

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова
робота на правах рукопису

ШЕГИНСЬКИЙ ВОЛОДИМИР ОЛЕГОВИЧ

УДК 674.022:621.715

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЙКИХ ДО ВПЛИВУ
АТМОСФЕРНИХ ФАКТОРІВ

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



В.О. Шегинський

Науковий керівник: Кашицький Віталій Павлович, к.т.н., професор

Луцьк - 2024

АНОТАЦІЯ

Шегинський В. О. Розробка біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих компонентів стійких до впливу атмосферних факторів. - 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, 2024.

Використання полімеркомпозитних матеріалів на синтетичній основі ускладнюється через обмеженість сировинної бази та погіршення екологічної ситуації в світовому масштабі. Масове використання синтетичних полімеркомпозитних виробів призводить до забруднення навколишнього середовища через зростання об'ємів сміттєвих полігонів та виділення шкідливих речовин в результаті руйнування компонентів полімеркомпозитних матеріалів.

Одним з перспективних напрямків вирішення даної проблеми є використання біокомпозитних матеріалів, до складу яких входять компоненти природного походження. Це дозволить розширити сировинну базу, яка представляє собою відходи лісопереробної, меблевої, харчової та сільськогосподарської галузей. Біокомпозитні матеріали мають багато переваг порівняно з синтетичними полімеркомпозитами, однак через високу гідрофільність компонентів їх масове виробництво обмежено.

В роботі розглянуто особливості формування структури та досліджено властивості біокомпозитних матеріалів на основі біополімерної матриці білкової природи та наповнювачів рослинного походження, які модифіковані гідрофобними речовинами. Це дозволить підвищити стійкість біокомпозитних виробів до експлуатації у вологому середовищі, за понижених температур та в умовах циклічної зміни температури.

Мета роботи - дослідити властивості та особливості формування структури модифікованих біокомпозитів на основі компонентів природного походження, які мають стійкість до впливу атмосферних факторів за рахунок

використання гідрофобних речовин та технології модифікації матеріалів.

Наукова новизна роботи:

1. Вперше встановлено, що за оптимального вмісту парафіну в кількості 4 мас.ч. та втрати вологості композиції 10 % відбувається підвищення на 20 % міцності на стиснення глютинових біокомпозитних матеріалів, які містять порошок деревного борошна (100 мас.ч.), що пов'язано з формуванням щільної структури біокомпозитів через зменшення опору переміщенню частинок наповнювача, на поверхні яких знаходиться гідрофобна добавка.

2. Показано, що використання парафіну в оптимальні кількості 14 мас.ч. в композиції з подрібненими стеблами дикорослих трав (100 мас.ч.) забезпечує підвищення на 76-78 % міцності на стиснення біокомпозитів в результаті антифрикційного впливу гідрофобної добавки, яка забезпечує компактне розташування частинок стебел в біополімерній матриці та формування фізико-хімічних зв'язків між активними групами добавки та компонентами біокомпозиту.

3. Встановлено, що введення оліфи Оксоль до складу біокомпозитного матеріалу в оптимальній кількості (4 мас.ч.) з додатковою обробкою біокомпозиту в середовищі розплавленого парафіну забезпечує формування захисного шару у вигляді плівки, що дозволяє знизити гігроскопічність біокомпозитних матеріалів до 0,37 % в умовах експлуатації за підвищеної вологості.

4. Додаткова обробка у середовищі оліфи Оксоль глютинових біокомпозитних матеріалів, які містять деревне борошно та гідрофобну добавку оліфу в оптимальній кількості 4,0 мас.ч., підвищує у 3,0-6,3 рази міцності на стиснення у випадку циклічної зміни температури від 25 °С до -25 °С за рахунок формування стійкої захисної плівки на поверхні біокомпозитного матеріалу.

Практичним результатом роботи є розробка нових біокомпозитних покриттів, які мають високу міцність на стиснення, ударну в'язкість,

можливість до експлуатації в умовах підвищеної вологості, понижених або підвищених температур, циклічної зміни температур. Ефективність розроблених гідрофобних біокомпозитних матеріалів підтверджено актом впровадження, який визначає перспективність використання розроблених біокомпозитів для виготовлення елементів конструкцій з підвищеною стійкістю до впливу атмосферних факторів.

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

У вступі визначено проблему, що стосується розробки біокомпозитних матеріалів з використанням компонентів природного походження. Представлено об'єкт та предмет дослідження, визначено мету та основні завдання роботи, подано новизну та практичне застосування результатів роботи.

Розділ 1. Представлено характеристику біокомпозитних матеріалів на основі синтетичних матриць та біополімерів. Показано переваги біокомпозитних матеріалів, представлено широкий спектр видів наповнювачів, які являють собою відходи сільськогосподарського виробництва або харчової промисловості. Визначено основні проблеми, що стосуються особливостей формування біокомпозитних матеріалів, наповнювачі яких мають високу гідрофільність. Це визначає широкий напрямок наукових досліджень, які ґрунтуються в основному на застосуванні методів фізичної та хімічної обробки наповнювачів рослинного походження.

Розділ 2. Використано сучасні та класичні методи дослідження механічних та експлуатаційних властивостей, а також мікроструктури біокомпозитних матеріалів. Визначено механічні характеристики біокомпозитних матеріалів: адгезійна міцність, твердість, міцність на стиснення та ударна в'язкість. Визначено стійкість біокомпозитів у вологому середовищі, в умовах понижених температур та циклічної зміни температури.

Структуру біокомпозитних матеріалів досліджено методами оптичної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії. Оптимізацію складу та режиму термічної обробки біокомпозитів здійснено в результаті побудови математичної моделі за допомогою методу багатофакторного планування експерименту.

Розділ 3. Визначено адгезійну міцність глютинового біополімеру залежно від тривалості витримки в тепловому полі та температури термічної обробки, яка забезпечує процес формування фізико-хімічних зв'язків. Встановлено підвищення адгезійної міцності для біополімерів за тривалості витримки 90 хв та температури 120 °С, що пов'язано з рівномірним структуруванням глютинової матриці.

В результаті введення парафіну в кількості 4 мас.ч. відбувається підвищення на 26-39 % міцності на стиснення, що визначається здатністю матеріалу формувати ущільнену структуру через наявність гідрофобної добавки, яка виконує мастильну функцію. Проведення додаткової термічної обробки композиції, яка забезпечує видалення вологи в кількості 10 %, призводить до підвищення міцності на стиснення в межах 50-55 %, оскільки відбувається формування необхідної кількості фізико-хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Проведено аналіз руйнувань біокомпозитних зразків з різним вмістом гідрофобної добавки. Характер руйнування зразків підтверджує результати експериментальних досліджень по визначенню межі міцності на стиснення.

Оптимальний вміст парафіну для біокомпозитних матеріалів, які наповнені подрібненими стеблами дикорослих трав, становить 14 мас.ч., що визначається формуванням щільної структури за рахунок використання антифрикційної добавки, яка полегшує процес пресування композиції.

Використання парафіну призводить до зниження на 35-40 % ударної в'язкості біокомпозитів, що пов'язано з зменшенням опору до поширення тріщини в об'ємі біокомпозитного матеріалу.

Введення оліфи в кількості 2-4 мас. ч. забезпечує підвищення межі

міцності при стисненні на 12-15 % порівняно з міцністю біокомпозитного матеріалу без модифікуючої добавки. Використання гідрофобної добавки забезпечує підвищення жорсткості біополімерної матриці та утворення нових фізико-хімічних зв'язків.

Виявлено, що біокомпозитний матеріал, який наповнений деревним борошном та модифікований парафіном, характеризується більшою оптичною густиною та площею піка смуг поглинання порівняно із біокомпозитним матеріалом, який не містить в складі модифікатора. Це вказує на вищу міцність даного біокомпозитного матеріалу за рахунок утворення вищої кількості фізико-хімічних зв'язків в матеріалі.

Методом багатофакторного експерименту визначено оптимальний вміст добавок та режим термічної обробки, що дозволило підвищити до 20 % міцність на стиснення біокомпозитних матеріалів, які модифіковані парафіном.

Розділ 4. Найвищу гігроскопічну вологість (18,5 %) мають біокомпозитні зразків без гідрофобного покриття та додаткової термічної обробки. Термічна обробка забезпечує формування щільної структури біополімерної матриці, що ускладнює проникання молекул води всередину глобул амінокислот глютинової матриці.

Підвищену стійкість до водопоглинання мають біокомпозитні матеріали, на поверхні яких нанесено шар парафіну в результаті занурення зразків у розплав гідрофобної добавки. Це дозволяє сформувати на поверхні біокомпозитного матеріалу захисний шар значно більшої товщини порівняно з покриттям на основі оліфи. Водопоглинання біокомпозитів з таким покриттям не перевищує 3,4 %.

Біокомпозити, що містять оліфу та покриті шаром оліфи мають високі значення межі міцності на стиснення за низької температури (-25 °C), що пов'язано з підвищенням жорсткості полімерної сітки глютинової матриці.

Також найвищу міцність на стиснення мають біокомпозитні матеріали, які модифіковані оліфою та покриті шаром оліфи, яка утворює стабільну

плівку на поверхні біокомпозитних зразків. Під час нагрівання та охолодження плівка зберігає цілісність та здатна деформуватися без руйнування.

Подано технологію формування біокомпозитних виробів, які містять комплекс наповнювачів (деревне борошно та подрібнені стебла дикорослих трав) в оптимальній кількості та модифікуючу добавку (парафін). Формування біокомпозитних виробів відбувається в результаті пресування композиції та сушіння за кімнатної температури. Після проведення операції шліфування на поверхню виробу наноситься гідрофобне покриття, яке забезпечує захист від вологи та підвищує стійкість до дії атмосферних факторів.

Ключові слова: біополімерна матриця, наповнювач, рослинні волокна, композиція, пресування, пластифікатор, термічна обробка, механічні характеристики, ІЧ спектральний аналіз, міцність, твердість, структура, хімічні зв'язки, пористість, водопоглинання.

ANNOTATION

Shehynskiy V. O. Development of biocomposite materials based on modified components resistant to atmospheric factors. - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining a scientific degree Doctor of Philosophy in specialty 132 - Materials science. – Lutsk National Technical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lutsk, 2024.

The use of polymer composite materials on a synthetic basis is complicated by the limited raw material base and the deterioration of the environmental situation on a global scale. The widespread use of synthetic polymer composite products leads to environmental pollution due to the increase in the volume of landfills and the release of harmful substances as a result of the destruction of the components of polymer composite materials.

