявлено такі хімічні елементи як Si, K, Cl, S, Ca, Fe, P, Mn, Tl, Br, Zn, Rb, Sr, Cu (рис. 4.26). Вміст даних елементів знаходиться в межах 0,001-3,904%.

Measurement Condition

Instrument: EDX-7200	Atmosphere: Air	Collimator: 5 (mm)	Sample Cup: Polypropylene				
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Al-U	Rh 50	241-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	30
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	11
S-K	Rh 15	1000-Auto #2	----	0 - 20	2.10- 3.40	Live- 100	7
Be	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.31	Live- 100	11
B	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.38	Live- 100	11

Qualitative Result

Element: Cu, Si, P, S, Rh, Ar, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Zn, Tl, Br, Rb, Sr, Cl
Eu, --

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Si	3.904 %	[0.041]	Quan-FP	SiKa	0.8083
K	2.299 %	[0.013]	Quan-FP	K Ka	2.9838
Cl	1.035 %	[0.016]	Quan-FP	ClKa	0.3379
S	0.432 %	[0.016]	Quan-FP	S Ka	0.0584
Ca	0.335 %	[0.002]	Quan-FP	CaKa	1.6553
Fe	0.091 %	[0.000]	Quan-FP	FeKa	11.7835
P	0.038 %	[0.005]	Quan-FP	P Ka	0.0232
Mn	0.005 %	[0.000]	Quan-FP	MnKa	0.4578
Tl	0.003 %	[0.000]	Quan-FP	TlLa	0.5136
Br	0.003 %	[0.000]	Quan-FP	BrKa	1.3854
Zn	0.002 %	[0.000]	Quan-FP	ZnKa	0.6729
Rb	0.002 %	[0.000]	Quan-FP	RbKa	0.8698
Sr	0.001 %	[0.000]	Quan-FP	SrKa	0.8289
Cu	0.001 %	[0.000]	Quan-FP	CuKa	0.2259
H3BO3	0.000 %	[-----]	Fix	-----	-----
C6H10O5	91.850 %	[-----]	Balance	-----	-----

Sample : 4 Group : Drewno i papier Date : 2024-03-27 11:59:48
Operator: Comment : bez kubka hel 01/01

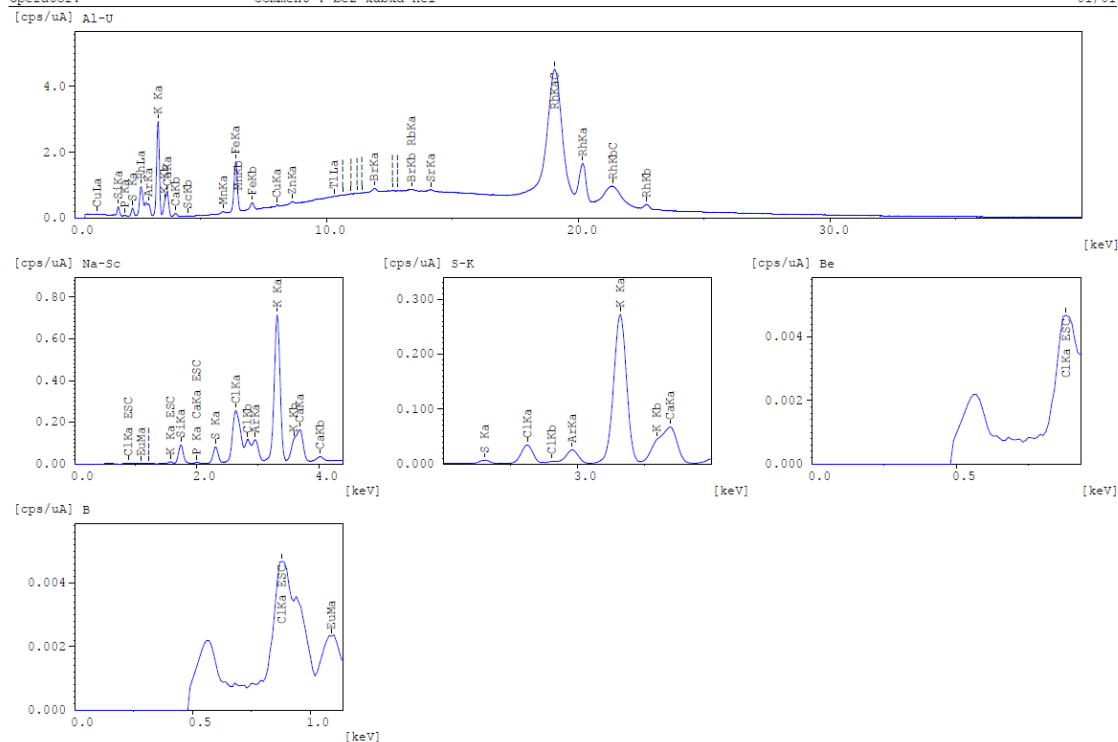


Рисунок 4.26. XRF дослідження біокомпозиту, наповненого подрібненими стеблами кропиви

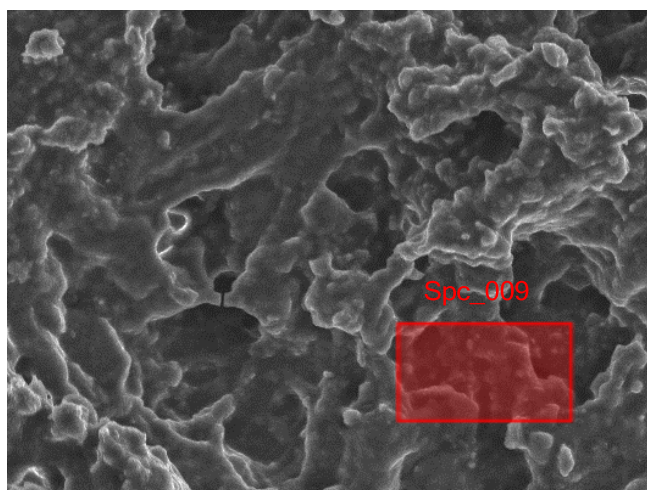
Виявлено, що основною речовиною є целюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$, вміст якої становить 91,850%. Також як і для біокомпозиту, наповненого подрібненою соломною це вказує на хімічну взаємодію біополімерного в'язучого та волокнистих частинок подрібнених стебел кропиви.

На досліджуваній ділянці мікроструктури (рис. 4.27, а) проведено хімічний аналіз біокомпозитного матеріалу, наповненого кавовою гущею. Виявлено, що на поверхні міститься 59,78% вуглецю та 39,56% кисню (рис. 4.27, б, табл. 4.11), що як і в попередніх дослідженнях біокомпозитів, вказують на змочування частинок кавової гущі біополімерною матрицею, оскільки дані елементи є основною складу кісткового клею. Вміст сірки в кількості 0,67% є незначним. Сірка могла потрапити до складу біокомпозиту під приготування розчину глютину.

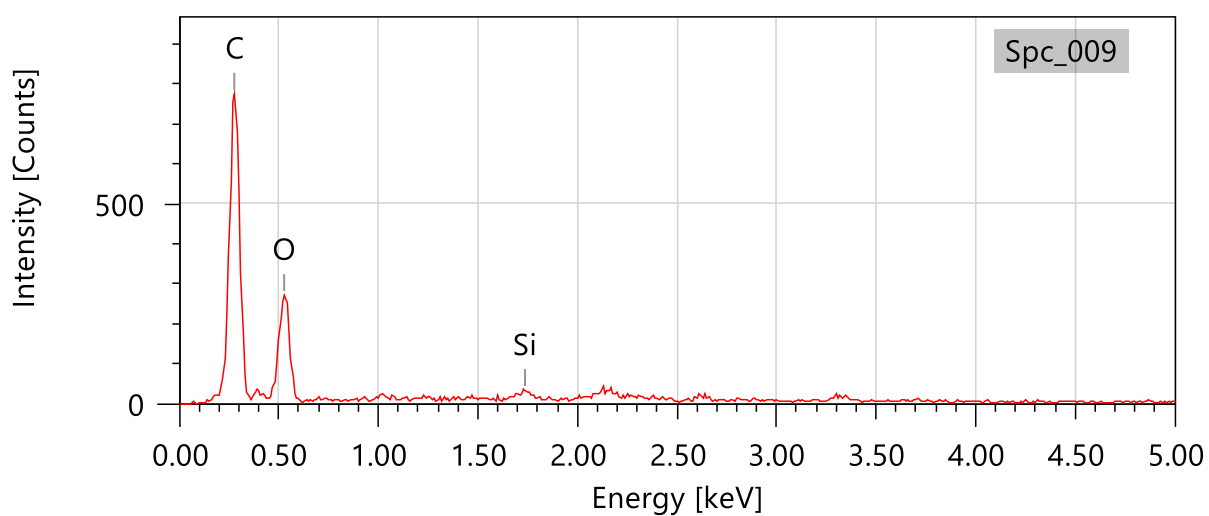
В поверхневих шарах біокомпозитного матеріалу виявлено Cu, P, S, Rh, Ar, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Bi, Br, Rb, Sr, Cl, Eu, Si, Tb (рис. 4.28). Кальцій, фосфор, магній містяться в кістковому клеї. Калій, фосфор, магній, кальцій, залізо міститься в кавовій гущі. Вміст домішкових елементів є низьким і становить 0,001-0,712%.

