

Міністерство освіти і науки України

Луцький національний технічний університет
Факультет митної справи, матеріалів та технологій

Кафедра матеріалознавства

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»**

**Вплив гранулометричного складу суміші частинок
натуральних наповнювачів на
фізико-механічні властивості біокомпозитів / The
effect of the granulometric composition of particle
mixture of natural fillers on the physical and
mechanical properties of biocomposites**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи Мм-21
Коханський Віталій Олегович

(підпис)

Керівник:
к.т.н., професор
Кашицький Віталій Павлович

(підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту
«__» _____ 2025 р.
Гарант освітньої програми:
к.т.н., доцент
Мельничук Микола Дмитрович

(підпис)

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій

Кафедра матеріалознавства

Ступінь вищої освіти: магістр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 132 Матеріалознавство

Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Імбирович Н.Ю.

“___” _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Коханському Віталію Олеговичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Вплив гранулометричного складу суміші частинок натуральних наповнювачів на фізико-механічні властивості біокомпозитів

керівник роботи Кашицький В.П., к.т.н., професор,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “05” 06.2025 р. № 282/01-02

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи
«06» грудня 2025 р.

3. Вихідні дані до роботи літературні джерела, властивості вихідних матеріалів, методи досліджень властивостей матеріалів

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, 1. Огляд технічної літератури, 2. Матеріали та методики досліджень, 3. Властивості біокомпозитних матеріалів, Висновки, Список використаних джерел, Додатки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Мета та завдання роботи (1 л. ф. А4);

2. Методики досліджень (1 л. ф. А4);

3. Формування зразків (1 л. ф. А4);

4. Твердість біокомпозитів (1 л. ф. А4);

5. Міцність на стискання (1 л. ф. А4);

6. Ударна в'язкість (1 л. ф. А4);

7. Формування структури (1 л. ф. А4);

8. Характер руйнування (1 л. ф. А4);

9. Висновки (2 л. ф. А4).

АНОТАЦІЯ

Коханський В.О. Вплив гранулометричного складу суміші частинок натуральних наповнювачів на фізико-механічні властивості біокомпозитів.

Рукопис.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Матеріалознавство» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

В роботі проведено аналіз сучасних літературних джерел, що дозволяє оцінити ступінь використання наповнювачів природного походження у виробках конструкційного призначення, а також розглянути процеси структурування біополімерних матриць під час формування біокомпозитних матеріалів.

В роботі описано основні властивості компонентів у вихідному стані, подано методики досліджень фізико-механічних властивостей та технологію формування біокомпозитних зразків. Описано властивості та структуру розроблених біокомпозитних матеріалів різного гранулометричного складу.

Магістерська робота складається з графічної частини та пояснювальної записки.

Пояснювальна записка містить 54 сторінки формату А4, 15 рисунків та 40 літературних джерел. Графічна частина містить 10 листів формату А4 у додатку А.

Ключові слова: біополімерна матриця, розчин глютину, структура, твердість, міцність на стискання, ударна в'язкість.

					MP 0525.00.000 ПЗ			
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Вплив гранулометричного складу суміші частинок натуральних наповнювачів на фізико-механічні властивості біокомпозитів	Літ.	Арк.	Аркушів
Розробив	Коханський						3	54
Перевірив	Кашицький							
Н.контр	Мисковець							
Затв.	Імбірович					ЛНТУ, кафедра матеріалознавства, гр. Мм-21		

ANNOTATION

Kokhanskyi V.O. The effect of the granulometric composition of particle mixture of natural fillers on the physical and mechanical properties of biocomposites. Manuscript.

Master's qualification work of EP "Materials Science" specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2025.

Master's qualification work consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of used sources, and appendix.

The work contains an analysis of modern literary sources, which allows us to assess the degree of use of fillers of natural origin in structural products, as well as to consider the processes of structuring biopolymer matrices during the formation of biocomposite materials.

The work describes the main properties of the components in the initial state, presents methods for studying physical and mechanical properties and the technology for forming biocomposite samples. The properties and structure of the developed biocomposite materials of different particle size distribution are described.

The master's thesis consists of a graphic part and an explanatory note.

The explanatory note contains 54 pages of A4 format, 15 figures and 40 literary sources. The graphic part contains 10 sheets of A4 format in Appendix A.

Keywords: biopolymer matrix, gluten solution, structure, hardness, compressive strength, impact toughness.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Перспективи впровадження біокомпозитних матеріалів на основі біополімерних матриць.....	7
1.2. Практика використання наповнювачів природного походження у розробці біокомпозитів	9
1.3. Висновки і постановка задач досліджень.....	22
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	24
2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів.....	24
2.2. Методи дослідження фізико-механічних властивостей	32
2.3. Технологія формування біокомпозитних зразків.....	36
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	41
3.1. Дослідження фізико-механічних характеристик біокомпозитів.....	41
3.2. Аналіз структури та характеру руйнувань біокомпозитів.....	46
ВИСНОВКИ.....	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	50
Додатки	

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

На теперешній час ринок відчуває зростання попиту на екологічно чисті продукти, що призвело до розширення використання нової біосировини. Як наслідок, попит на біополімери різко зріс не лише в традиційних галузях, таких як пакування, але й у таких сферах, як транспорт, електроніка та автомобільна промисловість, які мають високий потенціал прибутку, включаючи медичний сектор. Сучасна тенденція спрямована на зменшення загального впливу на навколишнє середовище. Таким чином, зростає увага до полімерних матеріалів, отриманих з екологічно чистих джерел, які мають здатність до розкладання або деградації природним шляхом. Зростаючий попит на легкодоступні матеріали спонукав промисловість та наукові кола досліджувати нові полімерні кандидати, придатні для різноманітного застосування. Серед цих матеріалів полімолочна кислота (PLA) виділяється як дуже цікавий варіант, враховуючи її хімічні та фізичні характеристики, які роблять її життєздатною заміною полімерів на основі нафти в різних галузях.

Крім того, PLA може бути армований наповнювачами або волокнами для задоволення певних структурних вимог, що підвищує її привабливість. Більше того, поєднання PLA з наповнювачами пропонує економічну ефективність, покращення жорсткості та екологічну сумісність. Незважаючи на те, що PLA є дорогим, має обмежену молекулярну масу та низьку доступність, він виявився дуже корисним у медичних застосуваннях, таких як тканинні каркаси, імплантати тощо. Однак, останні досягнення у економічно ефективних процесах виробництва PLA з високою молекулярною масою сприяли його використанню як заміни синтетичним полімерам, таким як PS, PET, PE тощо, які є полімерами нафтохімічного походження, у текстильній та пакувальній промисловості.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Перспективи впровадження біокомпозитних матеріалів на основі біополімерних матриць

В останні роки спостерігається зростаючий інтерес до використання натуральних волокон або наповнювачів як армуючих елементів у полімерних матрицях [1]. Синтетичні та біополімери, а також їх композити відіграють важливу роль у різних промислових та побутових цілях. Значна кількість дослідників зосередилася на вивченні натуральних волокон як армуючих елементів для композитних матеріалів. Порівняно з неорганічними наповнювачами, основними перевагами натуральних наповнювачів є їхня низька вартість, низька щільність, здатність до оновлення, біорозкладність, доступність тощо.

Щоб протидіяти негативному впливу на навколишнє середовище упаковки на основі нафтохімічних речовин, біополімери вивчалися більш інтенсивно протягом останніх десятиліть як альтернативний матеріал. Полі(молочна кислота) (PLA) – це біопластик, який привертає все більший комерційний інтерес у різних секторах, включаючи біомедицину, автомобільну промисловість, будівництво, сільське господарство, товари одноразового використання та упаковку харчових продуктів [2]. Таким чином, зростаючі виробничі потужності PLA, за прогнозами, становитимуть 37,9% світових виробничих потужностей біопластику до 2027 року. PLA – це аліфатичний поліестер, який складається з полімеризованих лактидних будівельних блоків з відкритим кільцем. Молочна кислота отримується шляхом ферментації сільськогосподарських вуглеводів (наприклад, з кукурудзи, цукрової тростини, тапіоки та картоплі). Порівняно з більшістю

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

біополімерів, PLA має хороші механічні властивості та може бути термічно оброблена за допомогою лиття під тиском, екструзії або видудання плівки, що робить її привабливою для пакувальної промисловості. Однак, висока вартість та іноді низькі бар'єрні властивості PLA порівняно з нафтохімічними альтернативами обмежують його застосування. Використання композитів на основі PLA може бути варіантом для підвищення біорозкладності та зниження вартості упаковки на основі PLA.

Полімеризація з розкриттям кільця лактиду, циклічного димеру, що утворюється з молочної кислоти, є одним із двох методів, що використовуються в комерційному виробництві для створення PLA [3]. PLA, будучи термопластичним аліфатичним поліестером, виготовляється з невикопних відновлюваних природних ресурсів, таких як цукровий буряк, кукурудза, картопля, цукрова тростина меляса та інші джерела. Це досягається шляхом ферментації полісахаридів або цукру, що дозволяє завершити біологічний цикл у формі біодеградації PLA та фотосинтезу. Полімеризація з розкриттям кільця молочною кислотою як метод виявилася найчастіше використовуваним для створення PLA з високою молекулярною масою. Однак, для розширення та оптимізації якостей PLA, важливо зрозуміти вплив та взаємодію між розподіленими підкріплювачами, такими як добавки, мікронаповнювачі або нанопоповнювачі, та матрицею PLA. Роблячи це, можна покращити властивості PLA та досягти підвищеного рівня ефективності та результативності в його застосуванні.

Використання біокомпозитів на основі PLA вважається сталим рішенням для зменшення забруднення пластиком, але відсутність у них надійних механічних та термічних властивостей обмежує їхнє застосування в різних промислових застосуваннях. Щоб подолати це обмеження, дослідники досліджували використання різних нанопоповнювачів для покращення характеристик біокомпозитів, отриманих з PLA.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

У літературі здебільшого вивчалось завантаження наповнювача та сумісність між природними наповнювачами з відходів/побічних продуктів та полімерами, такими як PLA. Хоча розмір частинок наповнювача може мати вирішальний вплив на композит [4], існує лише невелика кількість досліджень, що досліджують вплив розміру частинок гідрофільного наповнювача в композитах PLA.