One of the promising directions for solving this problem is the use of biocomposite materials containing components of natural origin. This will make it possible to expand the raw material base, which is waste from the wood processing, furniture, food and agricultural industries. Biocomposite materials have many advantages compared to synthetic polymer composites, but their mass production is limited due to the high hydrophilicity of the components.

The paper considers the peculiarities of the formation of the structure of biocomposites. The properties of biocomposite materials based on a biopolymer matrix of protein nature and fillers of plant origin, which are modified with hydrophobic substances, were investigated. This will make it possible to increase the resistance of biocomposite products to operation in a humid environment, at low temperatures and in conditions of cyclic temperature changes.

The purpose of the work is to investigate the properties and features of the formation of the structure of modified biocomposites based on components of natural origin, which are resistant to the influence of atmospheric factors due to the use of hydrophobic substances and material modification technology.

Scientific novelty of the work:

1. It was established for the first time that at the optimal paraffin content in

the amount of 4 parts by weight and moisture composition of 10%, the compressive strength of glutinous biocomposite materials containing wood flour powder (100 parts by weight) increases by 20%. This is due to the formation of a dense structure of biocomposites due to a decrease in the resistance to the movement of filler particles on the surface of which there is a hydrophobic additive.

2. It is shown that the use of paraffin in the optimal amount of 14 parts by weight in a composition containing chopped stems of wild herbs (100 parts by weight) provides a 76-78% increase in the compressive strength of biocomposites due to the antifriction effect of the hydrophobic additive. This additive ensures a compact arrangement of stalk particles in the biopolymer matrix and a formation of physical and chemical bonds between active groups of additives and components of biocomposite.

3. It was established that the introduction of drying oil Oksol into the composition of the biocomposite material in the optimal amount (4 parts by weight) with additional treatment of the biocomposite in a molten paraffin ensures the formation of a protective layer as a film coating. This makes it possible to reduce the hygroscopicity of biocomposite materials to 0.37% in operation conditions with high humidity.

4. Additional treatment in drying oil Oksol of glutinous biocomposite materials, which contain wood flour and a hydrophobic oil additive in an optimal amount of 4.0 parts by weight, increases the compressive strength by 3.0-6.3 times in the case of cyclic temperature changes from 25 °C to -25 °C due to the formation of a stable protective film coating on the surface of the biocomposite material.

The practical result of the work is the development of new biocomposite materials that have high compressive strength, impact toughness and the ability to operate in conditions of high humidity, low or high temperatures, and cyclic temperature changes. The effectiveness of the developed hydrophobic biocomposite materials is confirmed by the act of implementation, which determines the prospects of using the developed biocomposites for the manufacture of structural elements that are resistant to the influence of atmospheric factors.

In the introduction, the problem related to the development of biocomposite

materials using components of natural origin is defined. The object and subject of research are presented. The purpose and main tasks of the work are defined. The novelty and practical application of the work results are presented.

Chapter 1. The characteristics of biocomposite materials based on synthetic matrices and biopolymers are presented. The advantages of biocomposite materials are shown. A wide range of types of fillers, which are waste from agricultural production or the food industry, is presented. The main problems related to the peculiarities of the formation of biocomposite materials, the fillers of which have high hydrophilicity, have been identified. This determines a broad direction of scientific research, which is based mainly on the application of methods of physical and chemical treatment of fillers of plant origin.

Chapter 2. Modern and classic methods of studying mechanical and operational properties, as well as the microstructure of biocomposite materials are used. The mechanical characteristics (adhesive strength, hardness, compressive strength and impact strength) of biocomposite materials were determined. The stability of biocomposites in a humid environment, in conditions of low temperatures and cyclic temperature changes was determined. The structure of biocomposite materials was investigated by the methods of optical microscopy and infrared spectroscopy. The optimization of the composition and mode of heat treatment of biocomposites was carried out using the construction of a mathematical model by the method of multifactorial planning of the experiment.

Chapter 3. The adhesive strength of the glutinous biopolymer was determined depending on the duration of exposure in the heat field and the heat treatment temperature, which ensures the process of forming physical and chemical bonds. It was established that the increase in adhesive strength for biopolymers at a duration of exposure of 90 min and a temperature of 120°C occurs as a result of the uniform structuring of the glutinous matrix.

Compressive strength increases by 26-39% with the addition of paraffin in the amount of 4 parts by weight, which is determined by the ability of the material to form a compacted structure due to the presence of a hydrophobic additive that performs a lubricating function. Carrying out additional heat treatment of the

composition allows to remove moisture in the amount of 10%. This leads to an increase in compressive strength by 50-55%, as the necessary amount of physical and chemical bonds is formed between the components of the biocomposite material.

An analysis of the destruction of biocomposite samples with different contents of hydrophobic additives was carried out. The nature of the destruction of the samples confirms the results of experimental studies on the determination of compressive strength.

The optimal content of paraffin for biocomposite materials, which are filled with chopped stalks of wild grasses, is 14 parts by weight. With this content of the filler, a dense structure of the biocomposite is formed due to the use of an anti-friction additive which makes it easier to press the composition.

The use of paraffin leads to a 35-40% decrease in the impact toughness of biocomposites due to a decrease in the resistance to crack propagation in the volume of the biocomposite material.

Adding drying oil in the amount of 2-4 parts by weight provides an increase in compressive strength by 12-15% compared to the strength of a biocomposite material without a modifying additive. The use of a hydrophobic additive provides an increase in the stiffness of the biopolymer matrix and the formation of new physical and chemical bonds.

Biocomposite material filled with wood flour and modified with paraffin is characterized by higher optical density and peak area of absorption bands compared to biocomposite material that does not contain a modifier. This indicates the higher strength of this biocomposite material due to the formation of a higher number of physical and chemical bonds in the material.

The optimal content of additives and the mode of heat treatment were determined by the method of a multifactorial experiment, which made it possible to increase the compressive strength of paraffin-modified biocomposite materials by up to 20%.

Chapter 4. Biocomposite samples without hydrophobic coating and additional heat treatment have the highest hygroscopic moisture (18.5%). Heat treatment

ensures the formation of a dense structure of the biopolymer matrix, which makes it difficult for water molecules to penetrate into the globules of amino acids of the glutinous matrix.

Biocomposite materials, on the surface of which a layer of paraffin is applied as a result of immersing the samples in a molten hydrophobic additive, have increased resistance to water absorption. This makes it possible to form a protective layer of significantly greater thickness on the surface of the biocomposite material compared to an coating based on drying oil. Water absorption of biocomposites with such a coating does not exceed 3.4%.

Biocomposites containing drying oil and covered with a layer of drying oil have high compressive strength values at low temperature (-25 °C), which is associated with an increase in the rigidity of the biopolymer matrix frame.

Also, biocomposite materials modified with drying oil and covered with a layer of drying oil that forms a stable film coating on the surface of biocomposite samples also have the highest compressive strength. During heating and cooling, the film coating retains its integrity and is able to deform without breaking.

The forming technology of biocomposite products containing a complex of fillers (wood flour and chopped stalks of wild herbs) in the optimal amount and a modifying additive (paraffin), is presented. The formation of biocomposite products occurs as a result of pressing the composition and drying at room temperature. After the grinding operation, a hydrophobic coating is applied to the surface of the product, which provides protection against moisture and increases resistance to atmospheric factors.

The author personally participated in conducting research on the structure and properties of biocomposite materials. He independently analyzed the results of experimental research and took part in setting tasks, defining scientific novelty and formulating general conclusions.

Keywords: biopolymer matrix, filler, plant fibers, composition, pressing, plasticizer, heat treatment, mechanical properties, IR spectral analysis, strength, hardness, structure, chemical bonds, porosity, water absorption.

ОПУБЛІКОВАНІ ПРАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:

1. Кашицький В.П., Малець В.М., Садова О.Л., **Шегинський В.О.** (2022). Експлуатаційні характеристики глютинових біокомпозитів, наповнених деревним борошном. Наукові нотатки, 73, 216-222. *База даних – Google Scholar.* (Внесок автора: проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).

2. Кашицький В.П., Садова О.Л., **Шегинський В.О.**, Сичук В.А. (2022). Розробка технології формування біокомпозитних виробів декоративного призначення. Наукові нотатки, 74, 134-139. *База даних – Google Scholar.* (Внесок автора: постановка завдань, аналіз отриманих результатів, формулювання висновків).

3. Kashytskyi V., Sadova O., **Shehynskyi V.** (2024). The development of gluten-based biocomposite materials with advanced hydrophobicity. Commodity Bulletin, 17(1), 27-35. *База даних – Google Scholar.* (Внесок автора: постановка завдань, проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).

4. **Шегинський В.О.** (2024). Модифікація глютинових біокомпозитних матеріалів гідрофобними добавками. Наукові нотатки, 77. 150-155. *База даних – Google Scholar.*

Тези доповідей:

5. **Шегинський В.О.** Дослідження градацій якості товарів. IV міжнародна науково-практична конференція «Якість та безпечність товарів». С. 68-70, Луцьк, 3 квітня (2020).

6. Кашицький В.П., Садова О.Л., **Шегинський В.О.** Формування гідрофобних покриттів на основі воску для захисту біокомпозитних виробів. VIII міжнародна науково-практична конференція «Якість та безпечність товарів». С. 177-179, Луцьк, 05 квітня (2024). (Внесок автора: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень).

7. Кашицький В.П., Садова О.Л., **Шегинський В.О.**, Янчук С.Л. Розробка водостійких біокомпозитів на основі деревного борошна. XI Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві». С. 122-123, Суми, 23-26 квітня (2024). (Внесок автора: постановка завдань досліджень, проведення експерименту, аналіз результатів досліджень).