Вміст целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$ є найвищим серед досліджуваних біокомпозитних матеріалів, що становить 98,040%. Це пов'язано із вищою дисперсністю частинок кавової гущі та їх сферичною формою, що сприяє рівномірному розподілу целюлози в матеріалі. У соломі та кропиви частина целюлози може бути більш структурно зв'язаною з іншими компонентами, що ускладнює її вільне виділення [142].

Аналогічно попереднім результатам дослідження, даний біокомпозит характеризується високою взаємодією частинок кавової гущі з водою та органічними компонентами біополімерної матриці на основі кісткового клею.



а, ×650



б

Рис. 4.27. Хімічний аналіз: а – область дослідження; б – вміст хімічних елементів по поверхні біокомпозиту, наповненого кавовою гущею в матеріалі

Таблиця 4.11. Вміст хімічних елементів в біокомпозитному матеріалі, наповненому кавовою гущею

Element	Mass%	Atom%
C	59.78±0.78	66.60±0.87
O	39.56±1.51	33.09±1.26
Si	0.67±0.13	0.32±0.06
Total	100.00	100.00

Measurement Condition

Instrument: EDX-7200 Atmosphere: Air Collimator: 5(mm) Sample Cup: Polypropylene

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	171-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	29
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	12
S-K	Rh 15	1000-Auto #2	----	0 - 20	2.10- 3.40	Live- 100	8
Be	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.31	Live- 100	12
B	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.38	Live- 100	12

Qualitative Result

Element: Cu, P, S, Rh, Ar, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Bi, Br, Rb, Sr, Cl, Eu, Si
 --, Tb

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc. Line	Int. (cps/uA)
K	0.712 %	[0.006]	Quan-FP K Ka	1.3075
S	0.373 %	[0.013]	Quan-FP S Ka	0.0654
Cl	0.330 %	[0.008]	Quan-FP ClKa	0.1411
Ca	0.186 %	[0.001]	Quan-FP CaKa	1.4510
P	0.165 %	[0.004]	Quan-FP P Ka	0.1307
Si	0.161 %	[0.010]	Quan-FP SiKa	0.0372
Fe	0.020 %	[0.000]	Quan-FP FeKa	4.3862
Mn	0.003 %	[0.000]	Quan-FP MnKa	0.4430
Bi	0.003 %	[0.000]	Quan-FP BiLa	0.8035
Cu	0.002 %	[0.000]	Quan-FP CuKa	0.8785
Br	0.002 %	[0.000]	Quan-FP BrKa	1.4574
Rb	0.002 %	[0.000]	Quan-FP RbKa	1.3789
Zn	0.001 %	[0.000]	Quan-FP ZnKa	0.7470
Sr	0.001 %	[0.000]	Quan-FP SrKa	0.8625
H3BO3	0.000 %	[-----]	Fix	-----
C6H10O5	98.040 %	[-----]	Balance	-----

Sample : 2 Group : Drewno i papier Date : 2024-03-27 12:18:11
 Operator: Comment : bez kubka hel 01/01

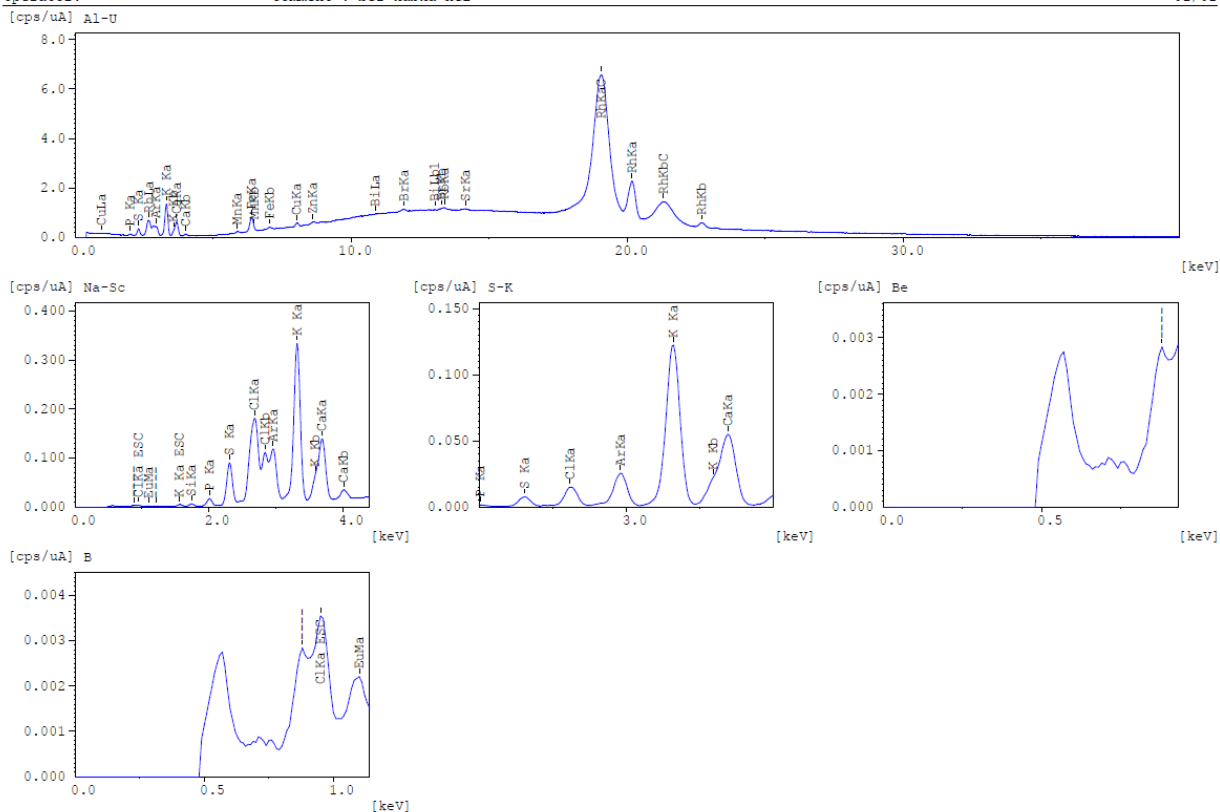


Рисунок 4.28. XRF дослідження біокомпозиту, наповненого кавовою гущею

4.6. Розробка технологічного процесу формування виробів з біокомпозитних матеріалів

Розроблені біокомпозитні матеріали призначені для виготовлення для виготовлення тари (рис. 4.29) для упакування скляних виробів з метою зберегти їх цілісність. Розроблено технологічний процес формування виробів на основі біокомпозитного матеріалу (рис. 4.30). Основними операціями технологічного процесу формування виробів з біокомпозитного матеріалу є заготівельна, формувальна та контрольна.



Рис. 4.29. Загальний вигляд виробу для упакування скляної продукції

Заготівельна операція включає підготовку вихідних матеріалів для формування біокомпозитного виробу. На першому етапі одночасно підготовлюють наповнювач та біополімерне в'язуче. Спочатку висушені стебла кропиви подрібнюють у млині та за допомогою набору сит відокремлюють дискретні волокна необхідної фракції 0,5-0,7 мм. Далі подрібнені стебла кропиви підсушують в сушильній шафі за температури 50-60 °C протягом 2 год з метою видалення залишкової вологи.