1.2. Практика використання наповнювачів природного походження у розробці біокомпозитів

Розробка біорозкладних та перероблюваних матеріалів з відновлюваних ресурсів, таких як натуральні волокна та біополімери, привернула увагу, оскільки вони виявилися придатними для заміни матеріалів на основі нафти [5]. Це пов'язано зі зростаючим тиском з боку споживачів та екологічного законодавства щодо пошуку відповідної заміни матеріалів на основі нафти. Такі промислові сектори, як автомобільна, пакувальна та аерокосмічна, змушені шукати екологічно чисті та стійкі матеріали. Промислова екологія, зелена хімія, сталий розвиток та екологічна ефективність чинять тиск на ці галузі, щоб вони впроваджували відновлювані та екологічно чисті матеріали. Переваги використання стійких та екологічно чистих матеріалів залежать від екологічних переваг, таких як зменшення викидів газів, що спричиняють глобальне потепління, глобальна стійкість, економічна ефективність та сталий розвиток економіки. Відповідно, було опубліковано низку статей та оглядових робіт про біокомпозити, отримані з натуральних волокон та біополімерів, як відповідні альтернативи для заміни композитів на основі нафти [6, 7]. Широкі поточні дослідження біокомпозитів, вироблених з відновлюваних ресурсів, пропонують унікальну можливість розширити потенціал та доступність численних природних ресурсів для розробки біорозкладних та/або перероблюваних біокомпозитів.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Біокомпозит – це композитний матеріал, який складається з двох основних компонентів: матриці та наповнювача, де принаймні один з цих двох компонентів походить з натуральних волокон або біоматеріалу. Як правило, наповнювачі отримують з натуральних волокон. Високонантажені біокомпозити-наповнювачі складаються з полімерної матриці з високою об’ємною часткою армуючих волокон або частинок, зазвичай отриманих з природних джерел, таких як деревина, коноплі, льон або інші рослинні волокна. Перевагою біокомпозитів є те, що вони дешеві та екологічно чисті [8]. Існують деякі практичні застосування біокомпозиту в різних галузях промисловості, таких як стінові панелі, покрівля, підлогові покриття, ізоляція, декоративні елементи, компоненти інтер’єру для автомобільної промисловості (дверні панелі, приладові панелі, спинки сидінь) тощо. Використання відходів сільськогосподарської, плантаційної або лісової продукції для виготовлення біокомпозиту є гарним способом зменшити використання невідновлюваних ресурсів та підтримувати екологічну стійкість. Тим не менш, натуральні волокна є гідрофільними. Вони легко поглинають воду, що призводить до поганих механічних властивостей. Вода, поглинена натуральним волокном у біокомпозиті, може спричинити зниження механічних властивостей, таких як модуль розриву та модуль пружності. Це відбувається тому, що поглинена волога послаблює міжфазні зв’язки між волокнами та матрицею, тим самим знижуючи ефективність передачі навантаження. У практичних застосуваннях, таких як будівельні матеріали, автомобільна промисловість або спортивне обладнання, таке зниження механічних властивостей може зменшити термін служби та експлуатаційні характеристики біокомпозитів.

Крім того, водопоглинання призводить до збільшення ваги композиту та змін розмірів, таких як набухання. Зміни розмірів можуть впливати на стабільність компонентів біокомпозиту, що є проблемою у високоточних застосуваннях, таких як автомобільні інтер’єрні панелі або меблеві вироби. Неконтрольоване набухання може спричинити структурні тріщини або

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

деформації біокомпозитів. З іншого боку, очікується, що склад натуральних волокон у виробництві біокомпозиту має бути більшим, ніж склад матриці або полімерної композиції, щоб використовувати більше натуральних волокон, ніж полімерів. На властивості композиту впливає склад натуральних волокон. Для великих композицій наповнювача (більше 50%) експлуатаційні характеристики біокомпозитів знижуються. Тому дуже важливо вивчити, як покращити характеристики біокомпозитів з великими волокнистими композиціями (біокомпозит з високим вмістом наповнювача).

Біонаповнювачі, такі як натуральні волокна (НВ), отримали значну увагу як альтернативна заміна традиційним синтетичним наповнювачам завдяки своїм привабливим властивостям, таким як біорозкладність, низька вартість та щільність, відновлюваність, незначні викиди вуглекислого газу (CO₂) та висока питома міцність [9]. Крім того, відмінною особливістю натуральних волокон є те, що вони дешевші за синтетичні волокна та мають низький рівень екологічної небезпеки та небезпеки для здоров'я під час виробництва порівняно зі скловолокном. Ще однією перевагою є те, що натуральні волокна можна використовувати для розробки кращих акустичних та теплоізолюючих нетканих матеріалів завдяки їхній порожнистій та лігноцелюлозній природі. Натуральні волокна, такі як цукрова тростина, коноплі, джут, сизаль, льон, курауа, як відомо, мають високу міцність на розтяг і можуть ефективно використовуватися для композитів у численних сферах застосування. Іншими типами біонаповнювачів, які є відновлюваними та поширеними в природі, є рисове лушпиння та лігнін. Лігнін є третім за доступністю природним полімером у природі після целюлози та геміцелюлози, тоді як рисове лушпиння є одним із побічних продуктів (20%), що утворюються в результаті помелу рису [10].

Ще одним цікавим моментом для цих типів нановолокна, згаданих вище, є те, що вони містять 40...90% целюлози, яку можна екстрагувати та використовувати для армування як целюлозні волокна та/або целюлозні

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

нановолокна. Екстраговані целюлозні волокна та/або целюлозні нановолокна потім використовуються для армування широкого спектру полімерних матриць для покращення їхніх механічних властивостей. Цікаво, що також спостерігається зростаюча тенденція до застосування целюлози та/або целюлозних нановолокнистих матеріалів, екстрагованих з агроприродних ресурсів, таких як рисова лущиння; багаса цукрової тростини; пшенична солома; стебло кукурудзи та ананас. Целюлоза вважається майже необмеженим джерелом сировини в умовах зростаючого попиту на біосумісні та екологічно чисті продукти [11]. Крім того, целюлоза забезпечує стабільність та міцність волокон і є основним структурним компонентом у волокні. Кількість целюлози у волокні безпосередньо впливає на корисність волокна для численних застосувань, властивості та економіку виробництва волокна. Наприклад, для таких застосувань, як папір і текстиль, будуть застосовні волокна з вищим вмістом целюлози, тоді як фракції з вищим вмістом геміцелюлози переважно використовуватимуть для виробництва етанолу та інших продуктів ферментації, через легкість гідролізу геміцелюлози до ферментованих цукрів.

Натуральні волокна не викликають жодних екологічних ускладнень, пов'язаних з утилізацією більшості наповнювачів на синтетичній основі. Отже, вони використовуються у виробництві гібридних композитів та біокомпозитів завдяки біорозкладним характеристикам, на відміну від синтетичних армованих композитів. І навпаки, основними недоліками біонаповнювачів у композитних матеріалах є їхня погана сумісність з полімерними матрицями та їхня гідрофільна природа, що призводить до відносно високої схильності до сорбції вологи [12]. Ці недоліки призводять до зниження механічних характеристик, що погіршує розмірну стабільність композитів. Тим не менш, у літературі повідомляється про різні види хімічної обробки модифікації натуральних волокон для покращення їх адгезійної сумісності з полімерними матрицями, а також для зменшення поглинання

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

вологи. Гідрофільна гідроксильна група з поверхні волокна модифікується за допомогою різних хімічних обробок, таких як бензоїлювання; ацетилювання; луг; силан; малеатовані зв'язуючі агенти; ізоціанати. Повідомлялося про акрилування, перманганати та багато інших обробок, зосереджені на застосуванні реагентних функціональних груп, що здатні реагувати з функціональними групами в структурі волокна і, таким чином, змінювати його склад.

Модифікація сприяє сумісності волокна з полімерними матрицями і, що найважливіше, зменшує поглинання вологи. Крім того, хімічна модифікація не тільки модифікує волокна, але й покращує їхню міцність, а в композитних матеріалах підвищує їх механічні властивості.

Вплив вологи на характеристики біокомпозиту можна мінімізувати, додавши дрібні наповнювачі або нанонаповнювачі. Кілька досліджень показали, що розмір натуральних волокнистих наповнювачів відіграє важливу роль у визначенні загальної продуктивності композитів. Дослідження епоксидної ДСП з рисової соломи показало, що розмір частинок рисової соломи суттєво впливає на механічні та фізичні властивості епоксидної ДСП з рисової соломи. Це дослідження продемонструвало, що використання менших частинок рисової соломи в епоксидній ДСП може підвищити її механічну міцність та довговічність.

В роботі авторів [13] вивчали вплив розміру волокон з порожніх плодоніжок олійної пальми (Oil Palm Empty Fruit Bunch) на міцність поліпропіленового композиту. Розміри волокон Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) становили 0,180 мм, 0,250 мм, 0,300 мм та 0,355 мм. Склад OPEFB становив 20 мас.%. Вони виявили, що в'язкість на розрив збільшилася з 0,89 МПа (для розміру волокна 0,355 мм) до 1,16 МПа (для розміру волокна 0,180 мм). Це дослідження також виявило, що зв'язок між волокном і матрицею кращий у композитах з меншими волокнами OPEFB. Це

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

пояснюється тим, що дрібні частинки можуть краще проникати в полімерну матрицю, тим самим зміцнюючи міжфазний зв'язок.

В роботі авторів [14] досліджували вплив розміру частинок пальмового хребта Вашингтонії (черешок або центральна жорстка частина листка пальми роду *Washingtonia*) на плити будівлі. Лимонну кислоту використовували як натуральний сполучний матеріал. Розмір наповнювачів був менше 0,25 мм, 0,25...1,00 мм, 1...2 мм, 2...4 мм та 4...8 мм. Вони виявили, що щільність картону збільшилася з 0,687 г/см³ (розмір частинок 4...8 мм) до 0,812 г/см³ (розмір частинок менше 0,25 мм).

Товщинне набухання та водопоглинання також покращилися зі зменшенням розміру частинок. Модуль розриву збільшився з 2,77 Н/мм² (розмір частинок 4...8 мм) до 12,5 Н/мм² (розмір частинок менше 0,25 мм).

В роботі авторів [15] досліджували вплив розміру частинок на властивості епоксидних композитів, армованих наповнювачами з харчових відходів. Розміри частинок наповнювачів становили 0,100...0,250 мм, 0,350...0,500 мм та 0,650...0,800 мм зі складом 15 мас.%. Їхні результати показали, що щільність та міцність композиту на вигин збільшилися з 0,9919 г/см³ до 1,0913 г/см³ та з 36 МПа до 59 МПа при зменшенні розміру наповнювача з 0,600...0,800 до 0,100...0,250 мм відповідно. Таким чином, вищезазначені дослідження показують, що властивості біокомпозиту можна покращити шляхом зменшення розміру наповнювача.

Серед різноманітних натуральних волокон, волокна порожніх плодів олійної пальми (OPEFB) стали перспективним армуючим матеріалом для полімерних композитів. Порожні плоди олійної пальми є відходами переробки пальмової олії. Індонезія має значну кількість OPEFB. Однак ці відходи ще не використовуються оптимально. Тим часом OPEFB містить 57,8% целюлози, яка потенційно може бути використана як композитний наповнювач [16]. Целюлоза відіграє вирішальну роль у визначенні міцності волокон. Вміст целюлози в натуральних волокнах суттєво впливає на загальні характеристики

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

біокомпозиту. Волокна з вищим вмістом целюлози мають кращу міцність на розтяг і вигин завдяки міцній кристалічній структурі целюлозних мікрофібрил, що підвищує ефективність передачі навантаження всередині композитної матриці. У кількох дослідженнях ОРЕФВ використовувався як армуючий матеріал у біокомпозитах.

В роботі авторів [17] досліджували механічні властивості композитів, армованих випадковим чином коротким волокном, виготовлених з пальмових волокон та епоксидної матриці. Склад пальмового волокна становив 5, 10, 15 та 20 об.%. Додавання пальмового волокна до епоксидної матриці зменшило міцність на згин та модуль згину композиту.

Автори роботи [18] включили ОРЕФВ до епоксидної смоли зі складом 20 об.% волокна ОРЕФВ та 80 об.% епоксидної смоли. Результати їхнього дослідження показали, що міцність на розтяг та модуль розтягу біокомпозиту ОРЕФВ становили 10 МПа та 1712 МПа, відповідно, що значно менше, ніж міцність епоксидної смоли. Автори роботи [19] також показали, що додавання ОРЕФВ до епоксидної матричної смоли знизило механічні властивості біокомпозиту. В результаті розробки біокомпозиту, використано ОРЕФВ та кенаф як наповнювачі та епоксидну смолу як матрицю. Аналіз їхнього дослідження показав, що міцність на розтяг та вигин зменшується зі збільшенням складу ОРЕФВ.