Патенти України на корисну модель:

8. Патент на корисну модель 148304 Україна, МПК C08K 5/00, C08L 99/00, C08J 3/20. Спосіб отримання біокомпозитного матеріалу на основі глютину / Кашицький В.П.; Садова О.Л.; Савчук П.П.; Малець В.М.; **Шегинський В.О.**; Савчук Л.А.; заявник і патентовласник Луцький національний технічний ун-т. – № и 202101755; заявл. 05.04.21; опубл. 21.07.21, Бюл. № 29/2021. (Внесок автора: пошук аналогів та прототипу).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ	
ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
1.1. Характеристика біокомпозитних матеріалів на основі натуральних компонентів.....	23
1.2. Методи підвищення гідрофобності біокомпозитних матеріалів.....	34
1.3. Висновки та постановка завдань досліджень.....	45
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	
2.1. Характеристика і властивості компонентів біокомпозитних матеріалів.....	47
2.2. Методи досліджень механічних та експлуатаційних властивостей біокомпозитних матеріалів.....	54
2.3. Дослідження макро- та мікроструктури біокомпозитних матеріалів.....	58
2.4. Методи формування біокомпозитних зразків.....	59
2.5. Математична обробка та метод багатофакторного планування експерименту.....	62
РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ГЛЮТИНОВИХ БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	
3.1. Вплив термічної обробки та гідрофобних добавок на механічні властивості глютинових біокомпозитів.....	65
3.2. Особливості структурування та аналіз структури модифікованих біокомпозитів.....	83
3.3. Оптимізація складу та режиму формування біокомпозитів з вмістом парафіну.....	91
3.4. Висновки.....	99
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ	
	102

4.1. Стійкість модифікованих біокомпозитних матеріалів до водопоглинання.....	102
4.2. Міцність біокомпозитних зразків в умовах підвищеної, пониженої та циклічної зміни температур.....	106
4.3. Технологія формування біокомпозитних виробів.....	115
4.4. Висновки.....	123
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ДОДАТКИ	

ВСТУП

Актуальність теми. Полімеркомпозитні матеріали широко використовують в різних галузях промисловості та техніки як конструкційні матеріали, які призначені для виготовлення легких, корозійно стійких матеріалів з високою питомою міцністю та технологічністю. Класичні полімеркомпозити передбачають використання синтетичних смол та металевих, мінеральних або полімерних наповнювачів, які здатні покращити фізико-механічні, теплофізичні, експлуатаційні властивості полімеркомпозитів. На теперішній час існує проблема використання полімеркомпозитних виробів, яка пов'язана з сировинною базою та екологічною ситуацією. В основному синтетичні полімери виготовляють з корисних копалин, вміст яких у земній корі є обмеженим. Така сировина вичерпується та потребує століття для відновлення. Крім того відбувається засмічення навколишнього середовища залишками полімеркомпозитних виробів, які руйнуються з утворенням шкідливих речовин.

Вирішення проблеми можливе в результаті використання як компонентів матеріали природнього походження, які мають необмежену сировинну базу та здатні до відновлення протягом короткого часу. Використання біокомпозитних виробів є безпечним для навколишнього середовища, оскільки в результаті біодеградації утворюються екологічно безпечні компоненти.

Біокомпозитні матеріали мають багато переваг, які стосуються низької густини та високої питомої міцності, однак через гідрофільність наповнювача їх використання обмежено. Експлуатація біокомпозитних матеріалів в умовах підвищено вологості призводить до зниження механічних характеристик та розвитку мікроорганізмів, які призводять до швидкого руйнування біокомпозитних виробів.

В більшості робіт закордонних науковців приділено увагу розробці біокомпозитних матеріалів на основі синтетичних матриць з використанням наповнювачів природного походження. При цьому роботи стосуються

вивченню характеру взаємодії полімерів з поверхнею наповнювача. У випадку розробки матеріалів на основі біополімерних матриць доцільним є використання гідрофобних добавок, що дозволить підвищити стійкість до впливу вологи та інших атмосферних факторів. Це потребує вивчення впливу таких добавок на механічні властивості та особливості взаємодії компонентів біокомпозитних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні результати експериментальних досліджень, які представлені у роботі отримано у під час виконання науково-дослідних робіт в Луцькому національному технічному університеті: «Розробка композиційних матеріалів і покриттів конструкційного та теплоізоляційного призначення» (№ д/р 0117U004771), «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). Автор був виконавцем та приймав активну участь у виконанні вище зазначених науково-дослідних робіт.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* - дослідити властивості та особливості формування структури модифікованих біокомпозитів на основі компонентів природного походження, які мають стійкість до впливу атмосферних факторів за рахунок використання гідрофобних речовин та технології модифікації матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- дослідити вплив наповнювачів природного походження та гідрофобних добавок на структуру та механічні характеристики біокомпозитних матеріалів;
- оптимізувати вміст компонентів в глютиновій матриці та визначити оптимальний режим термічної обробки біокомпозитних матеріалів;

- дослідити вплив термічної обробки сформованих біокомпозитних матеріалів на механічні та експлуатаційні властивості глютинових біокомпозитів;

- визначити стійкість розроблених глютинових біокомпозитних матеріалів до впливу атмосферних факторів;

- розробити технологію формування та модифікування гідрофобними добавками високонаповнених глютинових біокомпозитних виробів.

Об'єктом дослідження є модифіковані біокомпозитні конструкційні матеріали, що містять наповнювачі природного походження та гідрофобні добавки.

Предметом дослідження є особливості формування структури біокомпозитних матеріалів модифікованих добавками, що мають гідрофобні властивості.

Методи дослідження. У представленій роботі автором використані як сучасні так і класичні методи дослідження властивостей та структури композитних матеріалів. Механічні властивості біокомпозитних матеріалів досліджували з використанням методів визначення адгезійної міцності, міцності на стиснення та ударної в'язкості. Структуру біокомпозитних матеріалів досліджували методами оптичної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії. Оптимізацію складу та режиму термічної обробки біокомпозитів проведено методом багатофакторного планування експерименту.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено, що за оптимального вмісту парафіну в кількості 4 мас.ч. та втрати вологості композиції 10 % відбувається підвищення на 20 % міцності на стиснення глютинових біокомпозитних матеріалів, які містять порошок деревного борошна (100 мас.ч.), пов'язано з формуванням щільної структури біокомпозитів через зменшення опору переміщенню частинок наповнювача, на поверхні яких знаходиться гідрофобна добавка.

2. Показано, що використання парафіну в оптимальні кількості 14 мас.ч. в композиції з подрібненими стеблами дикорослих трав (100 мас.ч.) забезпечує підвищення на 76-78 % міцності на стиснення біокомпозитів в результаті антифрикційного впливу гідрофобної добавки, яка забезпечує компактне розташування частинок стебел в біополімерній матриці та формування фізико-хімічних зв'язків між активними групами добавки та компонентами біокомпозиту.

3. Встановлено, що введення оліфи Оксоль до складу біокомпозитного матеріалу в оптимальній кількості (4 мас.ч.) з додатковою обробкою біокомпозиту в середовищі розплавленого парафіну забезпечує формування захисного шару у вигляді плівки, що дозволяє знизити гігроскопічність біокомпозитних матеріалів до 0,37 % в умовах експлуатації за підвищеної вологості.

4. Додаткова обробка у середовищі оліфи Оксоль глютинових біокомпозитних матеріалів, які містять деревне борошно та гідрофобну добавку оліфу в оптимальній кількості 4,0 мас.ч., підвищує у 3,0-6,3 раз межю міцності на стиснення у випадку циклічної зміни температури від 25 °С до -25 °С за рахунок формування стійкої захисної плівки на поверхні біокомпозитного матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів. Практичним результатом наукової роботи є розробка нових біокомпозитних матеріалів, які містять подрібнені стебла дикорослих трав та модифікуючу добавку парафін. Розроблені біокомпозитні матеріали мають високу міцність на стиснення (70-75 МПа) та ударну в'язкість (3,3-6,5 кДж/м²), а також є стійкими в умовах експлуатації за підвищеної вологості (80-90 %), понижених (-25°С) або підвищених температур (50-60 °С), циклічної зміни температур в діапазоні від 25°С до -25°С. Ефективність розроблених гідрофобних біокомпозитних матеріалів підтверджено актом впровадження.

Дослідно-промислову перевірку біокомпозитних матеріалів проведено на приватному підприємстві, де було визначено твердість біокомпозитного

матеріалу на основі глютинової матриці, що містить комплекс наповнювачів (деревне борошно та подрібнені стебла зернових культур), межу міцності на стиснення, ударну в'язкість та допустимий ступінь гігроскопічності. Розроблені біокомпозитні матеріали рекомендовано використовувати для отримання елементів палетів для зберігання виробів будівельного призначення з високою міцністю на стиснення та стійкістю до впливу атмосферних факторів (вологість, низькі температури, циклічна зміна температури), що працюють в умовах підвищеної вологості та статичних 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 з дисципліни «Композитні та дисперсні матеріали», а також удосконалено лекційний курс підготовки бакалаврів спеціальності 132 Матеріалознавство з дисципліни „Неметалеві матеріали” та оновлено методику проведення практичних робіт з дисципліни „Неметалеві матеріали”.

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто приймав участь у проведенні експериментальних досліджень з використанням методів визначення властивостей та структури біокомпозитних матеріалів, (формування зразків, термічна обробка, проведення випробувань та теоретичних розрахунків, визначення похибок вимірювань). Самостійно проводив аналіз результатів експериментальних досліджень на проміжних етапах наукової роботи. Спільно із науковим керівником приймав участь у постановці завдань досліджень, визначенні наукової новизни та формулюванні загальних висновків.

Апробація результатів дисертації. Обговорення результатів роботи здійснено на наступних міжнародних науково-практичних та науково-технічних конференціях: IV Міжнародна науково-практична конференція «Якість та безпечність товарів» (Луцьк, 2020 р.), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та експериментальні дослідження в

сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2021 р.), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Якість та безпечність товарів» (Луцьк, 2024 р.), XI Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві» (Суми, 2024 р.).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 8 наукових праць: 4 статті у фахових наукових виданнях, 3 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях. За результатами досліджень отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота містить: вступ, чотири розділи, основні висновки, використану літературу, додатки. Робота викладена на 124 сторінках машинописного тексту, містить 43 рисунки, 7 таблиць, 182 літературних джерела, загальний обсяг дисертації складає 146 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Характеристика біокомпозитних матеріалів на основі натуральних компонентів

Біокомпозитними називають клас матеріалів, до складу яких входить хоча б один з компонентів природного походження. Біологічні ресурси, тобто біомаса, з'явилися як можливе джерело нових матеріалів для покращення властивостей полімерів таких як механічні, антимікробна активність і здатність до розкладу [1-5].