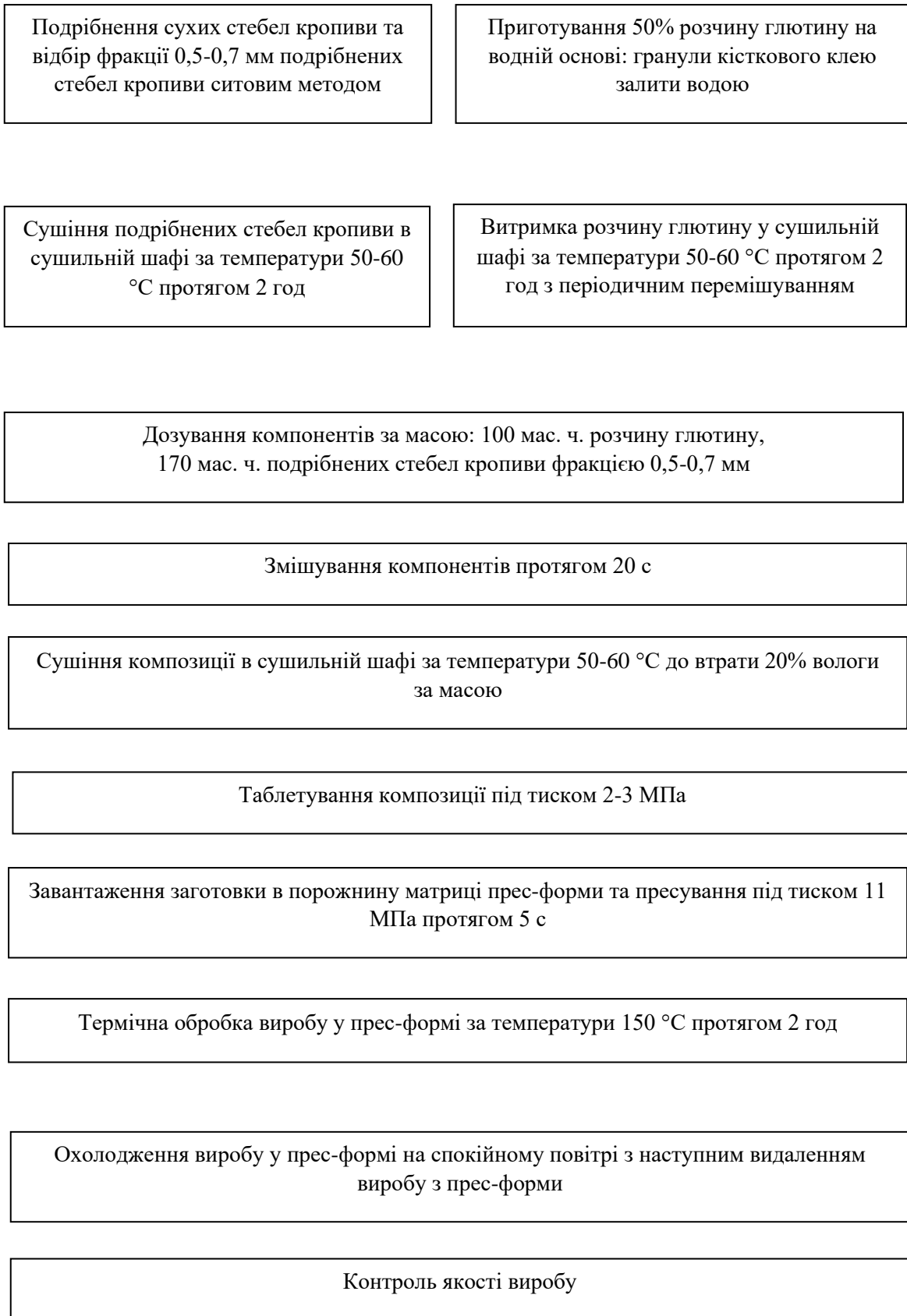


Рис. 4.30. Схема технологічного процесу формування біокомпозитних виробів з вмістом подрібнених стебел кропиви

Розчин глютину 50% готують на водній основі: гранули кісткового клею заливають водою у співвідношенні 1:1. Дану суміш в герметичній посудині ставлять в сушильну шафу за температури 50-60 °С протягом 2 год з періодичним перемішуванням з метою забезпечення однорідності розчину глютину.

Перед початком формувальної операції проводять дозування компонентів за масою: на 100 мас. ч. розчину глютину необхідно 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви (фракція 0,5-0,7 мм). Далі проводять змішування компонентів механічним способом за допомогою змішувача з швидкістю обертання ножів 25000 об/хв протягом 20 с. На наступному етапі проводять підсушування суміші в сушильній шафі за температури 50-60 °С до втрати 20% вологи за масою. Вода входить до складу глютинового розчину, однак перешкоджає структуруванню матеріалу, тому проводять видалення зайвої вологи з композиції. Далі проводять таблетування композиції під тиском 2-3 МПа та завантаження заготовки в порожнину матриці прес-форми з наступним пресуванням під тиском 11 МПа протягом 5 с

Термічну обробку виробів проводять у прес-формі в камерній печі за температури 150 °С з витримкою протягом 2 год. Охолоджують вироби у прес-формі на спокійному повітрі з метою уникнення високих залишкових напружень та пружної післядії. Далі виріб випресовують із прес-форми та піддають механічній обробці за необхідності з метою видалення облою.

Завершальною операцією технологічного процесу є контрольна, де виріб оглядають візуально для виявлення структурних дефектів у вигляді тріщин та для визначення відповідності геометричних розмірів. Вимірювання геометричних розмірів виробу проводять з врахуванням допустимих відхилень за допомогою штангенциркуля або лінійки.

Порівняльну характеристику розроблених біокомпозитних матеріалів з відомим аналогом (ДСП) подано в таблиці. 4.12.

Таблиця 4.12. Порівняльна характеристика розроблених матеріалів з ДСП

Механічні властивості	Розроблені біокомпозитні матеріали			ДСП
	140 мас. ч. подрібненої соломи	170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви	190 мас. ч. кавової гущі	
Міцність на стискання, МПа	76-82	115-121	76-79	10-11
Ударна в'язкість, кДж/м ²	4,2-4,5	3,3-3,5	3,1-3,3	15-30

4.7. Висновки

1. Встановлено, що для біокомпозитів із нижчим вмістом наповнювача доцільно проводити більші ступені підсушування композиції (25%) і, навпаки, для біокомпозитів із вищим вмістом наповнювача достатньо меншого ступеня підсушування композиції (20%). Формування біокомпозитних матеріалів за основним режимом термічної обробки (1 год 150 °С + пресування + 1 год 150 °С) забезпечує найвище значення (79,6 МПа) міцності на стискання. За оптимальної тривалості витримки в тепловому полі відбувається підвищення рідкотекучості глютинового в'язучого, в результаті чого макромолекули глютину проникають та рівномірно розподіляються на поверхні та в пустотах частинок кавової гущі. Це сприяє процесу структурування біокомпозитного матеріалу, що полягає в утворенні додаткових хімічних зв'язків між ущільненими компонентами композиції під впливом теплового поля. Встановлено, що із збільшенням щільності композиції (від 1,17 г/м³ до 1,38 г/м³) в прес-формі спостерігається зниження на 13-15% міцності на стискання біокомпозитів, наповнених кавовою гущею в кількості 190 мас. ч. та 200 мас. ч. Найвищі значення міцності на стискання 73,2 МПа та 74,8 МПа отримано для біокомпозитів з концентрацією розчину глютину 50% із щільністю композиції 1,17 г/см³ та 1,38 г/см³ відповідно.

2. Серед біокомпозитів, які піддавались термічній обробці за нижчих температур 100 °С та 120 °С, найвищі значення міцності на стискання 42,9 МПа та 47,8 МПа відповідно отримано для біокомпозитів з концентрацією глютину 38% порівняно із біокомпозитами із концентрацією розчину глютину 43% та 50%. Однак дані значення міцності на стискання є нижчими в 1,6-1,7 раз порівняно із максимальним значенням міцності на стискання (74,8 МПа) біокомпозитів із концентрацією глютину 50%, які піддавались термічній обробці за температури 150 °С з витримкою протягом 2 годин. Тому зниження температури термічної обробки до 100 °С та 120 °С є недоцільним, оскільки за вищої температури 150 °С формується більша кількість хімічних зв'язків між біополімерною матрицею та наповнювачем, що вказує на вищий ступінь структурування біокомпозитних матеріалів. Проведення додаткової термічної обробки з витримкою біокомпозитів в тепловому полі протягом 3 годин додатково підвищує їх міцність на стискання на 9-24%, що становить 40,6 МПа і 70,1 МПа за вмісту кавової гущі 190 мас. ч. та 200 мас. ч. відповідно. Підвищення міцності біокомпозитів можна пояснити вищим структуруванням біокомпозитних матеріалів внаслідок додаткового видалення надлишку вологи. Збільшення витримки до 4 годин є не доцільним, оскільки призводить до незначного зниження міцності на стискання біокомпозитів.