В роботах [20, 21] розглянули полімерні композити, армовані ОРЕФВ. Автори виявили, що композити, армовані ОРЕФВ, є дуже перспективним екологічно чистим матеріалом у майбутньому, оскільки вони екологічно чисті та економічно ефективні порівняно з синтетичними композитами. Однак існують проблеми, такі як високе поглинання вологи, погані механічні властивості та низька термічна стабільність. У всіх дослідженнях, опублікованих у літературі, використовувався склад з низьким вмістом ОРЕФВ (наповнювач з низьким навантаженням) або високу концентрацію матриці (полімер).

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

Тим часом очікується, що біокомпозитний матеріал матиме більш домінуючий склад натуральних волокон (наповнювач з високим навантаженням), ніж склад матриці (полімер); наприклад, склад ОРЕФВ становить 80 та 20% від складу полімеру.

Як обговорювалося вище, розмір частинок визначає властивості композиту. Характеристики біокомпозиту можна покращити, зменшивши розмір його частинок (розмір наповнювача). Таким чином, зменшуючи розмір наповнювача, можна отримати біокомпозит з хорошими експлуатаційними характеристиками навіть з великим складом наповнювача (наповнювач з високим навантаженням). Тим не менш, роль розміру наповнювача, особливо в епоксидних композитах на основі ОРЕФВ з наповнювачем з високим навантаженням, не досліджувалася. Тому це дослідження має на меті заповнити цю прогалину, досліджуючи вплив різних розмірів наповнювача на фізичні, механічні, теплові та морфологічні властивості біокомпозиту ОРЕФВ-епоксидна смола зі складом 80 об.% ОРЕФВ та 20 об.% матриці. Попередні дослідження показали, що використання 4 типорозмірів наповнювача є достатнім для спостереження впливу розміру наповнювача на механічні та фізичні властивості композитів. Наприклад, в роботі [22] використовували частинки тирси розміром 0,630 мм, 0,125 мм, 0,250 мм та 0,500 мм. В іншій роботі [23] використовували частинки ОРЕФВ розміром 0,180 мм, 0,250 мм, 0,300 мм та 0,355 мм. Таким чином, автори використовували 5 різних розмірів наповнювача: 60, 80, 100, 120 та 140 меш. Матрицею, використаною в цих роботах, була епоксидна смола, оскільки вона є безпечним матеріалом і має чудові адгезійні властивості. Епоксидна смола має кілька переваг, зокрема: добрі механічні властивості, чудову адгезію до різних типів волокон та стійкість до хімічних речовин, таких як кислоти, луги. Крім того, епоксидна смола має низьку водопоглинальну здатність.

Включення твердих частинок або волокнистих наповнювачів у полімерну матрицю може знизити вартість матеріалу та підвищити його

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

біорозкладність, а також його термо-, газобар'єрні та механічні властивості [24, 25]. Для більш екологічно чистих рішень використання натуральних наповнювачів може бути кращим при розробці біокомпозитів. Такі наповнювачі зазвичай є побічними продуктами з дуже низькою економічною цінністю, що характеризуються низькою вартістю та високою доступністю. Включення натуральних побічних продуктів, включаючи, серед іншого, сушені зерна, шкаралупу волоського горіха, шкаралупу кокосового горіха, шкірку фундука, побічні продукти переробки какао, шкаралупу мідій, знекрохмалену касаву, кавову гущу, шкірку ананаса, конопляну лайму, люцерну, виноградне стебло, целюлозні волокна, деревну тирсу, шкаралупу фундука, лляні волокна, кукурудзяний качан та крохмаль, до PLA досліджувалося протягом останнього десятиліття.

Хоча натуральні волокна часто покращують механічні властивості (жорсткість та міцність) завдяки своїй здатності переносити прикладені напруги та навантаження [26], крохмальні наповнювачі показали, що знижують міцність композиту, зменшують проникність кисню та збільшують біодеградацію при додаванні як наповнювач до матриці PLA. Зниження механічних властивостей через включення наповнювача в матрицю ґрунтується на відштовхувальних взаємодіях між гідрофільним наповнювачем та безперервною гідрофобною полімерною фазою. Залежно від типу та, отже, полярності наповнювача та взаємодії між наповнювачем та полімером, збільшення навантаження наповнювача може збільшити або зменшити жорсткість та міцність композиту [27, 28]. Аналогічно, зменшення розміру наповнювача, наприклад, від мікро- до нанорозміру, може значно збільшити жорсткість та міцність на розтяг композитів, що містять однакове навантаження наповнювача.

Високодоступним побічним продуктом з потенціалом як композитний наповнювач є картопляна шкірка (PPeel). Картопля є четвертою за поширеністю культурою у світі (перша – рис, друга – пшениця, а третя –

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

кукурудза). У ланцюжку постачання картоплі приблизно половина зібраних бульб викидається, здебільшого через порушення стандартів якості.

Крім того, очікується, що кількість промислово виробленої поліетиленової олії зросте протягом найближчих років через перехід споживання від свіжої картоплі до продуктів переробки картоплі, що підвищує важливість утилізації побічних потоків поліетиленової олії.

В останні роки PPeel був визначений як потенційний матеріал для біополімерного застосування, або в литих плівках, або як композитний наповнювач. Для композитного застосування було досліджено включення порошку картопляної шкірки в матрицю з поліпропілену (PP) та лінійного поліетилену низької щільності (LLDPE), досліджуючи вплив концентрації наповнювача з картопляної шкірки та додавання компатибілізатора на морфологічні, теплові та фізико-механічні властивості. Теплові та фізико-механічні властивості композитів PPeel-PP були покращені за допомогою компатибілізатора. Збільшення модуля пружності та порівнянна міцність на розтяг (з чистим PP) були отримані при 20% вмісті наповнювача. У композитах PPeel/LLDPE збільшення вмісту наповнювача зменшило міцність на розтяг та пластичність і збільшило модуль пружності та водопоглинання. Також досліджувалися біорозкладні властивості композитів PPeel/PP, що показує збільшення біорозкладу/втрати маси до 10% при максимальній концентрації наповнювача (40% w/w) при збільшенні вмісту наповнювача порівняно з втратою маси 1% чистих зразків LLDPE.

Автори роботи [29] досліджували вплив вмісту наповнювача в порошку PPeel, обробленому лугом, в епоксидній матриці, на фізичні властивості композитів. Автори повідомили про зниження модуля пружності, міцності на розтяг, твердості та міцності на згин при збільшенні вмісту наповнювача.

У цьому дослідженні різні класи порошку картопляної шкірки (0...53 мкм, 125...250 мкм, 315...500 мкм) були включені в матрицю PLA шляхом компаундування та лиття під тиском, щоб дослідити вплив розміру

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

частинок на фізичні властивості біокомпозитів. Через залишковий вміст води в наповнювачі PPeel, біокомпозит PLA-PPeel демонстрував спінювання та часткову деградацію під час лиття під тиском, що призвело до необхідності скорочення часу обробки. Вимірювання FTIR та DSC показали, що існували деякі взаємодії полімер-наповнювач, хоча чіткого висновку не можна зробити, враховуючи результати випробувань на розтяг та вимірювань WVTR. Тому подальші теплові та термомеханічні властивості біокомпозитів PPeel/PLA, а також їх міжмолекулярні взаємодії слід досліджувати за допомогою термогравіметричного аналізу, динамічного механічного аналізу, індексу плинності розплаву та вимірювань молекулярної маси в майбутніх дослідженнях [30].

Розмір частинок наповнювача PPeel суттєво впливав на механічні властивості, особливо на жорсткість зразків, отриманих методом лиття під тиском, що можна пояснити гальмуючим впливом матриці полімеру PLA через включення більших частинок наповнювача.

Було висловлено припущення, що втрата вільного руху в полімері PLA призводить до зниження гнучкості і, отже, до збільшення жорсткості. Таким чином, розмір наповнювача класу PPeel важливий не лише для механічних властивостей, але й для загального вигляду біокомпозитів. Малі частинки PPeel призводили до однорідного вигляду зразків, отриманих методом лиття під тиском, тоді як більші частинки в біокомпозиті були чітко видимі як частинки. Крім того, частинки меншого класу PPeel мали тенденцію менше впливати на механічні властивості та властивості водовідведення, ніж частинки більших класів. Це означає, що для розробки біокомпозитів з використанням природного наповнювача розмір частинок слід ретельно враховувати залежно від застосування.

Загалом, включення PPeel до композитів PLA є перспективним способом включення до біопакувальних матеріалів, таких як матеріал PLA, який є незначною конкуренцією з харчовими продуктами, дешевим та є біопобічним

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

продуктом. Завдяки такому підходу, можна розробити композити, які забезпечують достатній захист упакованого товару, підвищують біорозкладність та знижують витрати, що призводить до більш конкурентоспроможних композитів для застосування в упаковці.

Відсутність адгезії до полімерних матриць є недоліком для широкого використання натуральних наповнювачів у композитах. Гідрофобний характер більшості полімерів та гідрофільний характер природних наповнювачів негативно впливають на адгезію [31...33].

Було показано, що відповідна хімічна обробка, що застосовується до борошна з фінікового каменю (DSF), може призвести до сумісності з полімерною матрицею, що покращує якість біокомпозитів. Різні методи, такі як обробка лугами, обробка силанами або навіть іншими хімічними речовинами, покращили сумісність волокон з полімерною матрицею. Показано, що в результаті застосування хімічної обробки содою та диметоксидиметилсиланом на поверхнях оливкових вичавок та DSF покращуються фізичні та теплові властивості, а саме, термостабільність та зменшується водопоглинання борошна. Після проведення хімічного аналізу деревно-вуглецевої суміші (ДСФ) виявилось, що вона багата на целюлозу і складається на 41,6% з целюлози, 16% з лігніну, 20% з геміцелюлози, 20,3% з екстрагованих речовин, 1,93% золи та, нарешті, 9,2% вологи. Тому рекомендовано використовувати ці види борошна як наповнювачі або армуючі добавки при розробці деревно-полімерних біокомпозитних матеріалів.

Деякі дослідницькі роботи зосереджені на використанні DSF як наповнювача для розробки біокомпозитів [34]. Цей тип натурального наповнювача використовувався переважно в різних сферах застосування як вогнезахисний матеріал або для розробки нових біорозчинних теплоізоляційних матеріалів. Проведено дослідження DSF як вогнезахисного наповнювача в поліамідній-6 матриці не лише через викид величезної кількості частинок (газоподібних продуктів) під час його горіння, таких як H₂O

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

та CO₂, але й через наявність мінеральних оксидів, таких як SiO₂ та Fe₂O₃. Авторами роботи [35] розроблено новий біокомпозит з використанням біорозкладної полі(молочної кислоти) (PLA) та DSF як будівельного ізоляційного матеріалу. Вони рекомендували використовувати ці біокомпозити в ручках кухонного начиння та інших матеріалів, що потребують теплоізоляції. Дослідження механічної поведінки термопластичних полістирольних (PS) композитів, що містять хімічно оброблений DSF, було проведено авторами [36]. В роботі біокомпозити були виготовлені як теплоізоляційні матеріали для використання в будівельній галузі, тоді як експериментальні результати показали, що збільшення вмісту DSF у матриці PS зменшило міцність на стиск, розтяг, та згин, а також модулі пружності біокомпозитів.

Неруйнівний контроль (НДК) за допомогою ультразвуку може бути використаний для визначення різних пружних властивостей (модуль Юнга, модуль об'ємної пружності, модуль зсуву, поздовжній модуль, акустичний імпеданс, коефіцієнт Пуассона тощо). У літературі деякі дослідження були зосереджені на ультразвуковій характеристиці епоксидних матричних композитів, завантажених армуючими елементами або порошками, такими як біовугілля, андезитові відходи, поліетилентерефталатний вуглецевий порошок, та борошно з оливкових кісточок. Різні біокомпозити були успішно отримані в нещодавніх дослідженнях з різною кількістю наповнювачів DSF від 0 до 50 мас.% з інтервалом 10 мас.%.