В більшості випадків використовують схему комбінування компонентів [6-8] з використанням полімерної синтетичної матриці та наповнювачів рослинного походження. Така ситуація є вигідною для світової спільноти, щоб зменшити залежність від синтетичних матеріалів [9]. Основними перевагами цих полімеркомпозитів є доступність і задовільні функціональні властивості (екологічність, високі теплоізоляційні властивості, хороша здатність до формування, низька вартість та здатність до відновлення сировинної бази) [10-12]. Біокомпозитні матеріали відрізняються від полімеркомпозитних матеріалів типом наповнювача, який являє собою в основному волокна рослин [13, 14]. Класичні полімеркомпозитні матеріали містять волокна синтетичного походження (вуглецеві волокна, скловолокна, арамідні волокна). Такі матеріали мають багато переваг порівняно з ненаповненими полімерами та пластмасами, оскільки мають вищі механічні характеристики, а також отримали специфічні властивості, які не мають окремо кожний з компонентів. Полімеркомпозитні матеріали на основі синтетичних компонентів мають високу атмосферостійкість, стійкість до хімічних речовин та мікроорганізмів. З одного боку це підвищує ресурс їх експлуатації, однак з часом відбувається їх часткове або повне руйнування, що призводить до виходу з ладу деталі, вузла, механізму або конструкції. В такому випадку виріб

потребує відновлення, хоча в більшості випадків відбувається його утилізація, яка повинна забезпечувати безпечну переробку матеріалу. В іншому випадку виріб потрапляє на сміттєвий полігон, що призводить з часом до збільшення його площі [15]. Це пов'язано з тим, що полімеркомпозитні матеріали є стійкими та можуть сотні або тисячі років перебувати на сміттєвому полігоні. Їх повільне руйнування призводить до утворення токсичних речовин, які є досить шкідливими для навколишнього середовища, а також для здоров'я і життя людей. Відновлювані та біорозкладні матеріали виступають як альтернатива синтетичним полімерам, які отримують з нафти, а також волокнам в традиційному композиті, які забезпечують армування полімеру [16-19].

Композитні матеріали, які отримані з природних джерел, викликали значний інтерес впродовж останніх років, зокрема завдяки отриманню нових знань і в прагненні підвищення екологічності технологій виробництва. Ця ситуація є вигідною для глобальних спільнот, щоб зменшити залежність від синтетичних матеріалів [20].

Інтенсивні розробки в напрямку створення біокомпозитних матеріалів визначаються насамперед потребами екологічного характеру. Особливістю біокомпозитних матеріалів є наявність компонентів природного походження, які є частиною природи і під впливом мікроорганізмів та атмосферних факторів розпадаються на окремі складові, які є цілком безпечними [21, 22].

Використання екологічно безпечних компонентів знижує шкідливий вплив під час виготовлення біокомпозитних виробів, що підвищує безпеку та гігієну праці [23]. В такому разі підприємства не потребують встановлення складних і дорогих вентиляційних систем та очисних споруд. У більшості випадків використання натуральних волокон забезпечує вищу екологічну безпеку порівняно з синтетичними волокнами (скловолокно, арамідне волокно, вуглецеве волокно) через зниження викидів вуглекислого газу та споживання меншої кількості енергії під час виробництва [24-27].

Крім того існують вимоги щодо ощадливого використання матеріалів на

основі невідновних джерел сировини, оскільки нафта та мінеральні речовини мають обмежений ресурс. З часом їх кількість в земній корі зменшується, оскільки поновлення відбувається протягом тисяч років. Відповідно їх використання не співрозмірне з тривалістю відновлення. Компоненти біокомпозитних матеріалів можливо отримувати з відходів харчової, лісопереробної та сільськогосподарської галузі [28, 29].

З однієї сторони відбувається утилізація непотрібних матеріалів, а з іншої – ці галузі є основними постачальниками сировини, яка здатна поновлюватися. Такий підхід забезпечує тривале існування сировинної бази, яка здатна до відновлення завдяки вирощуванню сільськогосподарських культур або енергетичних рослин.

У багатьох випадках матеріали на біологічній основі забезпечують зменшення ваги [30], підвищення стійкості робочих частин переробного обладнання та додаткові функціональні властивості (амортизація та поглинання динамічних навантажень).

Одним з ключових факторів до активного впровадження біокомпозитних матеріалів є можливість розвитку економіки як регіонального та державного рівня, що пов'язано зі створенням додаткового продукту у вигляді біокомпозитних виробів, а також цілої системи, яка буде займатися вирощуванням та збором сировини, її обробкою та рециклінгом або утилізацією відпрацьованих виробів. Експлуатація цих матеріалів із покращеними властивостями відкриє нові ринкові можливості, особливо в випадках, де легка вага та екологічність є визначним фактором [31]. Це стосується впровадження біокомпозитів у виготовлення деталей транспортних засобів, вага яких безпосередньо впливає на витрати палива.

У світовій практиці розробку біокомпозитних матеріалів включено до стратегічних технологій, що дозволить розробляти високоцінні продукти та послуги, які здатні задовольнити потреби ринку в усіх секторах економіки та забезпечити значне економічне зростання. В основі політики визначено прагнення виробляти сучасні матеріали, які є водночас легкими та більш

стійкими, зберігаючи при цьому або забезпечуючи покращення продуктивності за еквівалентну вартість. Після закінчення терміну експлуатації композити з натурального волокна можна утилізувати шляхом переробки, біодеградації в природних умовах без шкоди навколишньому середовищу або отримати теплову енергію в результаті спалювання. У цьому аспекті біокомпозитні матеріали відіграють важливу роль, оскільки мають високий потенціал до покращення своїх властивостей, зокрема підвищення механічних характеристик [32-35].

Крім суттєвих переваг біокомпозитних виробів існує ряд недоліків, які необхідно враховувати, щоб отримати якісний продукт. Насамперед механічні та експлуатаційні властивості біокомпозитних матеріалів є гіршими [36] порівняно з полімеркомпозитними матеріалами, що складаються з компонентів синтетичного походження. Матеріали на основі синтетичних компонентів мають вищу міцність, щільність поверхні, гідрофобність, стійкість до зношування, що визначає їх позитивні якості під час формування виробів.

Крім того компоненти природного походження мають унікальні технологічні властивості, які відрізняються від властивостей полімерних матриць, металевих, полімерних або мінеральних наповнювачів. Такі відмінності потребують дослідження їх характеристик і розробки нових або вдосконалення існуючих технологічних способів формування біокомпозитних виробів на основі компонентів природного походження. Впровадження нових способів формування біокомпозитних виробів потребує розробки нових видів обладнання, що вимагає додаткових капіталовкладень.

Через відсутність налагодженої системи збору сировини, її обробки та розробки нових технологічних процесів формування біокомпозитних виробів зростає їх собівартість, що впливає на цінову політику їх реалізації. Такі вироби можуть мати можливість реалізації в розвинутих країнах, що обмежує їх інтенсивне впровадження в світовому масштабі, а також повну заміну полімеркомпозитів на основі синтетичних компонентів.

Основу полімеркомпозитних матеріалів складає полімерна матриця, яка з'єднує між собою частинки або волокна наповнювача, а також сприймає та передає зовнішнє навантаження. Враховуючи відсоток використання компонентів природного походження біокомпозитні матеріали поділяють на композити з частковою або повною заміною синтетичних компонентів на натуральні матеріали. В якості матриць використовують класичні полімери на основі термопластів (поліофеліни, поліуретани, поліефіри, поліефірамідні, полівініловий спирт) [37] та терморектопластів (епоксидні, поліефірні, фенолформальдегідні смоли). Синтетичні полімери мають багато переваг, що стосуються технологічних, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей, технології отримання та формування виробів.

Зазвичай синтетичні полімери можна розділити на дві категорії: термопласти та реактопласти. При підвищенні температури термопластичні полімери відбувається погіршення їх механічних властивостей та відновлення у випадку охолодження, що пов'язано з руйнуванням міжмолекулярних зв'язків. Терморектопласти мають структуру полімерів, яка формується під впливом тепла, тиску або світлового опромінення. Тому така структура забезпечує терморективному полімеру високі значення механічних характеристик (гнучкість, міцність та пружність) [38, 39].

Карбамідоформальдегідну смолу використовують для виготовлення шоломів на основі волокон бамбуку. В результаті проникнення карбамідоформальдегідної смоли у пори волокон бамбука та утворення хімічних зв'язків між смолою та наповнювачем підвищується стійкість біокомпозитного виробу до впливу атмосферних факторів, зростає міцність в умовах високої або низької температури та стійкість до впливу води. Крім того, кристалічність модифікованого бамбука знизилася від 36,72 % до 34,09 %, що покращило ударостійкість біокомпозитного шолома [40].

Однак головним недоліком таких композитів є відсутність повного біорозкладу [41]. Прямим рішенням є заміна класичних полімерів на біорозкладні [42]. В результаті покращення властивостей полімерів на

біологічній основі виникла перспектива того, що повністю біологічні композити, які містять виключно компоненти природного походження мають вищу комерційну привабливість.

Розроблено ряд полімерів на біологічній основі, які містять органічні макромолекули. Такі біополімери можуть бути оброблені в процесі технологічних перетворень або синтезовані з використанням сировини біологічних ресурсів [43]. Такі біополімери є комерційно доступними, оскільки виготовляються в промислових масштабах. Велику групу біополімерів представляють полісахариди (целюлоза, хітозан, крохмаль, альгінат і пектин), що складаються з десятків або тисяч моносхаридів, які з'єднані глікозидними зв'язками. Це міцні ковалентні зв'язки, які з'єднують молекулу вуглеводу з іншою групою, яка може містити інший вуглевод [44].

До групи синтезованих термопластів входять [45] такі біополімери як полімолочна кислота (PLA), полігідроксиалкаонат (PHA), полігідроксибутират (PHB), полібутилен адипат терефталату (PBAT), полібутиленсукцинат (PBS), полікапролактон (PCL) і термореактивні полімери, які отримують з рослинних олій і вуглеводів. В окремих випадках використовують суміші, що містять як біо, так і синтетичні компоненти, що забезпечує оптимальне співвідношення між продуктивністю та впливом на навколишнє середовище.

Багато термопластичних біополімерів і термореактивних смол вже використовуються в комерційній діяльності. Серед них найпоширенішими є полімолочна кислота (PLA), яку отримують з кукурудзяного крохмалю, та смоли поліфурфурилового спирту, які синтезують з використанням відходів цукрової тростини. В даний час існує набагато більше видів біополімерів, які перебувають у розробці, включаючи крохмаль і рослинні олії. Крохмаль є полісахаридом, який отримують з природних джерел (кукурудза, картопля, пшениця, ячмінь, рис) [46]. Однак встановлено [47], що наявність крохмалю впливає на швидкість біодеградації компонентів, які здатні до біологічного розкладання під час компостування матеріалу. У випадку використання

наповнювачів, які мають вищу гідрофобність порівняно з крохмалем підвищується водостійкість біокомпозитних виробів на основі крохмальної матриці [48].