3. Ударна в'язкість біокомпозитних матеріалів зростає до 3,55 кДж/м² у випадку використання в процесі формування біокомпозитів питомого навантаження 8 МПа. Це пов'язано з вмістом в глютиновій матриці частинок кавової гущі, які в процесі пресування під впливом питомого навантаження 8 МПа менш деформуються порівняно з пресуванням під тиском 11 МПа. Підвищення стійкості до впливу динамічних навантажень відбувається за рахунок формування оптимальної щільності біокомпозитного матеріалу, яка визначається низьким ступенем деформації частинок кавової гущі. Використання питомого навантаження 8 МПа під час формування біокомпозитного матеріалу дозволяє покращити структурування глютинових біокомпозитів за рахунок утворення нових хімічних зв'язків, що підтверджено

наявністю асиметричних деформаційних $-CH_3$ та деформаційним $-N-H$ коливань, а також валентних $-C=O-$ та $-C=C-$ коливань. Формування біокомпозитів з використанням питомого навантаження 11 МПа призводить до інтенсифікації процесу структурування, що визначається зміщенням смуг поглинання в область нижчих хвильових чисел. Це вказує на формування матеріалу з підвищеним ступенем напруженості та зниженою стійкістю до впливу динамічних навантажень.

4. Методом багатофакторного експерименту визначено, що біокомпозитні матеріали мають найвищі значення ударної в'язкості ($6,02 \text{ кДж/м}^2$) за оптимального вмісту дискретних волокон кропиви (164,4 мас. ч.), а також оптимального ступеня підсушування композиції (28,4%), температури термічної обробки ($154 \text{ }^\circ\text{C}$) та тиску пресування (8,2 МПа).

5. Визначено, що сновним компонентом кісткового клею є колаген, який становить 95-96%. Досліджено, що основним компонентом (більше 91% залежно від наповнювача) біокомпозитів з вмістом відходів рослинного походження, є целюлоза. Решта виявлених хімічних елементів є домішками, сумарний вміст яких не перевищує 9%.

6. Розроблено технологічний процес формування виробів (тари) з біокомпозитних матеріалів з вмістом 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви фракції 0,5-0,7 мм, призначених для упакування скляної продукції. Основними операціями технологічного процесу формування виробів з біокомпозитного матеріалу є заготівельна, формувальна та контрольна.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

1. Біокомпозити з оптимальним вмістом подрібнених стебел зернових культур (150 мас. ч.) та ступенем втрати вологи композиції 20 % мають високу межу міцності на стискання 82,8 МПа, що пов'язано з підвищенням ступеня структурування біокомпозитного матеріалу. Біокомпозити з вмістом 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви та ступенем втрати вологи композиції 20% мають найвищу міцність на стискання 121,0 МПа, що вказує на оптимальне співвідношення глютинової матриці та наповнювача. Встановлено, що для біокомпозитів із нижчим вмістом наповнювача доцільно проводити більші ступені підсушування композиції (25%) і, навпаки, для біокомпозитів із вищим вмістом наповнювача достатньо меншого ступеня підсушування композиції (20%).

2. Формування біокомпозитних матеріалів, наповнених кавовою гущею (200 мас. ч.), за основним режимом термічної обробки (1 год 150 °С + пресування + 1 год 150 °С) забезпечує найвище значення (79,6 МПа) міцності на стискання, що пов'язано з оптимальною тривалістю витримки в тепловому полі. В такому випадку відбувається підвищення рідкотекучості глютинового в'язучого, в результаті чого макромолекули глютину проникають та рівномірно розподіляються на поверхні та в пустотах частинок кавової гущі з утворенням додаткових фізичних та хімічних зв'язків.

3. Розроблені біокомпозитні матеріали з вмістом волокнистого наповнювача, сформовані під тиском 11 МПа, мають складний спектр смуг поглинання на ІЧ-спектрограмі, що вказує на присутність функціональних груп та високий ступінь структурування біокомпозиту.

Біокомпозити, які містять дисперсний наповнювач (200 мас. ч. кавової гущі), ударна в'язкість підвищується у випадку використання тиску пресування 8 МПа. Це пояснюється відсутністю пружної післядії, яка призводить до руйнування вже утворених зв'язків в матеріалі. За оптимального тиску 8 МПа та концентрації розчину глютину 50% відбувається формування біокомпозитів,

наповнених кавовою гущею, із щільністю $1,17 \text{ г/см}^3$ та межею міцності на стискання $75,8 \text{ МПа}$.

5. Методом багатофакторного планування експерименту визначено, що біокомпозитні матеріали мають найвище значення ударної в'язкості $6,02 \text{ кДж/м}^2$ за оптимального вмісту дискретних волокон кропиви $164,4 \text{ мас. ч.}$, ступеня підсушування композиції $28,4\%$, температури термічної обробки $154 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску пресування $8,2 \text{ МПа}$.

6. Розроблено технологічний процес формування виробів (тари) на основі біокомпозитних матеріалів з вмістом 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви (фракція $0,5\text{-}0,7 \text{ мм}$), призначених для упакування скляної продукції. Ступінь підсушування композиції становить 20% за масою. Режим термічної обробки біокомпозитів в прес-формі: витримка в печі за температури $150 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин. Основними операціями технологічного процесу формування виробів на основі біокомпозитного матеріалу є заготівельна, формувальна та контрольна.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bourmaud A., Corre Y.-M., Baley C. (2015). Fully biodegradable composites: Use of poly-(butylene-succinate) as a matrix and to plasticize 1-poly-(lactide)-flax blends. *Industrial Crops and Products.*, 64, 251-257.
2. Weng Y.-X., Jin Y.-J., Meng Q.-Y., Wang L., Zhang M., Wang Y.-Z. (2013). Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing.*, 32(5), 918-926.
3. Iyer K. A., Torkelson J. M. (2015). Dispersion and property enhancements in polyolefin/Soy flour biocomposites prepared via melt extrusion followed by solid-state shear pulverization, *Macromol. Mater. Eng.*, 300(8), 772-784.
4. Koushal V., Sharma R., Sharma M., Sharma R., Sharma V. (2014). Plastics: Issues challenges and remediation. *International Waste Resources*, 4(1), 1-6.
5. Thompson R. C., Moore C. J., Saal F. S., Swan S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, 364(1526), 2153-2166.
6. Asyraf M.R.M., Ishak M.R., Sapuan S.M., Yidris N., Ilyas R.A. (2020). Woods and composites cantilever beam: A comprehensive review of experimental and numerical creep methodologies. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 6759-6776. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.013>
7. Syafri E., Sudirman, Mashadi, Yulianti E., Deswita, Asrofi M., et al. (2019). Effect of sonication time on the thermal stability, moisture absorption, and biodegradation of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) nanocellulose-filled bengkuang (*Pachyrhizus erosus*) starch biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6223-6231. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.016>
8. Ilyas R.A., Sapuan S.M. (2020). The preparation methods and processing of natural fibre bio-polymer composites. *Current Organic Synthesis*, 16(8), 1068-1070. <https://doi.org/10.2174/157017941608200120105616>.

9. Shevchenko T., Ranjbari M., Esfandabadi Z.S., Danko Y., Bliumska-Danko K. (2022). Promising Developments in Bio-Based Products as Alternatives to Conventional Plastics to Enable Circular Economy in Ukraine Promising Developments in Bio-Based Products as Alternatives to Conventional Plastics to Enable Circular Economy in Ukraine. *Recycling*, 7(2), 20. <https://doi.org/10.3390/recycling7020020>
10. Scaffaro R., Maio A., Gammino M. (2022). Hybrid biocomposites based on polylactic acid and natural fillers from *Chamaerops humilis* dwarf palm and *Posidonia oceanica* leaves, 5, 1988-2001. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00534-y>
11. More A.P. (2022). Flax fiber-based polymer composites: a review. *Adv Compos Hybrid Mater*, 5, 1-20. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00246-9>
12. Scaffaro R., Maio A., Gulino E.F., Alaimo G., Morreale M. (2021). Green composites based on PLA and agricultural or marine waste prepared by FDM. *Polymers (Basel)*, 13(9), 1361. <https://doi.org/10.3390/polym13091361>
13. Gunti R., Ratna Prasad A.V., Gupta A.V. (2018). Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: jute, sisal, and elephant grass. *Polymer Composites*, 39(4), 1125-1136. <https://doi.org/10.1002/pc.24041>
14. Shahabaz S.M., Sharma S., Shetty N., Shetty S.D., Gowrishankar M.C. (2021). Influence of temperature on mechanical properties and machining of fibre reinforced polymer composites: a review. *Engineered Science*, 16, 26-46. <https://doi.org/10.30919/es8d553>
15. Mahmuda A., Uddin Md H., Tania I.S. (2022). Biocomposites based on natural fibers and polymers: A review on properties and potential applications, 41(17-18). <https://doi.org/10.1177/07316844211070609>
16. Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S.K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77: 1-25.