Авторами робіт [37, 38] виявлено, що збільшення вмісту наповнювача DSF більш ніж на 30 мас.% послаблює властивості матриці PS, тоді як оброблений лугом наповнювач DSF з 30 мас.% вмісту наповнювача ефективно покращує властивості біокомпозиту. З іншого боку, Орал та ін. вивчали. Виходячи з отриманих результатів дослідження за допомогою ультразвукового методу пружних властивостей біокомпозитів на основі епоксидної смоли з вмістом біовугілля, співвідношення складу 70/30 мас.% є

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

найбільш підходящим співвідношенням складу для всіх отриманих композитів. З огляду на вищесказане, дослідження пружних властивостей біокомпозитів на основі GER та DSF як арматури при співвідношенні складу 70/30 мас.% є досить цікавим.

Дослідження, пов'язані з використанням лігноцелюлозних наповнювачів з епоксидною смолою та ультразвуковою характеристикою цих матеріалів, дуже обмежені. Отже, це дослідження спрямоване на визначення пружних властивостей біокомпозитів на основі GER та хімічно обробленого DSF за допомогою методу вимірювання швидкості ультразвукової хвилі.

1.3. Висновки і постановка задач досліджень

Виробництво PLA безперечно залежить від попиту на стійкі біопластики в таких галузях, як автомобілебудування та електроніка, де кінцевим користувачам потрібні порівнянні характеристики продуктивності та обробки зі звичайними полімерами, отриманими з ископного палива. Щоб задовольнити особливі вимоги застосування, необхідні нові товари на основі PLA, такі як спеціалізовані рецептури, нанокompозити та композити з покращеними властивостями. PLA, біорозкладний поліестер, отриманий з відновлюваних ресурсів, має різноманітне застосування в біомедицині, інженерії та упаковці. Його попит зростає разом із попитом клієнтів на екологічно чисті продукти. PLA займає чільне місце на ринку біополімерів. Тим не менш, його фізичні властивості вимагають включення різних волокон, нанонаповнювачів або мікронаповнювачів та селективних добавок до його матриці для покращення його фізичних якостей та досягнення певних характеристик кінцевого використання для інженерних та виробничих застосувань. PLA має високий модуль Юнга та міцність на розрив. Однак, через свою низьку в'язкість та крихкість (відносне подовження при розриві менше 10%), він не підходить для застосувань пластичної деформації під

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

високим тиском. Крім того, його нижча температура склування обмежує його використання у високотемпературних застосуваннях.

З точки зору розробки повністю біокомпозитних матеріалів на біооснові, біоепоксидні смоли є гарною альтернативою синтетичним епоксидним смолам. Ці термореактивні полімери нового покоління розроблені з екологічно чистої епоксидної смоли. Деякі нещодавні дослідження були зосереджені на використанні цієї «зеленої» епоксидної смоли для розробки біокомпозитів, наповнених натуральними волокнами: кенаф/сизаль, сизаль/коноплі, та водяний гіацинт.

Натуральні волокна, такі як рослинні волокна та волокна на основі целюлози, є найпоширенішими біонаповнювачами, доступними у всьому світі для армування різних типів полімерних матриць. Крім того, біонаповнювачі, отримані з сільськогосподарських відходів, таких як жуйка цукрової тростини, соєвий білок, пшенична солома та рисова лушпиння, шкаралупа мелених горіхів, кокосова лушпиння та стебла бавовни, також використовуються для армування полімерів через їхню поширеність та як економічне рішення для управління відходами.

Мета роботи – оптимізація складу біокомпозитного матеріалу конструкційного призначення з вмістом наповнювачів природного походження.

В результаті аналізу сучасних літературних джерел визначено основні завдання, які необхідно вирішити для досягнення мети магістерської роботи:

- визначити механічні характеристики біокомпозитів під впливом статичних навантажень;
- визначити стійкість біокомпозитів до впливу динамічних навантажень;
- дослідити структуру біокомпозитних матеріалів;
- дослідити характер руйнування біокомпозитних матеріалів під впливом статичних навантажень.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів

Кістковий клей – це натуральний клей від світлого до жовтувато-коричневого кольору, який виготовляється шляхом термічного виділення та екстракції гарячою водою з білка колагену сполучної тканини тварин. Ці білкові колоїдні клеї утворюються шляхом гідролізу колагену зі шкіри, кісток, сухожилів та інших тканин, подібно до желатину [39].

Колаген становить близько 25% усіх білків людини. Його назва стосується родини колагенових білків, які відрізняються характеристиками, розташуванням, молекулярною та просторовою структурою. Колаген є дуже гетерогенним. Ланцюги волокон кодуються різними генами та біосинтезуються в різних тканинах. Специфічні особливості окремих типів колагену є результатом відмінностей у посттрансляційних модифікаціях. Колаген є домінуючим елементом сполучної тканини. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям колаген відповідає за цілісність, міцність та еластичність тканин.

Цей природний біополімер постійно синтезується в організмі різними клітинами в різних кількостях, залежно від поточної потреби. Колаген відіграє важливу роль у процесі загоєння, росту тканин, регенерації, а також бере участь у процесах адгезії, росту та диференціації клітин. Ці функції колагену здійснюються головним чином завдяки специфічній структурі його волокон. Ця просторова структура, що називається суперспіраллю, забезпечує корисні властивості колагену, особливо дуже високу механічну міцність. У певних галузях медицини та промисловості колаген широко використовується як

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		24

біополімер, сумісний з людським організмом.

Молекула колагену є правозакрученою спіраллю з трьох α -ланцюгів, що відома під назвою тропоколаген. Один виток спіралі α -ланцюга містить три амінокислотні залишки. Молекулярна маса колагену близько 300 кДа, довжина 300 нм, товщина 15 нм. Тропоколагени (структурні одиниці колагену) спонтанно поєднуються, прикріплюючись один до одного зміщеними на певну відстань кінцями, утворюючи в міжклітинній речовині більші структури. У фібрилярних колагенах молекули зміщені відносно один одного приблизно на 67 нм. Загалом кожен D-період містить чотири цілих і частину п'ятої молекули колагену. Величина 300 нм, поділена на 67 нм (300:67), не дає цілого числа, і довжина молекули колагену розділена на непостійні за величиною відрізки.

Усередині тропоколагенів існує ковалентний зв'язок між ланцюгами, а також деяка непостійна кількість даних зв'язків між самими тропоколагеновими спіралями, що утворюють добре організовані структури (наприклад, фібрили). Більш товсті пучки фібрил формуються за допомогою білків кількох інших класів, включаючи інші типи колагенів, глікопротеїни, протеоглікани, що використовуються для формування різних типів тканин із різних комбінацій одних і тих самих основних білків.

Колагенова фібрила – це напівкристалічна структурна одиниця колагену. Колагенові волокна – це пучки фібрил. Для первинної структури білка характерний високий вміст гліцину, низький вміст сірковмісних амінокислот та відсутність триптофану. Колаген відноситься до тих небагатьох білків тваринного походження, які містять залишки нестандартних амінокислот: близько 21% від загальної кількості залишків припадає на 3-гідроксипролін, 4-гідроксипролін і 5-гідроксилизин. Кожна з α -ланцюгів складається з триад амінокислот. У триадах третя амінокислота завжди гліцин, друга пролін або лізин, перша будь-яка інша амінокислота, крім трьох

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

перелічених.

Структура молекули колагену головним чином є результатом взаємодії між компонентами, що утворюють поліпептиди. Склад амінокислот та їх кількість у поліпептидних ланцюгах відрізняються між різними типами колагену. Однак вони демонструють деякі спільні структурні ознаки. Було описано шість різних типів субодиниць, які складаються з трьох однакових (гомотример) або трьох різних (гетеротример) ланцюгів, або суміші двох однакових та одного різного ланцюга. Молекула колагену складається не лише зі спіральних фрагментів – неспіральні домени також характерні для деяких типів колагену.

Гліцин – основна амінокислота колагену. Це приблизно кожен третій амінокислотний залишок в одному поліпептидному ланцюзі (приблизно 35%). Пролін – друга за поширеністю амінокислота, що становить 12% від усіх амінокислот. Рідко зустрічаються, але важливі лізин та аланін, а також аспарагінова, глутамінова та аргінінова амінокислоти. Характерною особливістю молекулярної структури колагену є наявність майже еквімолярних кількостей основних та кислих амінокислот. Крім того, у складі поліпептидного ланцюга можна виділити значну концентрацію гідроксипроліну та гідроксилізіну. Ці дві амінокислоти утворюються в ферментативному синтезі білка і відповідають за формування структур вищого порядку.

Колаген існує у кількох формах, однак основа будови всіх видів колагену є схожою, оскільки колагенові волокна утворюються шляхом агрегації мікрофібрил. Кістковий клей може постачатися у вигляді гранул, пластівців або плоских листів, які мають необмежений термін придатності, якщо зберігати їх у сухому стані. Його розчиняють у воді, нагрівають і наносять теплим, зазвичай близько 60 °С. Вищі температури швидко руйнують міцність шкіряного клею. Для підтримки температури клею під час використання можна використовувати комерційні клейові баки, прості водяні

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

бані або пароварки. Коли шкіряний клей охолоджується, він швидко гелює. Важливо нанести клей, з'єднати деталі та утримувати їх у стабільному стані, перш ніж температура клею впаде значно нижче 50 °С. Усі клеї мають час, протягом якого клей залишається рідким і придатним для роботи. З'єднання деталей, які отримані після закінчення часу життєздатності, є маломіцними. Час життєздатності кісткового клею зазвичай становить хвилину або менше. На практиці це часто означає необхідність нагрівати склеювані деталі та склеювати їх у дуже теплому приміщенні.

Гранули клею практично необмежено довговічні в сухому стані. Навіть змішані клеї, які висохли протягом багатьох років, зазвичай повністю придатні для використання після додавання води та тепла. Клей висихає стає твердим і міцним і не утворює пластикової плівки на деревині, як полівінілацетатний клей. Як органічний продукт, він краще підходить для дерева, ніж для пластику, оскільки екологічно чистий і є абсолютно безпечним.

Окрім адгезійної здатності поєднувати частини матеріалів, кістковий клей надзвичайно крихкий. Шкіряний клей створює крихке з'єднання, тому сильний удар часто призводить до рівної площини розриву вздовж з'єднання. Навпаки, руйнування з'єднання, склеєного ПВА, зазвичай пошкоджує матеріал, створюючи нерівномірний розрив, який важче відремонтувати. Цією здатністю користуються виробники музичних інструментів для періодичного розбирання під час ремонту та обслуговування. Крихкість клейового з'єднання дозволяє знімати верхню частину, часто без значного пошкодження деревини. Для повторного склеювання верхньої частини потрібно лише нанести новий гарячий шкіряний клей на місце з'єднання. Якби верхня частина скрипки була приклеєна клеєм ПВА, для зняття верхньої частини знадобилося б нагрівання та пара для розбирання з'єднання (що призвело б до пошкодження лаку), потім довелося б видалити залишки затверділого клею ПВА, перш ніж повторно склеювати верхню частину.