Біологічні полімери на теперішній час коштують дорожче ніж синтетичні полімери, але з часом ціни на біополімери будуть зменшуватись, а ціни на синтетичні полімери зростуть, оскільки запаси сировини нафти зменшуються. Ринковий попит на біополімери зростає з кожним роком, що пов'язано з перспективами розвитку в плані економічної доцільності та екологічної безпеки. Встановлено [49], що більша частина цього розвитку стосується розробки біополімерів, які хімічно ідентичні своїм нафтохімічним аналогам, але отримані з біомаси. Зокрема ПЕТ, поліетилен і поліпропілен на біологічній основі отримують з біоетанолу цукрової тростини.

Важливою характеристикою біополімерів є здатність розкладатися на компоненти під впливом різних факторів. Біорозпад – це процес, у якому мікроорганізми можуть споживати весь матеріал і видавати воду та діоксид вуглецю як побічні продукти. Для деградації полімерних матеріалів необхідні активні мікроорганізми та температура. Армовані натуральним волокном фенолформальдегідні (PF) композити більш екологічні, ніж полімерні композити, які наповнені синтетичним волокном [50, 51]. У порівнянні з композитами на основі нафти PF композити, які армовані натуральним волокном, мають ефективну здатність до розкладання. Збільшене використання пластику спричиняє викиди парникових газів, а також пластик є шкідливим для живих організмів [52]. Щоб зменшити їх токсичність, застосування армованих натуральними волокнами фенолоформальдегідних композитів є доцільним та перспективним.

Необхідно відзначити, що не всі полімери на біологічній основі піддаються біологічному розкладанню. Полімери на біооснові залежно від деградабельності поділяють на розкладні, біологічно розкладні та компостовані. Розкладні біополімери розпадаються на молекули або фрагменти молекул в результаті хімічних реакцій, які ініційовані, тепловою

енергією або ультрафіолетовим світлом. Процес може посилюватися механічним впливом або впливом інших фізичних полів. Біологічно розкладні полімери перетворюються в біомасу, вуглекислий газ і воду в результаті дії природних мікроорганізмів (бактерії, гриби або водорості). Тому такі біополімери вважаються екологічно чистішими, ніж полімери, що розкладаються. Однак в процесі біодеградації може утворюватися метан, а відходи можуть містити токсичні речовини. Тому необхідно враховувати здатність біополімеру до компостування. При цьому біополімер повинен розпадатися з швидкістю, яка відповідає швидкості компостування інших органічних речовин, а продукти розпаду повинні підтримувати життя рослин та не містити токсинів. В окремих випадках біодеградація або компостування вимагають особливих умов (температура та/або вологість) та середовища (бактерії), що можливо реалізувати на промислових об'єктах.

Рослинні олії широко використовують для синтезу термореактивних біосмол. На основі рослинних олій (на основі сої, льону, ріпаку, соняшнику) отримують тригліцериди (ефіри жирних кислот), які мають реакційноздатні групи (гідроксильні, карбоксильні, амінні, епоксидні), а тому можуть бути зшиті з утворенням жорстких термореактивних полімерів [53]. Для структурування використовують хімічні твердники (ізоціанати, аміни, полііоли та полікарбоксилати).

Термореактивні біосмоли отримують в результаті перетворення рослинних олій до прекурсорів смол, які надалі можна полімеризувати з використанням каталізатора і теплової енергії. Технологія передбачає використання реакційної здатності озону для утворення подвійних зв'язків в олії. Такі смоли можна використовувати як альтернативний матеріал до нафтохімічних речовин, з яких отримують карбамід, фенолформальдегіди та ізоціанати, які є небезпечні для здоров'я.

Рідина з шкаралупи горіхів кеш'ю (CNSL) – це ще одна натуральна олія, яку можна успішно переробити в термореактивні смоли. Карданол – алкілфенольний продукт, який отримують шляхом вакуумної дистиляції

CNSL. Карданол є реакційноздатним завдяки подвійним зв'язкам в алкільному ланцюзі та фенольному характері [54]. Ціна CNSL нижче аналогічної синтетики фенольних сполук, хоча його склад більш мінливий.

Поліфурфуриловий спирт (PFA) – це сімейство термореактивних біосмол, які отримують з фурфурилового спирту. Фурфуриловий спирт, який вироблений з фурфуролу, утворюється в результаті кислотного-каталізованого розщеплення геміцелюлозних цукрів у біомасі, що є відходами сільського господарства. Ці смоли вирізняються високим рівнем термічної, хімічної стійкості та вогнестійкості, що забезпечує їх популярність в різних галузях промисловості.

Активне використання біологічних полімерів на основі сировини з відновлюваних джерел не завжди доцільно, особливо в короткостроковій перспективі. Якщо біополімерні аналоги є дорожчими або їх властивості гірші, тоді краще використовувати смолу, що виготовлена з суміші синтетичних і біохімічних речовин. Наприклад, ударна міцність епоксидних смол на нафтовій основі може бути значно покращеною шляхом змішування з епоксидованими рослинними оліями [55].

Крохмаль з кукурудзи, рису, пшениці або картоплі може бути використаним для виробництва біополімерів, оскільки є дешевим і доступним матричним матеріалом. Необхідні сорти крохмалю для виробництва полімерів мають високий вміст амілози, що досягається в результаті вирощування спеціальних сортів крохмалевмісних рослин шляхом селекційного розведення. Полімери на основі крохмалю, як правило, дуже чутливі до води, крихкі та мають низьку термостабільність. Однак ці проблеми можна подолати шляхом гідрофобної модифікації (наприклад, ацетилювання) або в результаті використання пластифікаторів. Ацетилювання крохмалю проводять для отримання ацетату крохмалю, що зменшує крихкість шляхом зменшення модуля пружності і підвищення міцності. Пластифікація поліспиртами (гідроксипропил) призводить до утворення довгих алкільних ланцюгів (внутрішній пластифікатор), а застосування триацетину або триетилцитрату

(зовнішня пластифікація) покращує чутливість до води. Це дозволяє знизити температуру склування і підвищити технологічність крохмалю [56]. Крохмаль також може бути пластифікований водою, гліцерином і карбамідом, але стійкість до води не покращується.

Рослинну целюлозу можна використовувати для виготовлення целюлозних пластмас за допомогою процесу ацетилювання. В результаті отримують групу, до якої входять ацетат целюлози (ЦА), ацетат пропіонат целюлози (САР) і ацетат бутират целюлози (СAB).

Біорозкладні термопластичні полієфіри можливо отримати з нафтопродуктів або відновних джерел сировини. Зокрема, полікапролактон (PCL) є полієфіром, який біологічно розкладається, але його отримують з нафти, тоді як полімолочна кислота (PLA) і полігідроксиалканоати (PHA) – це біологічно розкладні полієфіри, які виготовлені з біологічних джерел.

PLA – це універсальний полімер на біологічній основі, який отримують шляхом бродіння цукрів або перетворення крохмалю. Протягом багатьох років PLA використовували у біомедичному секторі, але лише нещодавно виникла економічно доцільність для ширшого інженерного використання [57, 58].

PLA забезпечує декоративний вигляд, міцність і технологічність біокомпозитних матеріалів, але має низьку ударну в'язкість, тому його потрібно модифікувати для практичного застосування. Одним із способів покращення механічних і термічних властивостей біополімерів на основі PLA є їх модифікація шляхом додавання волокнистих наповнювачів [59].

Кістковий клей (желатин) використовують для формування глютинових біокомпозитних матеріалів [60], які мають задовільні механічні характеристики. Кістковий клей отримують з колагену кісток ссавців або риб шляхом гідролізу. В результаті хімічної обробки (кислоти або луг), а також підвищених температур відбувається руйнування міжмолекулярних поліпептидних зв'язків потрійної спіральної структури колагену, що забезпечує його розчинення у воді. Залежно від джерела колагену, процесу виробництва та способу приготування (концентрації або добавок), кісткові

клеї матимуть різні хімічні, фізичні та механічні властивості [61]. Желатин надзвичайно універсальний, має практичне застосування як матеріал у фармацевтичній, біомедичній та харчовій промисловості. Крім того, клеї на основі желатину є багатофункціональними матеріалами і можуть використовуватися як сполучна речовина фарб, герметиків та клеїв для з'єднання в основному дерев'яних конструкцій або листів паперу (картону).

Використання наповнювачів для полімерів у вигляді натуральних волокон або тканин з натуральних волокон значно підвищує ударну в'язкість порівняно з неармованим полімером, навіть якщо можливе зниження міцності на розрив композитної системи порівняно з неармованим полімером.

Залежно від типу вихідної сировини, визначено основні напрямку розробки біокомпозитних матеріалів, які базуються на використанні наступних етапів розвитку сировинної бази [62]. Перше етап був зосереджений на використанні сільськогосподарських культур для отримання природної вуглеводної біомаси (крохмаль, целюлоза) і білків. Стратегії другого етапу були розроблені навколо використання неїстівних відходів та матеріалів, головним чином відходів агропромислового виробництва. Це забезпечує перевагу простої обробки, оскільки сировина вже пройшла попередню обробку. Розробка третього етапу стосується використання біомаси водоростей як вихідної сировини.

Серед широкого спектру волокнистих наповнювачів (конопля, джут і льон, сизаль, кенаф) для армування біокомпозитних матеріалів використовують також волокна банану, листя цукрової пальми та листя ананасу, що забезпечує високі механічні характеристики біокомпозитних виробів [63-66]. Це залежить від якості волокна, що визначається значною мірою на етапах збирання та обробки сировини в природних умовах [67]. Результати досліджень показали, що додавання листя *Posidonia oceanica* (POL) покращило механічні властивості полімерних матриць на основі PLA і прискорило їх розкладання [68, 69].

Біонаповнювачі, які мають тваринне походження, були широко досліджені для виготовлення полімерних біокомпозитів [70]. Тваринні волокна, такі як вовна, шовк шовкопряда та павутинний шовк продемонстрували свою здатність як армуючого компонента, що дозволило використовувати їх в області з підвищеною вогнестійкістю, електроніці, аерокосмічній та біомедичній сферах [71-74].

Відходи тваринного походження, такі як куряче пір'я, кістки тварин і панцирі морські організмів, є ще одним типом біоматеріалів, які можна використовувати як армуючі елементи для полімерних композитів [75]. Були зроблені спроби розробити полімерні композити з кістковим попелом для підвищення механічних властивостей полімерних композитів [76]. Введення частинок кістки, як твердого матеріалу, забезпечує покращення несучої здатності, а також підвищення механічних характеристик і зносостійкості біокомпозитів.