17. Ortega F., Versino F., López O.V., García M.A. (2021). Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products. *Emergent Materials*, 5(3), 873-921. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00319-x>
18. Zhang J.-F., Sun X. (2004). Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride, *Biomacromolecules*, 5(4), 1446-1451.
19. Misra M., Vivekanandhan S., Mohanty A.K., Denault J. (2011). Nanotechnologies for agricultural bioproducts. In: Moo-Young M, editor. *Comprehensive Biotechnology*, 3, 119-127.
20. Schantz L., Schagerlöf H., Karlsson E.N., Ohlin M. (2014). Characterization of the substitution pattern of cellulose derivatives using carbohydrate-binding modules. *BMC Biotechnol*, 14(113), 1-8. [10.1186/s12896-014-0113-9](https://doi.org/10.1186/s12896-014-0113-9)
21. Almasi H., Ghanbarzadeh B., Entezami A.A. (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 1-5. [10.1016/j.ijbiomac.2009.10.001](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.10.001)
22. Maitra J., Singh N. (2014). Swelling behavior of starch chitosan polymeric blend. *An Int. J.*, 4(2), 22-27.
23. Vilpoux O., Averous L. (2004). Chapter 18: Starch-based plastics. Book 3 - *Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers*. 521-553.
24. Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – An overview. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 982-1021.
25. Aksakal R., Mertens C., Soete M., et al. (2021). Applications of discrete synthetic macromolecules in life and materials science: recent and future trends. *Advanced Science*, 8, 2004038.
26. Sanyang M.L., Ilyas R.A., Sapuan S.M., Jumaidin R.. (2018). Sugar palm starch-based composites for packaging applications, in *Bionanocomposites for Packaging Applications*. ed. by Jawaid M, Swain SK (Springer International Publishing), 125-147.

27. Liu W., Wang Z., Liu J., et al. (2020). Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing. *Food Hydrocoll*, 108, 106006. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106006>
28. Gouveia T.I.A., Biernacki K., Castro M.C.R., et al. (2019). A new approach to develop biodegradable films based on thermoplastic pectin. *Food Hydrocoll*, 97, 105175. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105175>
29. Giancone T., Torrieri E., Di P.P., et al. (2011). Effect of surface density on the engineering properties of high methoxyl pectin-based edible films. *Food Bioprocess Techno*, 4, 1228-1236. [10.1007/s11947-009-0208-9](https://doi.org/10.1007/s11947-009-0208-9)
30. Liu L.S., Liu C.K., Fishman M.L., Hicks K.B. (2007). Composite films from pectin and fish skin gelatin or soybean flour protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 2349-2355. [10.1021/jf062612u](https://doi.org/10.1021/jf062612u)
31. Yu Z., Ji Y., Bourg V., et al. (2020). Chitin- and cellulose-based sustainable barrier materials: a review. *Emergent Materials*, 3, 919-936. [10.1007/s42247-020-00147-5](https://doi.org/10.1007/s42247-020-00147-5)
32. Valencia-Sullca C., Vargas M., Atarés L., Chiralt A. (2018). Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. *Food Hydrocoll*, 75, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.008>
33. Olabarrieta I., Gällstedt M., Ispizua I., et al. (2006). Properties of aged montmorillonite-wheat gluten composite films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1283-1288. <https://doi.org/10.1021/jf0522614>
34. Ferdosian F., Yuan Z., Anderson M., et al. (2014). Synthesis of lignin-based epoxy resins: optimization of reaction parameters using response surface methodology. *RSC Adv.* 4, 31745-31753.
35. Zhu J., Chandrashekhara K., Flanigan V., Kapila S. (2004). Curing and Mechanical Characterization of a Soy-Based Epoxy Resin System. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6), 3513-3518. [10.1002/app.13571](https://doi.org/10.1002/app.13571)
36. Raquez J.-M., Deléglise M., Lacrampe M.-F., et al. (2010). Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review. *Progress in Polymer Science*, 35(4), 487-509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>

37. Kaplan D.L. (1998). Introduction to biopolymers from renewable resources. Biopolymers from renewable resources. Verlag Berlin Heidelberg New York: Springer, 1-29.
38. Kaushik, M.S., Verma G. (2020). Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. Carbohydr. Polymers, 82(2), 337-345.
39. Mansouri N., Yuan Q, Huang F. (2011). Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. BioResources, 6(3), 2647-2662. [10.15376/biores.6.3.2647-2662](https://doi.org/10.15376/biores.6.3.2647-2662)
40. Seniha Güner F., Yağcı Y., Tuncer Erciyas A. (2006). Polymers from triglyceride oils. Progress in Polymer Science, 31, 633-670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>
41. Facca A.G., Kortschot M.T., Yan N. (2007). Predicting the elastic modulus of natural fiber reinforced thermoplastics, Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 37, 1660-1671.
42. Czub P. (2009). A comparison of the syntheses of high molar mass epoxy resins on the basis of two groups of modified vegetable oils. Macromol. Symp., 277, 162-170.
43. Liang G., Chandrashekhara K. (2006). Cure kinetics and rheology characterization of soy-based epoxy resin system. Journal of Applied Polymer Science 102, 3168-3180.
44. Koronis G., Silva A., Furtado S. (2016). Applications of Green Composite Materials (Chapter 10). In book: Biodegradable Green Composites, 312-337. [10.1002/9781118911068.ch10](https://doi.org/10.1002/9781118911068.ch10)
- 45.. Mansor M.R, Taufiq M.J., Ghani A.F. (2020). Natural Resources Based Green Composite Materials. Composite Materials: Applications in Engineering, Biomedicine and Food Science, 169-199.
46. Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S.K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 77, 1-25.

47. Sharma P. (2021). Opportunity of Non-Wood Forest Products in Biocomposites. In book: Biocomposites. [10.5772/intechopen.97825](https://doi.org/10.5772/intechopen.97825)
48. Mann G.S., Singh L.P., Kumar P. (2018). Green composites: A review of processing technologies and recent applications. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(3), 1017-1171. [10.1177/0892705718816354](https://doi.org/10.1177/0892705718816354)
49. Bhat K.M., Rajagopalan J., Mallikarjunaiah R., Rao N.N., Sharma A. (2021). Eco-Friendly and Biodegradable Green Composites. In book: Biocomposites. [10.5772/intechopen.98687](https://doi.org/10.5772/intechopen.98687)
50. Lee B.H., Kim H.J., Yu W.R. (2009). Fabrication of Long and Discontinuous Natural Fiber Reinforced Polypropylene Biocomposites and Their Mechanical Properties. *Fiber and Polymers*, 10, 83-90.
51. Ahmad I., Baharum A., Abdullah I. (2006). Effect of Extrusion Rate and Fiber Loading on Mechanical Properties of Twaron Fiber-thermoplastic Natural Rubber (TPNR) composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25, 957-965.
52. Facca A.G., Kortschot M.T., Yan N. (2007). Predicting the tensile strength of natural fiber reinforced thermoplastics. *Composites Science and Technology*, 67, 2454-2466.
53. Li X., Panigrahi S., Tabil L.G. (2009). A Study on Flax Fiber-Reinforced Polyethylene Biocomposites. *Applied Engineering in Agriculture*, 25, 525-531.
54. Panigrahy B.S., Rana A., Chang P., Panigrahi S. (2006). Overview of Flax Fiber Reinforced Thermoplastic Composites. *Canadian Biosystems Engineering Journal*, 06-165, 1–12. [10.13031/2013.22104](https://doi.org/10.13031/2013.22104)
55. Lu Y., Weng L., Cao X. (2006). Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydr. Polymers*, 63(2), 198-204.
56. Hu R., Lim J. K. (2007). Fabrication and Mechanical Properties of Completely Biodegradable Hemp Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites. *Journal of Composite Materials*, 41, 1655-1669.

57. Liu L., Yu J., Cheng L., Qu W. (2009). Mechanical Properties of poly (butylenes succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fiber. *Composites Part A*, 40, 669-674.
58. Prachayawarakorn J., Sangnitidej P., Boonpasith P. (2010). Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. *Carbohydr. Polymers*, 81(2), 425-433.
59. Wan Y. Z., Luo H., He F., Liang H., Huang Y., Li X. L. (2009). Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposite. *Composites Science and Technology*, 69(7), 1212-1217.
60. Prachayawarakorn J., Chaiwatyothin S., Mueangta S., Hanchana A. (2013). Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites, *Materials Design*, 47, 309-315.
61. López J.P., Mutjé P., Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S., Gironès J. (2013). Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products*, 44, 300-305.
62. Karimi S., Dufresne A., Tahir P. Md., Karimi A., and Abdulkhani A. (2014). Biodegradable starch-based composites: Effect of micro and nanoreinforcements on composite properties. *Journal of Materials Science*, 49(13), 4513-4521.
63. George M., Chae M., Bressler D. C. (2016). Composite materials with bast fibres: Structural, technical, and environmental properties. *Progress in Materials Science*, 83, 1-23.
64. Azwa Z. N., Yousif B. F., Manalo A. C., Karunasena W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, 47, 424-442.
65. Kunanopparat T., Menut P., Morel M.-H., Guilbert S. (2008). Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(5), 777-785.