Інші істотні недоліки кісткового клею: його термічні обмеження,

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

короткий час відкритого склеювання та вразливість до мікроорганізмів – компенсуються кількома перевагами. Клеєні з'єднання є реверсивними та ремонтпридатними. Це означає, що ещодавно склеєні з'єднання легко роз'єднуються під дією тепла та пари. Шкірний клей має високу змочуваність, що дозволяє нанести новий шкільний клей на з'єднання та повторно закріпити його. Ремонт та виправлення помилок з використанням кісткового клею набагато зручніше провести порівняно з полівінілацетатними клеями (ПВА), оскільки клеї ПВА погано змочуються після затвердіння, тому для успішного ремонту спочатку потрібно видалити старий клей, що зазвичай вимагає видалення частини склеюваного матеріалу. Сьогодні тваринний клей мало промислово розвинений, але все ще використовується для виготовлення та реставрації скрипкових інструментів, картин, ілюмінованих пергаментних рукописів та інших артефактів. Цей клей здебільшого використовується як клей, апретувальна речовина або лак, хоча він використовується не так часто, як інші клеї, оскільки розчинний у воді. Інші аспекти, такі як складність зберігання у вологому стані, вимога до свіжої сировини, роблять цей продукт складнішим для отримання та використання. Зараз заводи виробляють інші види клеїв, оскільки процес виробництва тваринного клею є складним. Тваринні клеї також темніють з часом і стискаються під час висихання, що може пошкодити деревину, папір або витвори мистецтва. Надмірне використання та надмірні зміни температури чи вологості можуть завдати ще більшої шкоди.

Кістковий клей відновлює свої технологічні властивості після охолодження, якщо його повторно нагріти. Цю властивість можна використовувати під час формування виробів з використанням нагрітого пресу.

Матеріали з'єднані кістковим клеєм не піддаються пластичній деформації під навантаженням. Водночас клеї ПВА створюють пластичні з'єднання, які з часом деформуються, якщо на них буде прикладено велике

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

навантаження.

Целюлоза – це органічна сполука $(C_6H_{10}O_5)_n$, полісахарид, що складається з лінійного ланцюга від кількох сотень до багатьох тисяч β зв'язаних D-глюкозних одиниць (рисунок 2.1) [40]. Целюлоза є важливим структурним компонентом клітинних стінок зелених рослин, багатьох форм водоростей та омїцетів. Деякі види бактерій виділяють її для утворення біоплівки. Целюлоза – найпоширеніший органічний полімер на Землі. Вміст целюлози в бавовняному волокні становить 90%, в деревині – 40...50%, а в сушених конопляних – приблизно 57%.

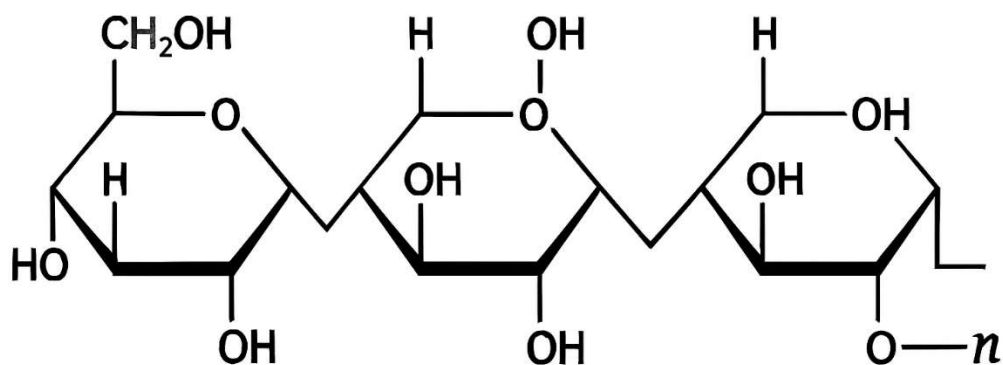


Рисунок 2.1 – Структурна формула макромолекули целюлози

Целюлоза використовується переважно для виробництва картону та паперу. Перетворення целюлози з енергетичних культур на біопаливо, таке як целюлозний етанол, розробляється як відновлюване джерело палива. Целюлоза для промислового використання переважно отримується з деревної маси та бавовни. Крім того, целюлоза демонструє виражену схильність до прямої взаємодії з певними органічними рідинами, зокрема формамідом та коротколанцюговими амінами (метиламін, етиламін), які визнані високоефективними набухаючими агентами.

Целюлоза не має смаку, запаху, гідрофільна з кутом змочування 20...30°, нерозчинна у воді та більшості органічних розчинників, хіральна та біорозкладна. Плавиться за температури 467 °С. Хімічно її можна розкласти

на глюкозні одиниці, обробляючи концентрованими мінеральними кислотами за високої температури.

Целюлоза – це полімер з прямим ланцюгом. На відміну від крохмалю, не відбувається скручування або розгалуження, і молекула приймає витягнуту та досить жорстку стрижнеподібну конформацію, чому сприяє екваторіальна конформація залишків глюкози. Кілька гідроксильних груп на глюкозі з одного ланцюга утворюють водневі зв'язки з атомами кисню на тому ж або на сусідньому ланцюзі, міцно утримуючи ланцюги разом поруч та утворюючи мікрофібрили з високою міцністю на розтяг. Це надає міцності на розтяг клітинним стінкам, де целюлозні мікрофібрили переплетені в полісахаридну матрицю. Висока міцність на розтяг стебел рослин і деревини дерев також виникає завдяки розташуванню целюлозних волокон, тісно розподілених у лігніновій матриці. Механічну роль целюлозних волокон у деревній матриці, що відповідає за її сильну структурну стійкість, можна певною мірою порівняти з роллю арматурних стрижнів у бетоні, де лігнін грає тут роль затверділого цементного тіста, що функціонує як матриця між целюлозними волокнами. Механічні властивості целюлози в первинній клітинній стінці рослин корелюють з ростом і розширенням рослинних клітин.

Порівняно з крохмалем, целюлоза також набагато більш кристалічна. У той час як крохмаль переходить з кристалічного в аморфний стан при нагріванні у воді до температури понад 60...70 °С, целюлоза потребує температури 320 °С та тиску 25 МПа, щоб стати аморфною у воді.

Відомо кілька типів целюлози. Ці форми розрізняються за розташуванням водневих зв'язків між нитками та всередині них. Природна целюлоза – це целюлоза I, зі структурами I α та I β . Целюлоза, що виробляється бактеріями та водоростями, збагачена I α , тоді як целюлоза вищих рослин складається переважно з I β . Целюлоза в регенерованих целюлозних волокнах - це целюлоза II. Перетворення целюлози I в целюлозу II є незворотним, що свідчить про те, що целюлоза I є метастабільною, а целюлоза II - стабільною.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

За допомогою різних хімічних обробок можна отримати структури целюлоза III та целюлоза IV.

Багато властивостей целюлози залежать від довжини її ланцюга або ступеня полімеризації, кількості глюкозних одиниць, що складають одну молекулу полімеру. Целюлоза з деревної маси має типову довжину ланцюга від 300 до 1700 одиниць. Бавовна та інші рослинні волокна, а також бактеріальна целюлоза мають довжину ланцюга від 800 до 10 000 одиниць. Молекули з дуже малою довжиною ланцюга, що утворюються в результаті розщеплення целюлози, відомі як целодекстрини; на відміну від довголанцюгової целюлози, целодекстрини зазвичай розчинні у воді та органічних розчинниках.

Целюлоза рослинного походження зазвичай зустрічається в суміші з геміцелюлозою, лігніном, пектином та іншими речовинами, тоді як бактеріальна целюлоза досить чиста, має значно вищий вміст води та вищу міцність на розрив завдяки більшій довжині ланцюга.

Целюлоза складається з фібрил з кристалічними та аморфними ділянками. Ці целюлозні фібрили можна індивідуалізувати шляхом механічної обробки целюлозної пульпи, часто за допомогою хімічного окислення або ферментативної обробки, що призводить до отримання напівгнучких целюлозних нанофібрил, зазвичай довжиною від 200 нм до 1 мкм залежно від інтенсивності обробки. Целюлозну пульпу також можна обробляти сильною кислотою для гідролізу аморфних фібрильних ділянок, тим самим утворюючи короткі жорсткі целюлозні нанокристали довжиною кілька сотень нм. Ці наноцелюлози мають високий технологічний інтерес завдяки самозбірці в холестеричні рідкі кристали, виробництву гідрогелів або аерогелів, використанню в нанокompозитах з чудовими термічними та механічними властивостями, та використанню як стабілізаторів для емульсій.

За температури вище 350 °C целюлоза піддається термолізу (піролізу), розкладаючись на тверде вугілля, пари, аерозолі та гази, такі як вуглекислий

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

газ. Максимальний вихід парів, які конденсуються в рідину, що називається біоолією, досягається за температури 500 °С.

Напівкристалічні целюлозні полімери реагують за температур піролізу (350...600 °С) за кілька секунд; було показано, що це перетворення відбувається через перехід з твердого стану в рідкий стан у пару, причому рідина (так звана проміжна рідка целюлоза або розплавлена целюлоза) існує лише частку секунди. Розрив глікозидного зв'язку утворює короткі ланцюги целюлози з двох-семи мономерів, що складають розплав. Барботування пари проміжної рідкої целюлози утворює аерозолі, які складаються з коротколанцюгових ангідроолігомерів, отриманих з розплаву.

Постійне розкладання розпавленої целюлози утворює леткі сполуки, включаючи левоглюкозан, фурани, пірани, легкі оксигенати та гази, через первинні реакції. У товстих зразках целюлози леткі сполуки, такі як левоглюкозан, зазнають «вторинних реакцій» з утворенням летких продуктів, включаючи пірани та легкі оксигенати, такі як глікольальдегід.

2.2. Методи дослідження фізико-механічних властивостей

В роботі використано стандартизовані методи дослідження фізико-механічних властивостей біокомпозитних матеріалів, серед яких є методики визначення твердості, межі міцності на стискання та ударної в'язкості.

Твердість біокомпозитних зразків визначали за допомогою методу Брінелля. Відповідно до стандартизованої методики ISO 6506 сталеву кульку з діаметром 10 мм втискували в плоску поверхню біокомпозитного зразка з навантаженням 2500 Н протягом 30 с. Зразки для визначення твердості являли собою диски товщиною 15 мм та діаметром 80 мм (рисунок 2.2). Паралельні поверхні повинні бути рівними без дефектів. Значення твердості біокомпозитних зразків визначали за допомогою формули:

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2.1)$$

де P – навантаження, яке прикладають до індентора, Н;

D – діаметр індентора (кулька), мм;

d – діаметр лунки (відбиток), мм.



Рисунок 2.2 – Загальний вигляд біокомпозитного зразка для визначення твердості

Для визначення межі міцності на стискання використано стандартизовану методику ASTM D695. Методика передбачає формування біокомпозитних циліндричних зразків у співвідношенні 2:3, тому висота зразків становить 30 мм, а діаметр 20 мм (рисунок 2.3). Стискання біокомпозитних зразків проведено за мінімальної швидкості переміщення нижньої траверси (2 мм/хв), щоб забезпечити дотримання умов статичного навантаження. Значення межі міцності на стискання отримано за допомогою формули:

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33

$$\sigma_{cm} = \frac{P}{S}, \quad (2.2)$$

де P – максимальне навантаження, яке витримує біокомпозитний зразок до руйнування, Н;

S – площа поперечного перерізу біокомпозитного зразка, м².



Рисунок 2.3 – Загальний вигляд біокомпозитного зразка для визначення міцності на стискання

Для визначення ударної в'язкості біокомпозитних зразків використано методику ASTM D256, ISO 180. Дана методика передбачає нанесення ударного навантаження на біокомпозитний зразок у формі паралелепіпеда, який розташований на опорах маятнікового копра (рисунок 2.4). Зразки для дослідження мають квадратний переріз (10×10 мм) та довжину 60±5 мм (рисунок 2.5). Молот піднімають на кут 160 °С, що відповідає куту зарядки маятнікового копра. Динамічне навантаження зразок отримує в результаті

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		34

вивільнення потенціальної енергії підняного молота, що перетворюється в кінетичну.