1.2. Методи підвищення гідрофобності біокомпозитних матеріалів

Натуральні волокна мають багато переваг (низька питома вага, низька вартість, відновлюваність і біодеградабельність) [77-79], що робить їх досить привабливими в комерційному аспекті як хороший армуючий матеріал для зменшення використання синтетичних волокон. Однак перед заміною матеріалу на синтетичній основі натуральними волокнами є кілька важливих питань, які необхідно розглянути: адсорбція вологи, низька ударна міцність і довговічність.

Підвищити фізико-хімічні властивості нового матеріалу можна шляхом введення сполучного агента між полімером матриці та поверхнею волокон. Встановлено, що на властивості волокон істотно впливає вибір технології та режиму обробки. Завдяки хімічній обробці волокна можна підвищувати фізико-механічні властивості композиційних полімерів і регулювати рівень вологи за допомогою підлужувачів і зв'язуючих речовин [80].

Деревне борошно, як природний армуючий агент, широко використовується у виготовленні деревно-полімерних композитних ламінатів. Такі особливості, як співвідношення міцності до ваги, висока взаємодія з полімерною матрицею та відновлюваність надають великого значення наповнювачам на основі деревини для використання в полімерних композитах. Зокрема, надають перевагу композитам, що містять деревний порошок. Це дозволяє підвищити теплоізоляційні властивості, які можуть мінімізувати втрату теплоти. В праці [81] досліджували вплив порошку соснового дерева на інтенсивність зносу біокомпозитів на основі епоксидної матриці. Залежно від вмісту наповнювача в епоксидній матриці відбувається покращення триботехнічних властивостей біокомпозитних матеріалів. Подібні дослідження були проведені авторами роботи [82], де оцінювали вплив різного вмісту (5 % і 10 %) порошку деревного борошна сосни з епоксидною матрицею. Виявлено, що порошок деревного борошна підвищує зносостійкість готових композитів [83].

Додавання деревного борошна як армуючого наповнювача підвищує твердість і коефіцієнт тертя термопластичного полімеру. Однак слід підкреслити, що його додавання також збільшує водопоглинання, спричиняючи погіршення механічних властивості композитів [84, 85].

Деревні наповнювачі з великою кількістю гідроксильних груп у своїй структурі за своєю природою гідрофільні, тоді як полімери є загалом гідрофобні. Введення гідрофільного наповнювача в гідрофобний полімер зазвичай призводить до слабкої міжфазної взаємодії і агломерації наповнювача, що знижує механічні властивості композитів [86]. Щоб усунути ці обмеження, досягнути рівномірного розподілу та високої дисперсності наповнювачів у полімерній матриці проводять модифікацію наповнювачів і полімерів [87, 88]. В роботі [89] використано поліпропіленову матрицю, яку модифікували малеїновим ангідридом для формування біокомпозитів триботехнічного призначення. З гідрофільним деревним борошном забезпечено хорошу міжфазну взаємодію полярних груп ланцюгів

малеїнового ангідриду.

Водопоглинання є ще однією важливою властивістю біокомпозитів на основі матриці PLA. PLA композити є гідрофобними, тоді як натуральні волокна гідрофільні. Дослідження в роботах [90-93] показали, що додавання природних зміцнювачів збільшує водопоглинання. Водопоглинання в біокомпозитах PLA мають провідне значення для зв'язку між волокном і матрицею, що впливає на зниження ефективності передачі напружень, що впливає на їх фізичні, механічні та термічні властивості.

Зазвичай під час введення біонаповнювачів у полімерну матрицю у композит можуть потрапляти повітря і леткі речовини у вигляді мікропорожнин, які впливають на фізико-хімічні властивості біокомпозитів. Утворення пустот в армованих природним волокном PLA композитах в основному спричинені низьким міжфазним зв'язком в композиті через несумісність між гідрофільними натуральними волокнами та гідрофобною матрицею [94]. Зі збільшенням вмісту волокна льону [95] також збільшився вміст пустот у біокомпозитах. Крім того, в армованих джутом біокомпозитах спостерігається більш високий вміст пустот, ніж в біокомпозитах, які містять волокна льону, завдяки високій щільності волокна [96].

В процесі розробки біокомпозитних матеріалів з використанням натуральних волокон, поглинання вологи є критично важливим фактором, який може суттєво впливати на механічні властивості біокомпозиту. Важливість фактору зростає, якщо матриця є полімером на біологічній основі, оскільки ці матеріали вбирають більше вологи, ніж їхні аналоги на синтетичній основі. Доведено, що біокомпозити погано працюють у випадку занурення у воду, тому цей момент необхідно враховувати під час експлуатації виробів [97].

Поглинання вологи в біокомпозитах в основному обумовлено природною гідрофільністю рослинних волокон [98]. Об'єм та вміст волокон, а також температура навколишнього середовища, як встановлено, суттєво впливають на водопоглинання. При цьому підсилення ефекту відбувається у

біокомпозитах із вищим вмістом клітковини та температури середовища [99].

Стійкість у навколишньому середовищі біокомпозитів значно менша порівняно з тими, які повністю складається з матеріалів на синтетичній основі [100]. Більшість натуральних волокон легко розкладаються в умовах навколишнього середовища [101, 102].

При цьому композити, армовані натуральним волокном виявляють значно гірші механічні [103] та експлуатаційні властивості (низька водостійкість, низький термічний опір і вогнестійкість), ніж їх синтетичні аналоги. Біокомпозитні матеріали не здатні замінити повністю свої синтетичні аналоги у різних сферах через технологічні особливості, оскільки виникають широкі варіації властивостей внаслідок їх природного походження. Важливим фактором в процесі формування композитних матеріалів виступає взаємодія між волокном та матрицею, що впливає на ступінь поглинання води.

Механічні характеристики є одним із найважливіших параметрів у процесі розробки композитних матеріалів, оскільки вони є фундаментальними для оцінки їх придатності для функціонального застосування. Додавання двох або більше типів волокон у полімерну матрицю також є популярним методом для отримання кращих механічних властивостей та підвищення стійкості до поглинання води. Ці типи матеріалів визначені як гібридні композити, а такі матеріали виявилися економічно ефективним способом розробки композитів з кращими характеристиками. Сумісність між волокнами та матрицею є надзвичайно важливим, оскільки цей вибір визначатиме кінцеві властивості композиту [104].

Відомо, що матриці на основі синтетичних полімерів є стійкими до впливу води. У випадку збільшення кількості волокна в біокомпозитах на основі синтетичних полімерів відбувається збільшення ступеня водопоглинання, що пов'язано з гідрофільністю натуральних волокон. При цьому в композитах джгут – поліпропілен зафіксовано зниження водостійкості за умови критичного вмісту об'ємної частки натурального волокна [105].

Встановлено, що природні волокнисті композити мають нижчі, ніж очікувалося, механічні характеристики і високу гідрофільну природу волокна [106].

Використання натуральних волокон як армуючих елементів є обмеженим через їх схильність до поглинання води. Це пов'язано з високим вмістом целюлози, яка має гідрофільні властивості за своєю природою. В результаті інтенсивного водопоглинання відбувається зниження механічних характеристик та зміна розмірів біокомпозитів, що призводить до появи мікротріщин у біополімерній матриці та на межі розділу волокно-полімер [107-109].

Існує три основні механізми поглинання води в армованих волокном полімерних композитах: дифузія, капілярний рух і переміщення молекул води [110-112]. Механізм дифузії виникає в результаті проникнення молекул води в проміжки між ланцюгами макромолекул полімерної матриці. Капілярний рух води відбувається в просторі на межі розділу волокно-полімер, якщо під час виробничого процесу просочення волокна полімерним в'язучим було неповним. Механізм переміщення молекул води відбувається через мікротріщини, що можуть з'явитися в матриці.

Висока гідрофільність натуральних волокон визначає їх схильність до поглинання вологи з навколишнього середовища. Це може бути проблемою для багатьох типів систем термореактивних смол, оскільки волога виконує функцію інгібітора для твердника в процесі структурування термореактивних полімерів. Залишки вологи в натуральному волокні можуть призвести до руйнування хімічних зв'язків на межі розділу волокно-матриця, що призводить до формування структури композиту з меншими механічними характеристиками. Це потребує проведення операції сушіння натуральних волокон в технологічному процесі формування біокомпозитних виробів на основі термореактивних полімерних матриць синтетичного походження [113].

Підвищення механічних характеристик композитів можливо досягнути підвищенням взаємодії між полімером та волокном. Це можна досягти шляхом

фізичної [114-117] або хімічної обробки [118-124] волокна та модифікації матриці [125-127].

Гідротермічна обробка, різновид фізичної обробки, яка змінює структуру волокна і не впливає на його хімічний склад. Цей спосіб передбачає обробці волокон в дистильованій воді за підвищеної температури всередині автоклава під тиском пари [128].

Така обробка завдає мінімальної шкоди волокнам без використання хімічних речовин та мінімізує втрати ваги лігніну та целюлози у композитних матеріалах. Основним призначенням гідротермічної обробки є видалення з поверхні екстрактивних речовин [129].

Гідротермічна обробка ефективно видаляє домішки, такі як віск, що забезпечує підвищення міжфазної адгезії між волокном і полімерною матрицею. Наявність волокна в матриці також сприяє покращенню термічної стабільності композиту.

Модифікація натуральних волокон [130, 131], потребує унікальних методів обробки з використанням груп функціональних реагентів, які мають здатність реагувати та модифікувати склад волокнистих структур. В результаті модифікації можливо мінімізувати ступінь поглинання вологи натуральними волокнами, оскільки волокна втрачають гідроксильні групи через різні хімічні обробки. Це знижує гідрофільність волокон і підвищує механічну міцність і стабільність розмірів натурального волокна, що є важливим фактором під час формування армованих біокомпозитних матеріалів [132, 133].

Використання модифікуючих добавок в процесі формування біокомпозитних матеріалів на основі термопластичних матриць забезпечує покращення механічних властивостей та зменшує водопоглинання. У випадку введення лимонної кислоти та глютарового альдегіду до складу полівінілового спирту, який містить волокна псевдостебла банана, відбувається підвищення водостійкості за рахунок наявності гідроксильних груп. Біокомпозитні матеріали з обробленими лугом волокнами псевдостебла банана мали

максимальну міцність на розрив 34,2 МПа і водопоглинання лише 60 % [134].

Встановлено, що хімічна обробка змінює не лише поверхневий шар волокон, що впливає на характер взаємодії між волокном та матрицею, але також змінює структуру та щільність елементарних волокон [135].