66. Mehanny S., Farag M., Rashad R. M., Elsayed H. (2012). Fabrication and characterization of starch based bagasse fiber composite. In Volume 3: Design, Materials and Manufacturing, Parts A, B, and C. [10.1115/IMECE2012-86265](https://doi.org/10.1115/IMECE2012-86265)
67. Elsayed H., Farag M., Megahed H., Mehanny S. (2012). Influence of flax fibers on properties of starch-based composites. In Volume 3: Design, Materials and Manufacturing, Parts A, B, and C, 1397.
68. Ibrahim H., Farag M., Megahed H., Mehanny S. (2014). Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydrate Polymers*, 101, 11-19.
69. Darwish L. R., El-Wakad M. T., Farag M., Emar M. (2013). The use of starch matrix-banana fiber composites for biodegradable maxillofacial bone plates. In *Recent Advances in Biology, Medical Physics, Medical Chemistry, Biochemistry and Biomedical Engineering*, 70.
70. Bhat K. M., Rajagopalan J., Mallikarjunaiah R., Rao N. N., Sharma A. (2021). Eco-Friendly and Biodegradable Green Composites. [10.5772/intechopen.98687](https://doi.org/10.5772/intechopen.98687)
71. Pizzi A., Papadopoulou A. N., Policardi F. (2020). Wood Composites and Their Polymer Binders. *Polymers (Basel)*, 12(5), 1115.
72. Erdogan F. (2016). Thermal characterization of vegetable tannin reinforced TPU-based bio-composites. *Sustainable Bioplastics*, 4(1).
73. Oksman K., Skrifvars M., Selin J.-F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composite Science and Technology*, 63, 1317-1324.
74. Sarker F., Potluri P., Afroj S., et al. (2019). Ultrahigh performance of nanoengineered graphene-based natural jute fiber composites. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(23), 21166-21176.
75. Petinakis E., Yu L., Edward G., et al. (2009). Effect of matrix-particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly(lactic acid)/wood-flour micro-composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 17, 83-94.

76. Salasinska K., Barczewski M., Górny R., et al. (2018). Evaluation of highly filled epoxy composites modified with walnut shell waste filler. *Polymer Bulletin*, 75, 2511-2528. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2163-3>

77. Salasinska K., Barczewski M., Borucka M., Górny R. L., Kozikowski P., Celiński M., Gajek A. (2019). Thermal Stability, Fire and Smoke Behaviour of Epoxy Composites Modified with Plant Waste Fillers. *Polymers*, 11(8), 1234. <https://doi.org/10.3390/polym11081234>

78. Sarki J., Hassan S. B., Aigbodion V. S., Oghenevweta J. E. (2011). Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2381-2385. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.025>

79. Савчук П.П., Садова О.Л., Кашицький В.П., Кальба Є.М., Климовець О.Б. (2020). Дослідження властивостей біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами природного походження. *Наукові нотатки, Випуск 69*, 75-81. 10.36910/6775.24153966.2020.69.11

80. Садова О.Л., Кашицький В.П., Мельничук М.Д., Смолянкін О.О., Мисковець С.В. (2020). Дослідження властивостей біокомпозитів, наповнених високодисперсним порошком крохмалю. *Наукові нотатки, Випуск 70*, 35-42. 10.36910/6775.24153966.2020.70.5

81. Hajnalka H., Racz I., Anandjiwala R. D. (2008). Development of HEMP Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21, 165-174.

82. Verma D. (2018). Green Composites and Their Properties. In *Green Approaches to Bicomposite Material Science and Engineering*, 148-165.

83. La Mantia F. P., Morreale M. (2011). Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), 579-588.

84. sharathShekar H. S., Ramachandra M. (2018). Green Composites: A Review. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), Part 3, 2518-2526.

85. Hull D., Clyne T. W. (2012). *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Cambridge. 360. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139170130>

86. Ye P., Reitz L., Horan C., Parnas R. (2006). Manufacture and Biodegradation of Wheat Gluten/Basalt Composite Material. *Journal of Polymers and the Environment*, 14, 1–7.
87. Carranco J., Palumbo M., Lacasta A. M. (2017). Development of bio-based insulation materials for the improvement of thermal comfort of housing in Burkina Faso. *EcoGRAFI 2nd International Conference on Bio-based Building Materials & 1st Conference on ECOlogical valorisation of GRANular and FIBrous materials*, June 21th - 23th 2017, Clermont-Ferrand, France, 35(2), 679-684.
88. Boudjema H. L., Bendaikha H. (2015). Composite materials derived from biodegradable starch polymer and Atriplex halimus fibers. *e-Polymers*, 15(6), 419-426.
89. Mehanny S., Darwish L., Ibrahim H., El-Wakad M. T., Farag M. (2016). High-Content Lignocellulosic Fibers Reinforcing Starch-Based Biodegradable Composites: Properties and Applications. In *Composites from Renewable and Sustainable Materials*. [10.5772/65262](https://doi.org/10.5772/65262)
90. Fuqua M. A., Ulven C. A. (2008). Preparation and Characterization of Polypropylene Composites Reinforced with Modified Lignocellulosic Corn Fiber. *Materials Science, Environmental Science*. [10.13031/2013.24770](https://doi.org/10.13031/2013.24770)
91. Ibrahim H., Farag M., Megahed H., Mehanny S. (2014). Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydrate Polymers*, 101, 11-19.
92. Darwish L. R., El-Wakad M. T., Farag M., Emara M. (2013). The use of starch matrix-banana fiber composites for biodegradable maxillofacial bone plates. *Recent Advances in Biology, Medical Physics, Medical Chemistry, Biochemistry and Biomedical Engineering*, 70.
93. Takagi H., Ichihara Y. (2004). Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers. *JSME International Journal Series A*, 47(4), 551–555.
94. Ochi S. (2006). Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(11), 1879-1883.

95. Hemsri S., Grieco K., Asandei A. D., Parnas R. S. (2012). Wheat gluten composites reinforced with coconut fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(7), 1160-1168.
96. Correa A. C., Carmona V. B., Simão J. A., Capparelli Mattoso L. H., Marconcini J. M. (2017). Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL): morphological, rheological, thermal and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 167, 177-184.
97. Shujun W., Jiugao Y., Jinglin Y. (2006). Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene film. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(1), 65-70.
98. Xiong H. G., Tang S. W., Tang H. L., Zou P. (2008). The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, 71(2), 263-268.
99. Yu W., Yang F., Wang L., Liu Y., Shi J. (2020). Starch-Based Fishing Composite Fiber and Its Degradation Behavior. *International Journal of Polymer Science*, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2020/9209108>
100. Ibrahim M. M., Moustafa H., Abd ELRahman E. N., Mehanny S., Hemida M. H., El-Kashif E. (2020). Reinforcement of Starch Based Biodegradable Composite Using Nile Rose Residues. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 6160-6171.
101. Bodîrlău R., Teacă C. A., Spiridon I. (2014). Green composites comprising thermoplastic corn starch and various cellulose-based fillers. *BioResources*, 9(1), 39-53.
102. Li X., Panigrahi S., Tabil L. G. (2009). A Study on Flax Fiber-Reinforced Polyethylene Biocomposites. *Applied Engineering in Agriculture*, 25, 525-531.
103. Vo Hong N., Pyka G., Wevers M., Goderis B., Van Puyvelde P., Verpoest I., Van Vuure A. W. (2015). Processing rigid wheat gluten biocomposites for high mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 79, 74-81.

104. Kim S. (2008). Processing and properties of gluten/zein composite. *Bioresource Technology*, 99(6), 2032-2036.

105. Martins I. M. G., Magina S. P., Oliveira L., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Neto C. P., Gandini A. (2009). New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *Composites Science and Technology*, 69(13), 2163-2168.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.012>

106. Rosa M. F., Chiou B., Medeiros E. S., Wood D. F., Williams T. G., Mattoso L. H. C., Orts W. J., Imam S. H. (2009). Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. *Bioresource Technology*, 100(21), 5196-5202.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.085>

107. Jerman M., Dušek J., Böhm M., Černý R. (2021). Composite material based on rape straw and environmentally friendly adhesive. *AIP Conference Proceedings*, 2343, 030008. <https://doi.org/10.1063/5.0047731>

108. Dušek J., Jerman M., Podlena M., Böhm M., Černý R. (2021). Sustainable composite material based on surface-modified rape straw and environment-friendly adhesive. *Construction and Building Materials*, 300, 124036.

109. Shevchenko T., Ranjbari M., Shams Esfandabadi Z., Danko Y., Bliumska-Danko K. (2022). Promising Developments in Bio-Based Products as Alternatives to Conventional Plastics to Enable Circular Economy in Ukraine. *Recycling*, 7(2), 20. <https://doi.org/10.3390/recycling7020020>

110. Кашицький В.П., Садова О.Л., Савчук П.П., Малець В.М., Мазурок В.С., Мисковець С.В. (2021). Оптимізація складу та технології формування біокомпозитів на основі крохмального в'язучого. *Наукові нотатки*, 71, 353-359.