Рисунок 2.4 – Загальний вигляд маятнікового копра



Значення ударної в'язкості визначали за допомогою формули:

$$KC = \frac{Q \cdot l \left[(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \gamma - \cos \alpha) \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \gamma} \right]}{S}, \quad (2.3)$$

де Q – маса молота копра, Н;

l – відстань від центру ваги молота до осі обертання, м;

α – кут зарядки молота копра, град;

β – кут відхилення молота після руйнування зразка, град;

γ – кут холостого ходу молота, град;

S – площа поперечного перерізу біокомпозитного зразка, м².

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35



Рисунок 2.5 – Загальний вигляд біокомпозитних зразків для визначення ударної в'язкості

2.3. Технологія формування біокомпозитних зразків

Формування біокомпозитних зразків передбачає підготовчу операцію, яка пов'язана з отриманням розчину кісткового клею. Розчин готують в герметичній посудині для уникнення зміни стехіометричного складу між компонентами. Дозовану кількість гранул кісткового клею (рисунок 2.6) поміщають у посудину і доливають визначену кількість води, яка виконує функцію розчинника. Кількість гранул кісткового клею та води визначають за формулами (2.4) та (2.5) залежно від кількості та концентрації розчину. Після цього посудину поміщають у сушильну шафу за температури 45-50 °С для інтенсифікації процесу розчинення. Через 40...50 хв розчин необхідно перемішувати через кожні 10...15 хв для забезпечення його однорідності. Готовий розчин (рисунок 2.7) необхідно тримати в сушильній шафі за температури 35...40 °С протягом періоду приготування композиції.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

$$m_z = \frac{m_p \cdot W}{100 - W_g}, \quad (2.4)$$

де m_z – маса розчину, г;

W – концентрація розчину, %;

W_g – вміст вологи у гранулах кісткового клею, %.

$$m_g = m_p - m_z \quad (2.5)$$



Рисунок 2.6 – Гранули кісткового клею



Рисунок 2.7 – Розчин кісткового клею

В якості наповнювача біокомпозитного матеріалу використано стебла зернових культур (рисунок 2.8), які зменшені по довжині за допомогою пристрою ножового типу.



Рисунок 2.8 – Частини стебел зернових культур

Наступне подрібнення стебел зернових культур проводили за допомогою подрібнювача молоткового типу з використанням перфорованої пластини для сепарації частинок заданого розміру (рисунок 2.9).



а



б

Рисунок 2.9 – Перфоровані пластини з отворами розміром 7 мм (а) та 3 мм (б)

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

Класифікацію частинок проводили за допомогою сит з розміром комірок 0,5 мм та 0,7 мм (рисунок 2.10).



а



б

Рисунок 2.10 – Набір сит з розміром комірок 0,7 мм (а) та 0,5 мм (б)

Змішування компонентів композиції проводили за допомогою лабораторного змішувача (рисунок 2.11) з частотою обертання робочого органу 20 000 об/хв.



Рисунок 2.11 – Камера лабораторного змішувача

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0525.00.000 ПЗ

Арк.

39

Отриману композицію поміщали в матрицю прес-форми та пресували з використанням пуансонів, які розташовані були з торцевих частин прес-форми. Для фіксації пуансонів використано струбцини (рисунок 2.12), які перешкоджали зміщенню пуансонів під час термічної обробки.

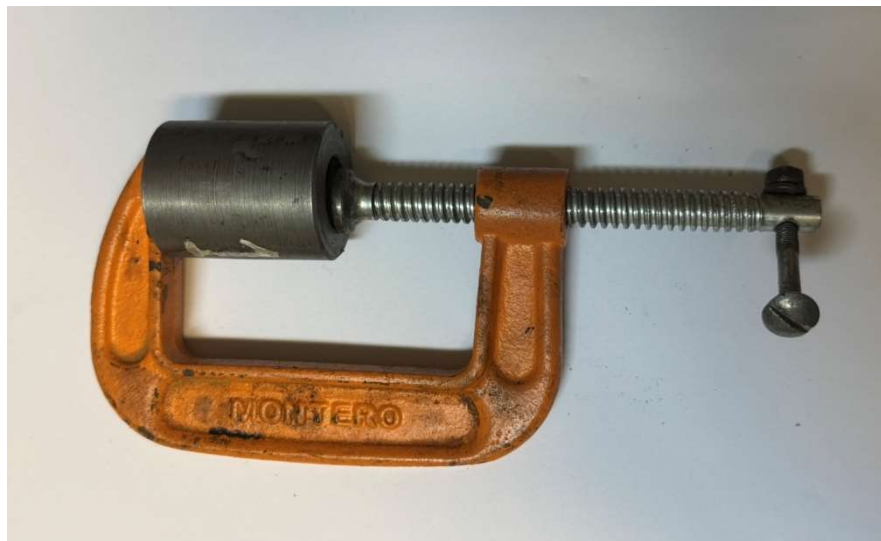


Рисунок 2.12 – Закріплення пуансонів у прес-формі

Конструкцію прес-форми з струбциною поміщали у камеру сушильної шафи та проводили витримку протягом 1 год за температури 120 °С. Після охолодження до кімнатної температури біокомпозитний зразок видаляли з прес-форми та піддавали випробуванням.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Дослідження фізико-механічних характеристик біокомпозитів

Твердість біокомпозитних матеріалів з вмістом розчину кісткового клею 40% та співвідношенням наповнювачів складу №1 (20% довгих волокон + 80% коротких волокон) становить 75 МПа (рисунок 3.1). За аналогічного співвідношення компонентів, але вищої концентрації розчину кісткового клею твердість біокомпозитів підвищується до 78 МПа. Це відбувається в результаті наявності більшої кількості макромолекул глютину навколо частинок наповнювача, які забезпечують вищу жорсткість полімерної матриці порівняно з біокомпозитами, що мають концентрацію в'язучого 40%.

У випадку формування біокомпозитних матеріалів складу №2 (50% довгих волокон + 50% коротких волокон) відбувається зниження твердості до 67 МПа порівняно з твердістю біокомпозитів, які сформовані з меншим вмістом коротких волокон (склад 1). Таке зниження пояснюється підвищеним вмісту довгих волокон, які мають меншу поверхневу енергію та меншу площу контакту з біополімерною матрицею. В результаті цього відбувається пластична деформація локальних зон, які зміщуються через меншу кількість зв'язків між поверхнею довгих частинок наповнювача та матрицею. З підвищенням концентрації в'язучого (60%) твердість біокомпозитів складу №2 підвищується на 6%, оскільки формується система з вищою жорсткістю полімерної матриці, яка чинить опір статичному навантаженню.

Випробування біокомпозитних матеріалів складу №3 (80% довгих волокон + 20% коротких волокон) показало, що твердість знижується на 17% порівняно з біокомпозитами складу №1 та на 7% порівняно з біокомпозитами

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		41

складу №2. Це пояснюється підвищенням вмістом довгих волокон, які не здатні чинити опір статичним навантаженням порівняно з короткими волокнами, які забезпечують вищу однорідність біокомпозитного матеріалу з компактним розташуванням коротких частинок.

Використання в'язучого з концентрацією глютину 60% забезпечує формування біокомпозитного матеріалу з твердістю 66 МПа, що на 6% вище порівняно з твердістю біокомпозитів аналогічного складу та концентрацією 40%. Вища концентрація матриці дозволяє сформувати матеріал з більшою кількістю хімічних зв'язків між активними групами компонентів, що підвищує локальну міцність поверхневого шару біокомпозитного матеріалу.

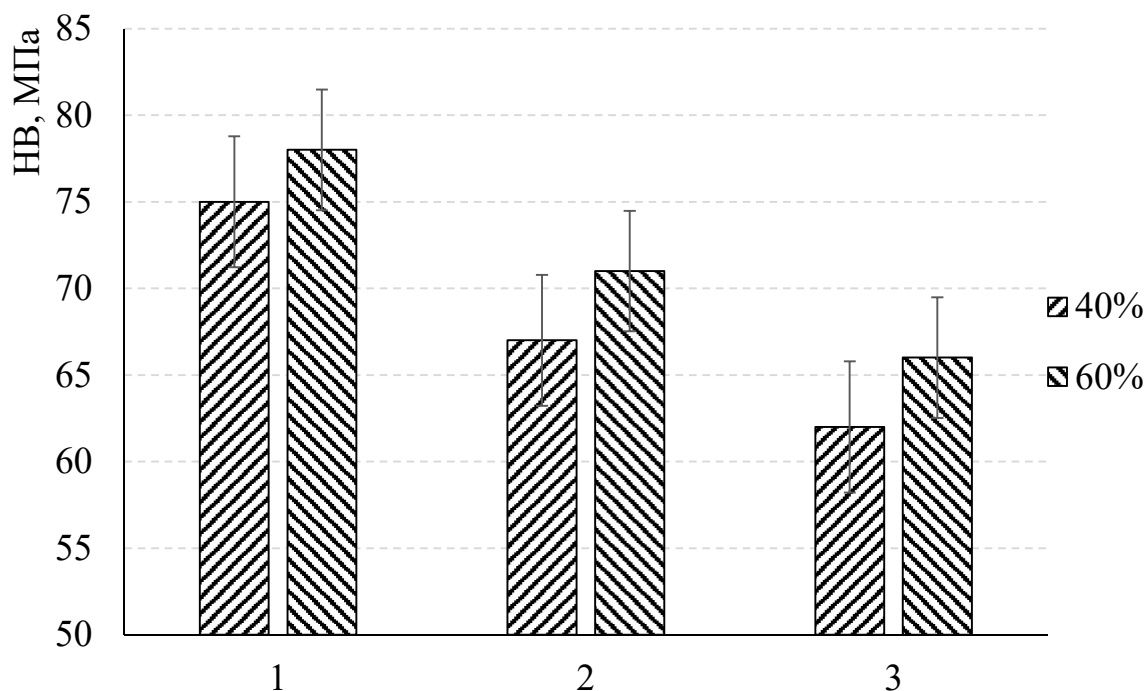


Рисунок 3.1 – Залежність твердості біокомпозитів від концентрації розчину та співвідношення частинок наповнювача:

- 1 – 20% довгих волокон (>0,7 мм) + 80% коротких волокон (<0,5 мм);
- 2 – 50% довгих волокон (>0,7 мм) + 50% коротких волокон (<0,5 мм);
- 3 – 80% довгих волокон (>0,7 мм) + 20% коротких волокон (<0,5 мм)

Межа міцності на стискання біокомпозитних матеріалів складу №1 (20% довгих волокон + 80% коротких волокон) та концентрацією 40% становить 57 МПа (рисунок 3.2). Зі збільшенням концентрації в'язучого до 60% відбувається підвищення досліджуваної характеристики на 20% порівняно з міцністю біокомпозитів, що містять біополімерну матрицю з концентрацією глютину 40%. Вища концентрація глютинової розчину (60%) забезпечує формування міцніших біокомпозитів, оскільки формується більша кількість хімічних зв'язків і виникає додатковий опір статичному навантаженню, яке викликає зміщення частинок між собою.