Відносно висока адгезія між натуральними волокнами і термореактивними матрицями часто досягається в результаті існування полярних груп на поверхні цих волокон. Хімічна обробка натуральних волокон (обробка лугом, обробка силаном, ацетилювання, обробка акрилонітрилом тощо) були розроблені в основному для отримання композитів з кращими механічними властивостями. При цьому, окремі види обробок (ацетилювання) можуть використовуватися для зменшення поглинання вологи та покращення взаємодії з полімерною матрицею [136].

З економічної точки зору з найбільш продуктивних методів є обробка лугом. Така обробка сприяє видаленню таких забруднень як віск, пектин, мінеральні солі, деякі геміцелюлози та лігнін. Обробка лугом також викликає значні структурні зміни, які дуже залежать від режиму процесу (концентрація Na(OH), температура і час обробки). Обробка лугом може змінити кристалографічну комірку целюлози, що також може сильно впливати на морфологію поверхні природних волокон. В результаті обробки лугом підвищується шорсткість поверхні і зростає фактична площа контакту, що впливає на покращення механічного зчеплення волокна з матрицею [67].

В роботі [137] описано механічно-хімічний метод підвищення міжфазної адгезії, що викликано структурними змінами волокон. Встановлено, що за тривалості обробки більше 4 год відбувається шкідливий вплив на властивості композитів. Це пояснюється значним пошкодженням стінок клітин і надмірним видаленням лігніну та геміцелюлози, які виконують функцію в'язучого у структурі волокон.

Крім того, жорсткість композиту можна покращити лише за умови скорочення часу обробки, що пов'язано з мінімальним впливом на зміну структури волокон. При цьому використання натуральних волокон для

армування біокомпозитних матеріалів є ускладненим через їх несумісність з гідрофобною полімерною матрицею, їх низьку стійкість до вологи та схильність до утворення агрегатів під час обробки [138].

В роботі [139] досліджено властивості волокон цукрової пальми Sugar Palm Fibre (SPF), які використовують для розробки рибальських човнів. Ці волокна мають задовільну стійкість до водонепроникності, а також високу механічну міцність. Незважаючи на переваги лігніноцелюлозних волокон (SPF) порівняно з іншими натуральними волокнами в загальному випадку вони мають схильність з часом поглинати воду [140]. Це зменшує їх змочуваність гідрофобною полімерною смолою, що призводить до відсутності міжфазного зв'язку між волокном і матрицею. Ця умова обмежує адгезійну міцність біокомпозитів та призводить до погіршення механічних властивостей [141]. В такому випадку автори роботи рекомендують провести попередню обробку SPF за допомогою фізичних або хімічних методів [142, 143]. В результаті обробки лігніноцелюлозне волокно має більш шорстку поверхню, що сприяє збільшенню кількості зон активації для утворення хімічного зв'язку з матрицею [144-146]. Створення міцного адгезійного зв'язку на межі волокно-матриця забезпечує високу когезійну міцність біокомпозиту та забезпечує використання лігноцелюлозного волокна для виготовлення побутових виробів, конструкцій автомобілів, а також в аерокосмічній промисловості. Основна перевага SPF полягає в тому, що волокно довговічне, оскільки на нього мало впливає тепло та волога порівняно з волокном кокосового волокна або іншим типом натуральних волокон. SPF стійкий до впливу солоної води, а тому волокно можна використовувати для експлуатації біокомпозитних виробів в середовищі морської води.

Попередня хімічна обробка волокон цукрової пальми (SPF) [147] може покращити морфологічні властивості волокна, що забезпечує високу міцність на розтяг і стиск. Це пов'язано з посиленням адгезійного зв'язку на межі волокно-матриця [148]. З цієї точки зору основний вклад на забезпечення міцності і в'язкості лігніноцелюлозних волокнистих полімерних композитів є

адгезія волокон до полімерної матриці, а ефективний розподіл напружень на межі волокно-матриця визначає співвідношення між крихкістю і в'язкістю композитів. Методи хімічної обробки лігніноцелюлозного волокна допомагають очистити поверхню волокон, збільшують шорсткість поверхні волокон і зменшують процес поглинання води [149]. Модифікацію поверхні лігніноцелюлозного волокна можна виконувати за допомогою різних методів, таких як опромінення гамма- або електронним пучком [150], ультрафіолетовим опроміненням [151], хімічною обробкою. Для хімічної модифікації поверхні волокон SPF, проводять обробку методом бензоїлювання, обробку пероксидом, прищеплену кополімеризацію, етерифікація, ацетилювання, обробку перманганатом, мерсеризацію та застосування сполучних агентів (силан) [152].

Використання процесу просочування наповнювача полімером під тиском (RTM) дозволяє виробляти високоякісні композити з натурального льняного волокна і біоепоксидної матриці [153]. Цей процес є екологічно безпечною альтернативою використанню синтетичних волокон і полімерів на основі нафти. Вплив водопоглинання на механічні властивості армованих льоном біоепоксидних композитів досліджували шляхом занурення зразків у воду за кімнатної температури. Це свідчить про збільшення водопоглинання зі збільшенням масової частки клітковини за рахунок більшого вмісту клітковини. Результати свідчать про насичення волокон льону в композитному матеріалі внаслідок водопоглинання, що може мати позитивний вплив на механічні властивості. Міцність на розрив досліджуваних зразків, що були занурені у воду, є вищою порівняно з сухими зразками завдяки міцнішому міжфазному зв'язку між волокном і матрицею. Властивості при згині зменшуються, коли ступінь абсорбції збільшується. Модуль міцності на розтяг та модуль пружності під час згину зменшуються за більшого вмісту волокон після водопоглинання.

На властивості композитів [154] також впливає гідрофільний характер натурального волокна [155] і спосіб змішування волокон.

Встановлено, що температура також може впливати на ступінь водопоглинання біокомпозитів [156]. Рівноважний вміст вологи в деяких натуральних волокнах може становити біля 65 % вологості за температури 21 °С.

Несумісність між гідрофобною полімерною матрицею та гідрофільними волокнами може призвести до появи мікропорожнин, які підсилюють ефект утримання води [157]. Мікропріжки між молекулярними ланцюгами полімерної матриці також сприяють поглинанню води, що підсилює дифузію молекул води [158]. Поглинені молекули води суттєво впливають на межу розділу волокно-матриця. Капілярний ефект забезпечує переміщення молекул води на межі розділу, що призводить до зменшення адгезії між волокном і матрицею. В результаті утворюються області з низькою здатністю до передачі навантаження, відбувається зниження механічних характеристик біокомпозиту, деформація і навіть руйнування в результаті деградації. Товариство випробувань і матеріалів (ASTM) визначає біорозкладний пластик як матеріал, у якому всі компоненти природного походження можна перетворити на біомасу, воду, вуглекислий газ та/або метан. Швидкість деградації в основному визначається хімічною складом матриці та волокна [159]. Таким чином, можливо передбачити ступінь деградації натуральних волокон залежно від їх хімічного складу, вмісту целюлози та геміцелюлози, а також наявності полярних груп у целюлозі та геміцелюлозі. Полярні групи сприяють розвитку біологічної деградації за наявності вологого середовища, що сприяє розвитку мікроорганізмів. Волокна також чутливі до різних видів деградації, яка спричинена впливом ультрафіолетового випромінювання, термічним окисленням лігніну, а також в результаті термічного розкладання геміцелюлози [160]. Руйнування хімічних зв'язків призводить до появи мікро- та макротріщини в матеріалі, що прискорює процес біодеградації біокомпозитного матеріалу [161].

Висока швидкість деградації забезпечує інтенсивне руйнування біокомпозитного виробу, який знаходиться на сміттєвому полігоні або

перебуває в умовах природного середовища. Однак цей процес недопустимий, якщо біокомпозитний виріб перебуває під впливом атмосферних факторів під час зберігання, транспортування або експлуатації [162]. З підвищенням тривалості деградації біокомпозитних матеріалів можна підвищити довговічність виробу, що зменшує витрати на його відновлення або виготовлення нового виробу.

Визначення здатності матеріалу до біологічного розкладу розглядається з врахуванням багатьох факторів (хімічний склад матеріалу, вологість, зміна температури), що потребує наявності спеціальних рекомендацій, які визначають вплив таких параметрів.

Аналіз придатності біокомпозитних виробів до вторинної переробки складно проводити, оскільки на теперішній час існує мало інформації про властивості біокомпозитів. Можливість вторинної переробки біокомпозитних матеріалів є ускладненою, оскільки необхідна інфраструктура переробки не є широко доступною і додавання натуральних волокон може значно завадити переробці біокомпозиту, порівняно з переробкою синтетичних композитів, які армовані скловолокном [163].

Оцінка життєвого циклу (LCA) може бути придатним інструментом, оскільки вона може надати окремо інформацію про стійкість матеріалу крім його здатності до біологічного розкладання. Ці аналізи враховують багато факторів, таких як евтрофікація прісної води, евтрофікація моря, наземна екотоксичність, екотоксичність прісної води, морська екотоксичність і виснаження водних ресурсів. Загалом доведено, що біокомпозити є нетоксичними, не завдають шкоди навколишньому середовищу або значно її зменшують [164]. У деяких випадках здатність біокомпозитів поглинати CO₂ наближає їх до розгляду як вуглецево-нейтральних матеріалів. Однак це стосується не всіх композитів з наповненням рослинним волокном. Окремі поліпропіленові композити, що містять волокна бавовни, джуту, кенафу мають більший вплив на навколишнє середовище порівняно з використанням скляних волокон [165].

Ріст мікроорганізмів на біокомпозитах може призвести до зниження механічних характеристик таких як міцність на згин, твердість, а також зміна кольору, що вплине на зовнішній декоративний вигляд матеріалу [166]. Окремі дослідження стосуються аналізу впливу антимікробних речовин (ефірна олія) на основі натуральних інгредієнтів, які входять до складу біокомпозитних матеріалів. В роботі проведено оцінку антимікробної активності багаси цукрової тростини [167], яку використовують для армування волокном спінених біокомпозитів на основі крохмальної матриці. В результаті додавання ефірної олії в кількості 2-8 мас.% відбувається покращення мікробної стійкості біоактивної упаковки.