111. Кашицький В.П., Малець В.М., Садова О.Л., Шегинський В.О. (2022). Експлуатаційні характеристики глютинових біокомпозитів, наповнених деревним борошном. *Наукові нотатки*, 73, 216-221.

<https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.73.31>

112. Кашицький В. П., Садова О.Л., Заболотний О.В., Малець В.М., Мазурок В.С. (2022). Розробка біокомпозитів, наповнених продуктами

переробки вторинної сировини рослинного походження. Вісник Вінницького політехнічного інституту, 1(160), 95-102. ISSN 1997-9266.

113. Кашицький В.П., Савчук П.П., Садова О.Л., Мазурок В.С., Костриця О.В. (2022). Формування нових біокомпозитів на основі вторинної сировини, отриманої рециклінгом біокомпозитних виробів. Наукові нотатки, 74, 115-121. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.74.19>

114. Schellmann N. C. (2007). Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation. *Studies in Conservation*, 52(Supplement-1), 55-66. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.55>

115. Wilde A. (2006). Zur heutigen Herstellung von Glutinleim. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 20(2), 379–406.

116. Електронний ресурс: <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/mediums-binders-glues/63000-bone-glue-pearls.html>

117. Hickman D., Sims T. J., Miles C. A., Bailey A. J., de Mari M., Koopmans M. (2000). Isinglass/collagen: denaturation and functionality. *Journal of Biotechnology*, 79, 245-257.

118. Rivers S., Umney N. (2003). *Conservation of Furniture*. Butterworths-Heinemann, Oxford/Auckland, 156-173, 442.

119. Електронний ресурс: <https://www.kremer-pigmente.com/en/information/product-information/natural-animal-glues/>

120. Електронний ресурс: <https://terrachrom.com/products/bone-glue>

121. Електронний ресурс: <https://www.cremonatools.com/mpattachment/file/download/id/204/>

122. Електронний ресурс: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BC%D0%B0>

123. Zhang L., Larsson A., Moldin A., Edlund U. (2022). Comparison of lignin distribution, structure, and morphology in wheat straw and wood. *Industrial Crops and Products*, 187, part B, 115432. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115432>

124. Mohammed A. A. B. A., Omran A. A. B., Hasan Z., Ilyas R. A., Sapuan S. M. (2021). Wheat Biocomposite Extraction, Structure, Properties and Characterization: A Review. *Polymers*, 13(21), 3624. <https://doi.org/10.3390/polym13213624>
125. Електронний ресурс: https://en.wikipedia.org/wiki/Used_coffee_grounds
126. Karmee S. K. (2017). A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Management*, 72, 240-254. 10.1016/j.wasman.2017.10.042
127. Електронний ресурс: https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D0%B2%D0%B0_%D0%B4%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%BC%D0%BD%D0%B0
128. Bisht S., Bhandari S., Bisht N. (2012). *Urtica dioica* L.: An Undervalued, Economically Important Plant. *Agricultural Science Research Journal*, 2, 250-252.
129. Viotti C., Albrecht K., Amaducci S., Bardos P., Bertheau C. (2022). Nettle, a Long-Known Fiber Plant with New Perspectives. *Materials (Basel)*, 15(12), 4288. <https://doi.org/10.3390/ma15124288>
130. Bisht S., Bhandari S., Bisht N. (2012). *Urtica dioica* L.: An Undervalued, Economically Important Plant. *Agricultural Science Research Journal*, 2, 250-252.
131. Kumar S., Gangil B., Singh Mer K., Gupta M., Patel V. (2020). Bast Fiber-Based Polymer Composites. In *Hybrid Fiber Composites* (pp. 147-167). John Wiley & Sons, Ltd., Weinheim, Germany. ISBN 978-3-527-82457-1.
132. Smuga-Kogut M., Szymanowska-Powalowska D., Markiewicz R., Piskier T., Kogut T. (2021). Ionic liquid pretreatment of stinging nettle stems and giant miscanthus for bioethanol production. *Scientific Reports*, 11, 18465.
133. Садова О.Л., Вишинський М.І. Оптимізація технології отримання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур // *Товарознавчий вісник: збірник наукових праць*. – Випуск 15, частина 2. – Луцьк, 2022. – С. 72-82. DOI: <https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2022-16-6>
134. Кашицький В. П., Садова О.Л., Вишинський М.І., Мисковець С.В. Формування глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими

стеблами зернових культур / Вісник Вінницького політехнічного інституту. – Випуск 1 (166). – Вінниця, 2023. – С. 65-71. DOI: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-65-71>

135. Sadova O., Vyshynskiy M. Study of mechanical properties and structure of biocomposites filled with chopped stalks of cereals crops // Наукові нотатки. – Випуск 79. – Луцьк, 2024. – С. 16-22. DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.79.2>

136. Садова О.Л., Вишинський М.І., Сергійчук Д.І. Міцність на стискання біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами кропиви. Якість та безпечність товарів: [матеріали ІХ міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (16 квітня 2025 року) / за наук. ред. к.т.н., доц. О.В. Пахолок. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2025. – С. 63-64.

137. Kashytskyi, V., Sadova, O., Vyshynskiy M., Shehynskiy O., Marchuk N. (2024). Development of glutinous biocomposite materials filled with coffee grounds. Commodity Bulletin, 17(2), 72-81. DOI: <https://doi.org/10.62763/ef/2.2024.72>

138. Електронний ресурс: https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2021/02/lecture_1.pdf

139. Електронний ресурс: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B3%D0%B5%D0%BD>

140. Електронний ресурс: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/3607/kolagen>

141. Електронний ресурс: <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/5653/1/%D0%91%D1%96%D0%BE%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F%20%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D1%87%D0%BD%D0%BE%D1%97%20%D1%82%D0%BA%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%BD%D0%B8.pdf>

142. Електронний ресурс: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D0%BB%D1%8E%D0%BB%D0%BE%D0%B7%D0%B0>

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Луцького національного
технічного університету


Вахович Є.М.
27 лютого 2025 р.


ЗАТВЕРДЖУЮ

ТОВ «КАРКАСНИЙ БУДИНОК»

Стефанович В.І.

2025 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ





Даний акт складений в тому, що в 2025 р. працівниками та аспірантами Луцького національного технічного університету проведено дослідження механічних властивостей біокомпозитних матеріалів, сформованих за технологією, що розроблена к.т.н., професором кафедри матеріалознавства Кашицьким В.П., к.т.н., доцентом кафедри матеріалознавства Садовою О.Л., аспірантами кафедри матеріалознавства Вишинським М.І. та Чернотою Є.Ю. Розробка технології полягає у формуванні в прес-формі під тиском біокомпозитних матеріалів, на основі 50% розчину глютину та 150 мас. ч. подрібнених стебел зернових культур або 170 мас. ч. подрібнених стебел кропиви, зі ступенем втрати вологи композиції 20%. Термічна обробка біокомпозитів полягає у витримці за температури 150 °С протягом 2 годин.

У результаті досліджень для розроблених біокомпозитних матеріалів з вмістом подрібнених стебел зернових культур визначено наступні характеристики: межа міцності на стискання (76-82 МПа), ударна в'язкість (4,2-4,5 кДж/м²). Для розроблених біокомпозитних матеріалів з вмістом подрібнених стебел кропиви визначено наступні характеристики: межа міцності на стискання (115-121 МПа), ударна в'язкість (3,3-3,5 кДж/м²).

Наукове значення роботи полягає у визначенні оптимального вмісту подрібнених стебел зернових культур (кропиви) та режиму формування біокомпозитних матеріалів для виготовлення упаковки скляної продукції із високою міцністю та стійкістю до ударних навантажень.

Від Луцького національного

технічного університету

 В.П. Кашицький
 О.Л. Садова
 М.І. Вишинський
 Є.Ю. Чернота

Від ТОВ «КАРКАСНИЙ БУДИНОК»

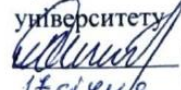
Директор  Стефанович В.І.

Головний спеціаліст  Совінський Г.В.

Додаток Б

Проектор з науково-педагогічної роботи
та досліджень

Луцького національного технічного
університету

 проф. Лютак О.М.
17 січня 2025 р.

АКТ

впровадження (використання) результатів
дисертаційної роботи
у начальний процес

НДР Розробка біокompatитних матеріалів на основі глютину, наповнених продуктами
переробки відходів рослинного походження

(назва теми)

розроблено

біокompatитні матеріали на основі глютину, наповнені відходами рослинного походження

(назва результатів досліджень, що впроваджуються)

Комісія в складі:

Голова комісії: д.т.н., проф. Ткачук В.В.