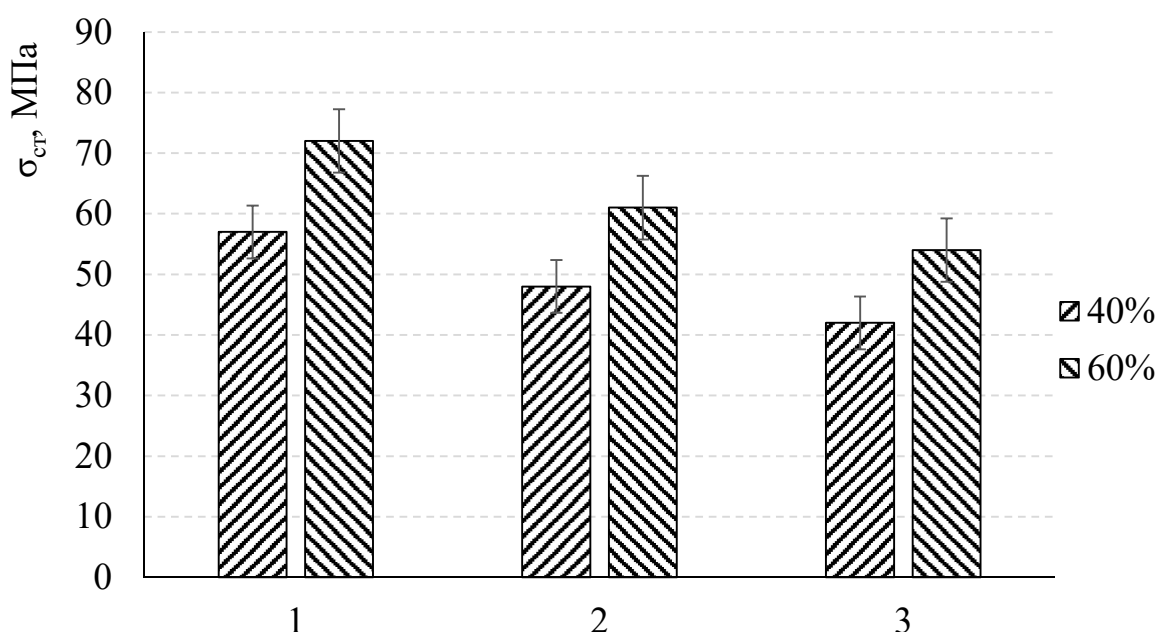


Рисунок 3.2 – Залежність межі міцності на стискання біокомпозитів від концентрації розчину та співвідношення частинок наповнювача:

- 1 – 20% довгих волокон (>0,7 мм) + 80% коротких волокон (<0,5 мм);
- 2 – 50% довгих волокон (>0,7 мм) + 50% коротких волокон (<0,5 мм);
- 3 – 80% довгих волокон (>0,7 мм) + 20% коротких волокон (<0,5 мм)

Межа міцності на стискання біокомпозитних матеріалів складу №2 (50% довгих волокон + 50% коротких волокон) знижується на 15% порівняно з міцністю біокомпозитів, що мають співвідношення наповнювачів складу №1.

Зниження характеристики пояснюється підвищеним вмістом довгих волокон, які формують матеріал з меншим ступенем впорядкування системи через ускладненість рівномірного розташування більшої кількості довгих частинок. В такому випадку відбувається пластична деформація та зміщення частини зразка під дією статичного навантаження. Використання розчину концентрації (60%) дозволяє підвищити межу міцності на стискання, оскільки відбувається формування біополімерної матриці вищої жорсткості.

У випадку формування системи складу №3 (80% довгих волокон + 20% коротких волокон) відбувається зниження межі міцності на стискання до 42 МПа, оскільки довгі волокна утворюють меншу кількість хімічних зв'язків, що призводить до зміщення частинок наповнювача під дією статичного навантаження. Використання в'язучого з концентрацією розчину глютину 60% забезпечує підвищення міцності на стискання на 22% порівняно з аналогічним складом та концентрацією в'язучого 40%. Підвищення концентрації розчину сприяє формуванню щільнішої структури біополімерної матриці, яка не піддається так пластичній деформації порівняно з глютиновою матрицею, що містить розчин концентрації 40%.

Біокомпозитні матеріали складу №1 (20% довгих волокон + 80% коротких волокон) на основі матриці з концентрацією розчину 40% мають ударну в'язкість $4,3 \text{ кДж/м}^2$ (рисунок 3.3). У випадку використання концентрації розчину глютину 60% відбувається зниження досліджуваної характеристики на 19%, що пов'язано з підвищенням жорсткості біополімерної матриці за рахунок використання більшої кількості макромолекул глютину. В такому випадку відбувається переміщення тріщини без додаткових затрат енергії.

Біокомпозитні матеріали складу №2 (50% довгих волокон + 50% коротких волокон) мають вищу ударну в'язкість ($5,6 \text{ кДж/м}^2$) за рахунок використання більшої кількості довгих волокон, які перешкоджають прямолінійному поширенню тріщини. З підвищенням концентрації розчину

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

(60%) відбувається зниження ударної в'язкості, оскільки в матриці вищої щільності відбувається руйнування міжмолекулярних зв'язків.

Біокомпозитні матеріали складу №3 з підвищеним вмістом довгих волокон (80% довгих волокон + 20% коротких волокон) мають найвищу ударну в'язкість (6,2 кДж/м²), що пов'язано з присутністю в структурі біокомпозитного матеріалу довгих волокон, які перешкоджають поширенню тріщини. Використання розчину глютину з концентрацією 60% призводить до зниження досліджуваної характеристики в межах статистичної похибки, що обумовлено підвищеним вмістом макромолекул глютину в біополімерній матриці.

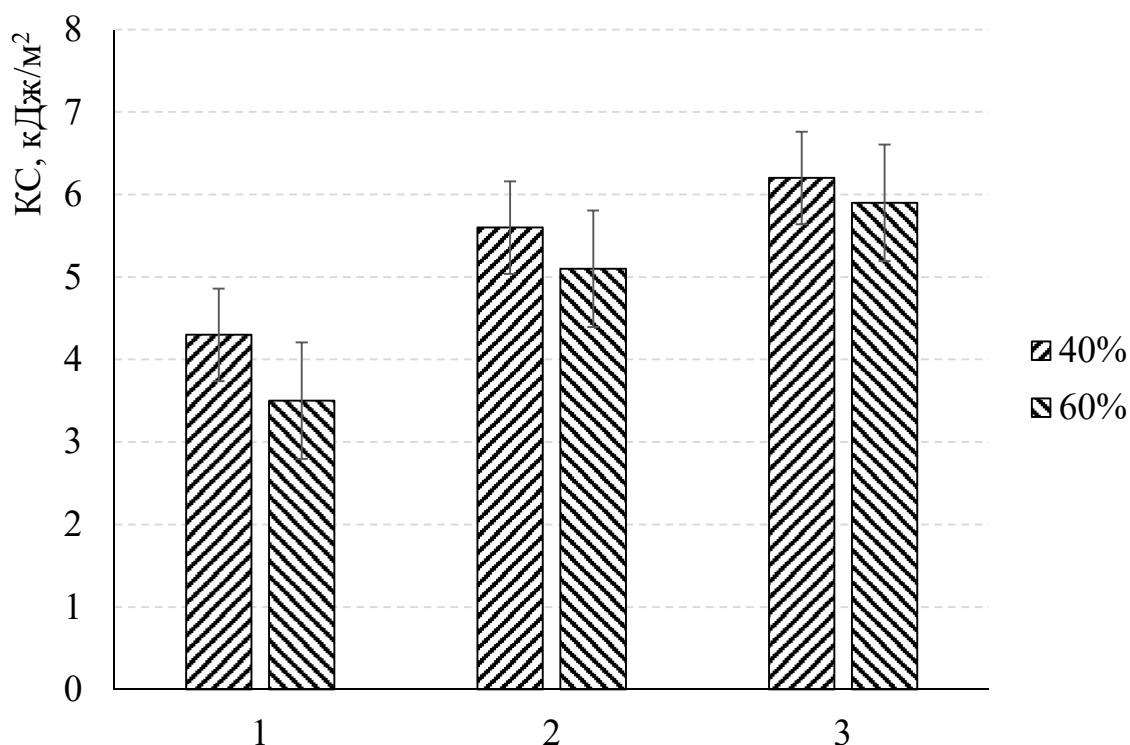


Рисунок 3.3 – Залежність ударної в'язкості біокомпозитів від концентрації розчину та співвідношення частинок наповнювача:

- 1 – 20% довгих волокон (>0,7 мм) + 80% коротких волокон (<0,5 мм);
- 2 – 50% довгих волокон (>0,7 мм) + 50% коротких волокон (<0,5 мм);
- 3 – 80% довгих волокон (>0,7 мм) + 20% коротких волокон (<0,5 мм)

3.2. Аналіз структури та характеру руйнувань біокомпозитів

Біокомпозитні матеріали складу №1 (20% довгих волокон + 80% коротких волокон) мають однорідну впорядковану структуру, яка вирізняється компактним розташуванням коротких частинок (рисунок 3.4, а). В такому випадку частинкам меншої довжини займають положення між частинками більшої довжини, заповнюючи в такому випадку простір, який утворюється під час аркового розташування довгих частинок.

В структурі біокомпозитного матеріалу складу №2 (50% довгих волокон + 50% коротких волокон) виявлено більшу кількість частинок більшої довжини, які розташовані в довільному порядку в просторі з характерним скупченням окремих частинок більшої довжини в локальних об'ємах (рисунок 3.4, б), що вказує на складність рівномірного розташування частинок різної довжини та формування однорідної структури.

У випадку формування біокомпозитного матеріалу складу №3 (80% довгих волокон + 20% коротких волокон) відбувається утворення локальної зони (рисунок 3.4, в), яка вирізняється наявністю волокон з виступаючою частиною. Це вказує на надлишковий вміст довгих волокон, які утворюють аркову структуру, що не може бути заповнена через відсутність частнок меншого розміру.

В результаті стиснення біокомпозитних зразків складу №1 (20% довгих волокон + 80% коротких волокон) відбувається утворення тріщини, що розташована під кутом 45° через присутність нормальних та дотичних напружень (рисунок 3.5, а). Такий тип руйнування мають матеріали, що характеризуються підвищеною міцністю до впливу статичного навантаження, оскільки зафіксовано опір нормальним навантаженням.

Біокомпозитні зразки складу №2 (50% довгих волокон + 50% коротких волокон) після стиснення утворюють тріщини, що розташовані перпендикулярно до осі зразка (рисунок 3.5, б). Це обумовлено ковзанням

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

верхніх шарів матеріалу відносно нижніх, оскільки тиск прикладається зверху і відповідно верхня частина зразка рухається відносно нижньої частини. Через підвищений вміст довгих волокон зникає опір статичному навантаженню, що пов'язано з формуванням неоднорідної структури.



а



б



в

Рисунок 3.4 – Структура біокомпозитних матеріалів складу:

а – 20% довгих волокон ($>0,7$ мм) + 80% коротких волокон ($<0,5$ мм);

б – 50% довгих волокон ($>0,7$ мм) + 50% коротких волокон ($<0,5$ мм);

в – 80% довгих волокон ($>0,7$ мм) + 20% коротких волокон ($<0,5$ мм)

Після стискання біокомпозитних зразків складу №3 (80% довгих волокон + 20% коротких волокон) відбувається утворення більшої кількості горизонтальних тріщин (рисунок 3.5, в), що обумовлено високим вмістом

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		47

довгих волокон та формуванням неоднорідної структури біокомпозитного матеріалу, оскільки впорядкування довгих частинок в біополімерній матриці є ускладненим.