(голова вченої ради факультету)

Члени комісії: к.т.н., проф. Кашицький В.П., к.т.н., доц. Мельничук М.Д.

к.т.н., доц. Садова О.Л.

Встановлення впровадження в навчальний процес наступних результатів досліджень та місце їх
використання: вдосконалено лекційний курс (30 год) та лабораторні роботи (45 год) з
дисципліни «Компатитні та дисперсні матеріали».

(назва курсу (спецкурсу), курсових робіт, лабораторних робіт, семінарських занять, число годин тощо)

«17» січня 2025 р.

Голова комісії:  д.т.н., проф. Ткачук В.В.

Члени комісії:  к.т.н., проф. Кашицький В.П.

 к.т.н., доц. Мельничук М.Д.

 к.т.н., доц. Садова О.Л.

Додаток В



УКРАЇНА

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

вул. Львівська, 75, м. Луцьк, 43018, тел.: +38(0332)74-61-03
e-mail: rector@lntu.edu.ua, web: www.lntu.edu.ua
код ЄДРПОУ 05477296

29.03.2025 р. № 549/01-14

на № _____ від _____

ДОВІДКА

**про впровадження результатів дисертаційної роботи
Вишинського Михайла Ігоровича**

**на тему «Розробка біокомпозитних матеріалів на основі глютину, наповнених
продуктами переробки відходів рослинного походження», подану на здобуття
наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 132 Матеріалознавства**

Дисертаційна робота Вишинського Михайла Ігоровича на тему «Розробка біокомпозитних матеріалів на основі глютину, наповнених продуктами переробки відходів рослинного походження» є актуальною та характеризується високим ступенем наукової новизни. Робота виконана згідно плану науково-дослідних робіт Луцького національного технічного університету, зокрема «Розробка захисних покриттів на основі модифікованих епоксикомпозитних матеріалів» (№ д/р 0121U108249), «Розробка складу, технології формування та дослідження властивостей композитних матеріалів різнофункціонального призначення» (№ д.р. 0124U001936). Автором розроблено технологію формування біокомпозитів, досліджено їх механічні властивості та проаналізовано структуру, а також проведено оптимізацію вмісту наповнювача та режимів формування біокомпозитів методом багатофакторного планування експерименту.

Проректор з НІР та досліджень



Олена ЛЮТАК

Олена Лютак
0501085442

Додаток Г



УКРАЇНА

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

вул. Львівська, 75, м. Луцьк, 43018, тел.: +38(0332)74-61-03
e-mail: rector@lntu.edu.ua, web: www.lntu.edu.ua
код ЄДРПОУ 05477296

28.03.2025р № 609/01-14

на № _____ від _____

ДОВІДКА

**про апробацію результатів дисертаційної роботи
Вишинського Михайла Ігоровича
на тему «Розробка біокомпозитних матеріалів на основі глютину, наповнених
продуктами переробки відходів рослинного походження»**

Дисертаційна робота Вишинського Михайла Ігоровича на тему «Розробка біокомпозитних матеріалів на основі глютину, наповнених продуктами переробки відходів рослинного походження» характеризується високим ступенем наукової новизни та має практичне застосування. Здобувачем розроблено технологію формування біокомпозитів на основі компонентів природного походження, досліджено механічні властивості біокомпозитів та проаналізовано їх структуру.

Результати наукових досліджень впроваджено в навчальний процес для оновлення лекційного курсу (30 год) та лабораторних робіт (45 год) з дисципліни «Технології порошкових та композиційних матеріалів». В змістовий модуль 1 «Композитні матеріали» додано тему «Біокомпозитні матеріали», де розглядаються наступні питання: види матриць природного походження; види наповнювачів природного походження; особливості технології отримання біокомпозитних матеріалів; огляд сучасних розроблених біокомпозитів та їх області застосування. Лабораторні роботи оновлено введенням нової лабораторної роботи, тема якої «Технологія виготовлення біокомпозитних матеріалів на основі кісткового клею».

Перший проректор



Надія КОВАЛЬЧУК

Оксана Садова
0987075423



ПРАЦІ ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:

1. Кашицький В.П. Розробка складу біокомпозитів, наповнених деревним борошном, з підвищеною стійкістю до горіння / В.П. Кашицький, В.М. Малець, О.Л. Садова, **М.І. Вишинський**, Р.П. Голодюк // Наукові нотатки. – Випуск 72. – Луцьк, 2021. – С. 74-79. DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.11>. *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*
2. Садова О.Л., **Вишинський М.І.** Оптимізація технології отримання біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур // Товарознавчий вісник: збірник наукових праць. – Випуск 15, частина 2. – Луцьк, 2022. – С. 72-82. DOI: <https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2022-16-6> *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*
3. Кашицький В. П., Садова О.Л., **Вишинський М.І.**, Мисковець С.В. Формування глютинових біокомпозитних матеріалів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур / Вісник Вінницького політехнічного інституту. – Випуск 1 (166). – Вінниця, 2023. – С. 65-71. DOI: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-65-71> *(Внесок автора – постановка задач, проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*
4. Sadova O., **Vyshynskiyi M.** Study of mechanical properties and structure of biocomposites filled with chopped stalks of cereals crops // Наукові нотатки. – Випуск 79. – Луцьк, 2024. – С. 16-22. DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.79.2> *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*
5. Kashytskyi, V., Sadova, O., **Vyshynskiyi M.**, Shehynskiyi O., Marchuk N. (2024). Development of glutinous biocomposite materials filled with coffee grounds. Commodity Bulletin, 17(2), 72-81. DOI: <https://doi.org/10.62763/ef/2.2024.72> *(Внесок автора – літературний огляд, проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*

Тези доповідей:

6. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Формування екологічно безпечних біокомпозитних матеріалів. Якість та безпечність товарів: [матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (13 травня 2022 року) / за наук. ред. д.т.н., проф. В.В. Ткачук. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2022. С. 157-158. *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*

7. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Вплив ступеня підсушування біокомпозиції на міцність при стисканні біокомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 21-22 жовтня 2022 р., м. Луцьк. – Луцьк: ІВВ Луцького НТУ, 2022. – С. 97-98. *(Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).*

8. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Еко-безпечні біокомпозитні матеріали на основі подрібнених стебел зернових культур. Якість та безпечність товарів: [матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (28 квітня 2023 року) / за наук. ред. д.т.н., проф. В. В. Ткачук. – Луцьк : Вежа-Друк, 2023. – С. 177-179. *(Внесок автора – постановка задач, проведення експерименту, аналіз отриманих результатів, формулювання висновків).*

9. Sadova O., Kashytskyi V., **Vyshynskyi M.**, Kuciel S. Optimization of the mode of thermal treatment of biocomposites filled with coffee grounds. Якість та безпечність товарів: [матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (05 квітня 2024 року) / за наук. ред. к.т.н., доц. О.В. Пахолюк. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2024. – С. 63-64. *(Внесок автора – постановка задач, проведення експерименту, математична обробка та аналіз отриманих результатів).*

10. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Ударна в'язкість біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами зернових культур. Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали та програма XI Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 23–26 квітня 2024 р.) / редкол.: О. Г. Гусак, І. В. Павленко. – Суми : Сумський державний університет, 2024. – С. 140. (*Внесок автора – постановка задач, проведення експерименту, математична обробка та аналіз отриманих результатів*).

11. Садова О.Л., Кашицький В.П., **Вишинський М.І.** Вплив попередньої обробки композиції на структурування біокомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 18-19 жовтня 2024 р., м. Луцьк. Луцьк: ІВВ ЛНТУ, 2024. – С. 85-87. (*Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів*).

12. Садова О.Л., Вишинський М.І., Сергійчук Д.І. Міцність на стискання біокомпозитів, наповнених дискретними волокнами кропиви. Якість та безпечність товарів: [матеріали IX міжнародної науково-практичної конференції, Луцьк (16 квітня 2025 року) / за наук. ред. к.т.н., доц. О.В. Пахолюк. Луцький національний технічний університет. Луцьк: відділ іміджу та промоції. ЛНТУ, 2025. – С. 63-64. (*Внесок автора – проведення експерименту, аналіз отриманих результатів*).

Патенти України на корисну модель:

13. Пат. 154480 Україна. Спосіб отримання біокомпозитного матеріалу на основі кісткового клею / Кашицький В.П., Садова О.Л. Боярська І.В., **Вишинський М.І.**, Мазурок В.С.; заявник і патентовласник Луцький національний технічний ун-т. – № u201302986; заявл. 12.05.23; опубл. 15.11.23, Бюл. № 46. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1771378/> (*Внесок автора – здійснено пошук аналогів та прототипу*).