а



б



в

Рисунок 3.5 – Вигляд біокомпозитних зразків після випробувань на стискання:

а – 20% довгих волокон ($>0,7$ мм) + 80% коротких волокон ($<0,5$ мм);

б – 50% довгих волокон ($>0,7$ мм) + 50% коротких волокон ($<0,5$ мм);

в – 80% довгих волокон ($>0,7$ мм) + 20% коротких волокон ($<0,5$ мм)

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48

ВИСНОВКИ

Твердість біокомпозитних матеріалів з концентрацією глютинової матриці 60% та підвищеним вмістом коротких волокон підвищується до 78 МПа за рахунок більшої кількості макромолекул глютину, що оточують частинки наповнювача та забезпечують вищу жорсткість полімерної матриці порівняно з біокомпозитами, що мають концентрацію в'язучого 40%.

Вища концентрація глютинового розчину (60%) забезпечує формування біокомпозитів з вищою міцністю на стискання у випадку використання наповнювачів оптимального гранулометричного складу (20% довгих волокон + 80% коротких волокон), оскільки утворюється більша кількість хімічних зв'язків між біополімерною матрицею та поверхнею частинок, а також виникає додатковий опір зміщенню частинок між собою під впливом статичного навантаження.

Біокомпозитні матеріали з підвищеним вмістом довгих волокон (80% довгих волокон + 20% коротких волокон) мають найвищу ударну в'язкість (6,2 кДж/м²), що пов'язано з наявністю в структурі біокомпозитного матеріалу довгих волокон, які перешкоджають поширенню тріщини. Використання розчину глютину з концентрацією 60% призводить до незначного зниження ударної в'язкості, що обумовлено підвищеною жорсткістю біополімерної матриці.

Біокомпозитні матеріали оптимального складу (20% довгих волокон + 80% коротких волокон) мають однорідну впорядковану структуру, яка вирізняється компактним розташуванням коротких частинок, оскільки частинки меншої довжини заповнюють простір під арками, які утворені довгими частинками.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		49

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Rabhi S., Abdi S., Halimi R., Benghanem N. Green epoxy resin/date stone flour biocomposites: Effect of filler chemical treatments on elastic properties // J. Appl. Polym. Sci. – 2021. – Vol. 138, № 27. – Article ID: 50442.
2. Miller K., Reichert C. L., Loeffler M., Schmid M. Effect of particle size on the physical properties of PLA/potato peel composites // Compounds. – 2024. – Vol. 4, № 1. – P. 119-140.
3. Bedi S. S., Mallesha V. Influence of various nanofillers on the thermal, physiochemical, and mechanical properties of the polylactic acid (PLA) based biocomposites // Natural Fiber-Reinforced PLA Composites. – Tiruchirappalli: National Institute of Technology, 2022. – Chapter 6. – P. 1-25.
4. Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites // Compos. Part B Eng. – 2008. – Vol. 39. – P. 933-961.
5. Dong Y., Yan Y., Zhang S., Li J. Wood/polymer nanocomposites prepared by impregnation with furfuryl alcohol and nano-SiO₂ // BioResources. – 2014. – Vol. 9, № 4. – P. 6028-6040.
6. Azwa Z., Yousif B. Thermal degradation study of kenaf fibre/epoxy composites using thermogravimetric analysis // Proceedings of the 3rd Malaysian Postgraduate Conference (MPC 2013), 4–5 July 2013, Sydney, Australia. – Education Malaysia Australia, 2013. – P. 256-264.
7. Mtibe A., Linganiso L. Z., Mathew A. P., Oksman K., John M. J., Anandjiwala R. D. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres // Carbohyd. Polym. – 2015. – Vol. 118, № 1. – P. 1-8.
8. Ismail I., Mutiara D., Rahwanto A., Jalil Z., Fathmiyah S., Sheikh Md Fadzullah S. H. Effect of filler size on the properties of oil palm empty fruit bunch

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		50

high-load filler biocomposite // Trends in Sciences. – 2025. – Vol. 2, № 2. – Article ID: 9374.

9. Mokhothu T. H., John M. J. Bio-based fillers for environmentally friendly composites // Biofiber Reinforcements in Composite Materials / ed. M. J. John, S. Thomas. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2017. – P. 335-351.

10. Țaranu N., Oprișan G., Isopescu D., Ențuc I., Munteanu V., Banu C. Fibre reinforced polymer composites as internal and external reinforcements for building elements // Bul. Inst. Polit. Iași. – 2008. – Vol. 54, № 1. – P. 27–36. – ISSN: 1224-3884.

11. Fatah I. Y. A., Khalil H. P. S. A., Hossain M. S., Aziz A. A., Davoudpour Y., Dungani R., Bhat A. Exploration of a chemo-mechanical technique for the isolation of nanofibrillated cellulosic fiber from oil palm empty fruit bunch as a reinforcing agent in composites materials // Polymers. – 2014. – Vol. 6, № 10. – P. 2611-2624.

12. Deka H., Misra M., Mohanty A. Renewable resource based “all green composites” from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresin // Ind. Crop. Prod. – 2013. – Vol. 41. – P. 94-101.

13. Kamarudzaman R., Kalam A., Ahmad N. N., Razak N. W. A., Salleh Z. Effects of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fibre size on fracture toughness of OPEFB filled polymer nanocomposite // Adv. Mater. Res. – 2014. – Vol. 871. – P. 189-193.

14. Garcia M. T. F., Garcia A. F., Ortuño T. G., Garcia C. E. F., Villena M. F. Influence of particle size on the properties of boards made from Washingtonia palm rachis with citric acid // Sustainability. – 2020. – Vol. 12, № 12. – Article ID: 4841.

15. Sharma H., Singh I., Misra J. P. Effect of particle size on physical, thermal and mechanical behaviour of epoxy composites reinforced with food waste fillers // Proc. Inst. Mech. Eng. Part C: J. Mech. Eng. Sci. – 2020. – Vol. 235, № 16. – P. 3029-3035.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

16. Abdullah N., Sulaiman F. The properties of the washed empty fruit bunches of oil palm // J. Phys. Sci. – 2013. – Vol. 24, № 2. – P. 117-137.

17. Yusoff M. Z. M., Salit M. S., Ismail N., Wirawan R. Mechanical properties of short random oil palm fibre reinforced epoxy composites // Sains Malaysiana. – 2010. – Vol. 39, № 1. – P. 87-92.

18. Ghazilan A. L. A., Mokhtar H., Dawood M. S. I., Aminanda Y., Ali J. M. Tensile mechanical property of oil palm empty fruit bunch fiber reinforced epoxy composites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2017. – Vol. 184, № 1. – Article ID: 012046.

19. Kalam A., Sahari B. B., Khalid Y. A., Wong S. V. Fatigue behaviour of oil palm fruit bunch fibre/epoxy and carbon fibre/epoxy composites // Compos. Struct. – 2005. – Vol. 71, № 1. – P. 34-44.

20. Asyraf M. R. M., Ishak M. R., Syamsir A., Nurazzi N. M., Sabaruddin F. A., Shazleen S. S., Norrrahim M. N. F., Rafidah M., Ilyas R. A., Rashid M. Z. A., Razman M. R. Mechanical properties of oil palm fibre-reinforced polymer composites: A review // J. Mater. Res. Technol. – 2022. – Vol. 17. – P. 3365-3393.

21. Aisyah H. A., Hishamuddin E., Noorshamsiana A. W., Ibrahim Z., Ilyas R. A. Oil palm fiber hybrid composites: A recent review // J. Renew. Mater. – 2024. – Vol. 12, № 10. – P. 1661-1689.

22. Jaya H., Omar M. F., Akil H. M., Ahmad Z. A., Zulkepli N. N. Effect of particle size on mechanical properties of sawdust-high density polyethylene composites under various strain rates // BioResources. – 2016. – Vol. 11, № 3. – P. 6489-6504.

23. Abdelmagid A. A. A., Idriss A. I. B., Yang C. M. Effects of particle size on mechanical properties and forming accuracy of Prosopis chilensis powder/polyethersulfone composites produced via selective laser sintering // Polymers. – 2024. – Vol. 16, № 13. – Article ID: 1786.

24. Rajeshkumar G., Seshadri S. A., Devnani G. L., Sanjay M. R., Siengchin S., Maran J. P., Al-Dhabi N. A., Karuppiah P., Mariadhas V. A., Sivarajasekar N.,

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		52

та ін. Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites — a comprehensive review // J. Clean. Prod. – 2021. – Vol. 310. – Article ID: 127483.

25. Nandiyanto A. B. D., Hofifah S. N., Girsang G. C. S., Putri S. R., Budiman B. A., Triawan F., Al-Obaidi A. S. M. The effects of rice husk particles size as a reinforcement component on resin-based brake pad performance: from literature review on the use of agricultural waste as a reinforcement material, chemical polymerization reaction of epoxy resin, to experiments // Automot. Exp. – 2021. – Vol. 4. – P. 68-82.

26. Mann G. S., Singh L. P., Kumar P., Singh S. Green composites: a review of processing technologies and recent applications // J. Thermoplast. Compos. Mater. – 2020. – Vol. 33. – P. 1145-1171.

27. Getme S., Patel B. A review: bio-fiber's as reinforcement in composites of polylactic acid (PLA) // Mater. Today Proc. – 2020. – Vol. 26. – P. 2116-2122.

28. Formela K., Zedler Ł., Hejna A., Tercjak A. Reactive extrusion of biobased polymer blends and composites — current trends and future developments // Express Polym. Lett. – 2018. – Vol. 12. – P. 24-57.

29. Patil A. Y., Banapurmath N. R., Yaradoddi J. S., Kotturshettar B. B., Shettar A. S., Basavaraj G. D., Keshavamurthy R., Khan T. M. Y., Mathad S. N. Experimental and simulation studies on waste vegetable peels as bio-composite fillers for light duty applications // Arab. J. Sci. Eng. – 2019. – Vol. 44. – P. 7895-7907.

30. Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites // Compos. Part B Eng. – 2008. – Vol. 39. – P. 933-961.

31. Zivkovic I., Pavlovic A., Fragassa C. International Journal for Quality Rsearch // Int. J. Qual. Res. – 2016. – Vol. 10. – P. 205.

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		53

32. Rahmoune M. A., Benhamou A., Fernan F., Toufaily J. Mechanical and environmental characterization of polymer composites filled with natural particles // J. Mater. Environ. Sci. – 2015. – Vol. 6. – P. 2655.

33. Wang Q., Xiao Z., Wang W., Xie Y. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced composites under different loading conditions // J. Compos. Mater. – 2015. – Vol. 49. – P. 677.

34. Mohamed A. A., Hussain S., Alamri M. S., Ibraheem M. A., Akram A. A. Use of hydrocolloid gums to modify the pasting, thermal, rheological, and textural properties of sweet potato starch // Int. J. Polym. Sci. – 2018. – 2018. – Article ID: 6308591.

35. Barkhad M. S., Abu-Jdayil B., Iqbal M. Z., Mourad A. H. I. Experimental investigation of mechanical properties of date palm fiber reinforced composites for sustainable construction // Constr. Build. Mater. – 2020. – Vol. 261. – Article ID: 120533.

36. Hittini W., Abu-Jdayil B., Mourad A. H. Development and characterization of date pit-polystyrene thermoplastic heat insulator material: physical and thermal properties // J. Thermoplast. Compos. Mater. – 2019. – Vol. 10. – P. 1177.

37. Oral I. Mechanical and thermal properties of polypropylene composites filled with peach stone powder // Polym. Compos. – 2016. – Vol. 37. – P. 2907-2913.

38. Imran O., Ahmetli G. Investigation of mechanical and thermal properties of epoxy composites filled with waste marble powder // Mater. Sci.–Medzg. – 2016. – Vol. 22. – P. 553-558.

39. Характеристика кісткового клею [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.terchemicals.com/en/productdetail/bone-glue>

40. Властивості целюлози [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>

					MP 0525.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		54