1.3. Висновки та постановка завдань досліджень

Введення целюлозних волокон у полімерну матрицю забезпечує розробку нових матеріалів, що є перспективним напрямком наукових досліджень на наступні десятиліття. Композити на основі компонентів природного походження з метою відповідної заміни синтетичних волокон на органічні волокна. Відсутність шкідливого впливу на навколишнє середовище та їх специфічні властивості є основними перевагами, які привертають увагу розробників активного використання натуральних волокнистих композитів. Низька вартість виробництва, менше споживання енергії та велика доступність, біорозкладність, низька щільність і висока питома міцність – основні причини використання целюлозних волокон як компонента натуральних волокнистих композитів. В автомобільній промисловості використовують целюлозні волокна з метою заміни звичайного синтетичного волокна (скляні та вуглецеві) для армування полімерних матриць. Разом із перевагами натурального волокна як армуючого компонента існують значні недоліки. Натуральні волокна менш стійкі до впливу підвищених температур, вони здатні поглинати вологу, що обмежує їх застосування у вологому середовищі. Це також спричиняє проблему нестабільності розмірів для

волокнистих композитів. Причиною появи дефектів є структура натуральних волокон, які мають високу гідрофільність. При цьому виникає проблема забезпечення сумісності з гідрофобною матрицею, оскільки необхідно забезпечити високу адгезійну міцність між компонентами біокомпозитного матеріалу. Запропоновано ряд способів підвищити сумісність компонентів, які полягають в проведенні фізичної або хімічної обробки органічного наповнювача. Хімічна обробка змінює не лише поверхневий шар волокон, що впливає на характер взаємодії між волокном та матрицею, але також змінює структуру та щільність елементарних волокон. Можливим варіантом є використання модифікуючих добавок в процесі формування біокомпозитних матеріалів на основі термопластичних матриць, що забезпечує покращення механічних властивостей та зменшує водопоглинання.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- дослідити вплив наповнювачів природного походження та гідрофобних добавок на структуру та механічні характеристики біокомпозитних матеріалів;
- оптимізувати вміст компонентів в глютиновій матриці та визначити оптимальний режим термічної обробки біокомпозитних матеріалів;
- дослідити вплив термічної обробки сформованих біокомпозитних матеріалів на механічні та експлуатаційні властивості глютинових біокомпозитів;
- визначити стійкість розроблених глютинових біокомпозитних матеріалів до впливу атмосферних факторів;
- розробити технологію формування та модифікування гідрофобними добавками високонаповнених глютинових біокомпозитних виробів.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика і властивості компонентів біокомпозитних матеріалів

Вихідним матеріалом для отримання в'язучого є гранули кісткового клею (ДСТУ 2067-93 «Клей кістковий. Технічні умови»). Кістковий клей – це білкова речовина на основі глютину, який має тваринне походження. Кістковий (глютиновий) клей виготовляють з желатину та олігопептидів. Олігопептиди мають багато цистеїну, що забезпечує утворення дисульфідних мостиків. З'єднання визначає стійкість і міцність міжмолекулярних з'єднань. Випускають кістковий клей в більшості випадків у гранулах (рис. 2.1). Зовнішній вид гранул може бути від світло-жовтого до темно-коричневого, а розмір частинок складає 2-5 мм. Якщо у гранул світлий колір це означає, що сировина високоякісна.

Масовий вміст вологи в кістковому клеї не повинен перевищувати 17%, а рН 1 %-го розчину клею повинен становити 5,5-6.



Рис. 2.1. Загальний вигляд гранул кісткового (глютинового) клею

Кістковий (глютиновий) клей використовують для склеювання очищених поверхонь різних матеріалів, що мають природне походження. Клей має високу адгезійну міцність до таких матеріалів як папір та дерево, тому його широко використовують в меблевій та поліграфічній промисловості, а також в металургії та будівництві. Кістковий клей може виконувати функцію стабілізатора і колоїдної речовини у виробництві фарб. У будівельній галузі кістковий клей використовують для виготовлення фарбових матеріалів на водній основі, а також ґрунтувальних сумішей або шпаклівок.

Кістковий клей має високу гігроскопічність, тому потрібно дотримуватися спеціальних умов зберігання, що стосуються в основному до вологості приміщень та використання герметичних упаковок. При цьому приміщення повинні бути сухими, а відносна вологість повітря в приміщенні не повинна перевищувати 75 %. Температура повітря для зберігання не повинна бути вищою за 30 °С. Кістковий клей зберігають в тарі, яку потрібно розміщувати на підвищенні, щоб уникнути насичення вологою. Термін зберігання гранульованого кісткового клей становить орієнтовно 1,5 роки з дня виготовлення.

Формування біокомпозитних матеріалів проводили з використанням наповнювачів природного походження: деревне борошно, подрібнені стебла суміші дикорослих трав. Деревне борошно представляє дрібнодисперсний порошок у вигляді частинок деревини довільної форми. Таку форму отримують в процесі подрібнення залишків обробки деревини листяних або хвойних порід згідно ГОСТ 16361-87 (рис. 2.2).

Як сировину для отримання порошку деревного борошна використовують відходи лісо- і деревообробного виробництва, тирсу або технологічну тріску. В більшості випадків до деревного борошна відносять порошок з розміром частинок менше 1,2 мм. Колір деревного борошна визначається породою деревини і може бути від світлого до темно-коричневого.

Вологість згідно вимог повинна становити не більше 8 %, що потребує особливих вимог до зберігання сировини. Насипна щільність деревного борошна визначається різними факторами (вологість, розмір та форма частинок, порода деревини) і знаходиться в межах 100-220 кг/м³.

Частинки деревного борошна мають в загальному випадку форму, що наближена до сферичної. Це пов'язано зі структурою деревини та визначається технологічним режимом подрібнення частинок, оскільки подрібнення відбувається внаслідок випадкових багатосторонніх впливів – стиснень, зміщень, ударів та зіткнень частинок між собою, між стінками подрібнювача та робочим органом. Гранулометричний склад деревного борошна визначається методом класифікації частинок. В роботі використано ситовий метод класифікації частинок, що дозволило отримати декілька фракцій деревного борошна. Найбільшим вмістом (70-75 %) в загальній суміші частинок характеризується фракція з розміром частинок деревного борошна 0,7 мм, що визначило використання частинок такого розміру в роботі для формування біокомпозитних матеріалів.



Рис. 2.2. Загальний вигляд порошку деревного борошна

Деревне борошно здатне загорятися в середовищі повітря за температури вище 200 °С. Температура самозаймання найдрібніших частинок

у вигляді пилу становить 430 °С. За таких умов можливий вибух за умови концентрації аерозолу деревного борошна в повітрі 11,2 г/м³.

Для підвищення міцності біокомпозитних матеріалів в роботі використано подрібнені стебла суміші дикорослих трав. Стебла зібрано на ділянках, які не призначені до вирощування сільськогосподарських культур, що дозволяє розширити сировинну базу та усунути проблему спалювання сухостою.

Головною наземною частиною трав'янистих рослин є стебло. Разом з бічними відгалуженнями у вигляді листків стебло виконує функцію каркасу, який утримує всі складові частини рослини, тому має найвищу міцність на розтяг порівняно з іншими частинами рослини. Стебло забезпечує переміщення води з розчиненими в ній мінеральними солями від коріння до листків та плодів, а до коренів відбувається переміщення органічних речовин, які утворилися в листках під час реакції фотосинтезу.

Стебла поділяють на трав'янисті, до яких відносяться м'які та дерев'янисті (тверді і сухі). Щоб отримати якісну сировину для виготовлення біокомпозитних матеріалів збір стебел доцільно проводити в кінці терміну їх росту, що забезпечує втрату вологи в природній умовах. При цьому необхідно буде затратити мінімум енергії, щоб видалити надлишкову вологу. В результаті подрібнення стебел дикорослих трав в лабораторному млині молоткового типу з швидкістю обертання ножів 20 000 об/хв отримують суміш дискретних волокон (рис. 2.3). Надалі отриману суміш піддають класифікації з використанням набору сит, які дозволяють відсіяти дрібнодисперсну фракцію. В результаті отримаємо подрібнені стебла довжиною 2-4 мм.

В роботі використано гідрофобні добавки (парафін, віск, оліфу Оксоль та соняшникову олію). Введення таких добавок до складу біокомпозитного матеріалу обумовлено здатністю компонентів інтенсивно поглинати воду, що призводить до втрати міцності та розмноження на поверхні виробів мікроорганізмів. Гідрофобні добавки здатні утворювати бар'єр на поверхні

частинок наповнювача, а також розчиняться в біополімерній матриці. Використані гідрофобні добавки мають природне походження або є нейтральними до компонентів природного походження, що забезпечує високу екологічну безпеку у випадку потрапляння виробу на сміттєвий полігон.



Рис. 2.3. Загальний вигляд подрібнених стебел дикорослих трав у вихідному стані

Парафін (ДСТУ 4153-2003) є сумішшю твердих високомолекулярних вуглеводнів з незначним вмістом циклічних вуглеводнів. Парафін отримують в основному з нафти. Вуглеводні, які входять до складу парафіну, поділяють на парафіни та церезини. Парафіни характеризуються пластинчастою структурою кристалів і відносяться до твердих вуглеводнів, які є малорозгалуженими гомологами метану. Температура плавлення парафіну складає 50-70 °С, а температура кипіння знаходиться в інтервалі 400-500 °С. Парафіни мають дуже високу хімічну стійкість. Церезини мають дрібнокристалічну будову, а температура плавлення становить 65-88°С. Церезини мають також більшу порівняно з парафінами щільність і більш високу реакційну здатність. Церезини відносять до ізопарафінів з хаотично розташованими бічними ланцюгами.

Очищений парафін являє собою безбарвний продукт, що не має запаху і смаку, жирний на дотик. Парафін нерозчинний у воді та спирті, однак добре розчиняється у більшості органічних розчинників та мінеральних оліях. Під

час нагрівання розчинний у багатьох рослинних оліях. Щільність твердого парафіну за температури 15 °С становить 0,881-0,905 г/см³ (неочищений парафін) або 0,907-0,915 г/см³ (очищений парафін). Через неоднорідність складу температура початку та кінця плавлення парафіну може відрізнятись на 10-12 °С. Якщо парафін недостатньо очищений він має жовтий або бурий колір, а також темніє на світлі.

Хімічні властивості парафіну визначаються вмістом метанових вуглеводнів. За кімнатної температури парафін досить стійкий до впливу кислот та основ, окислювачів, галогенів та лужних металів.

В роботі використано парафін у вигляді лусок, які отримано в результаті механічного подрібнення (рис. 2.4). Це дозволяє рівномірно розподілити парафін в об'ємі біокомпозитного матеріалу під час механічного змішування компонентів композиції.

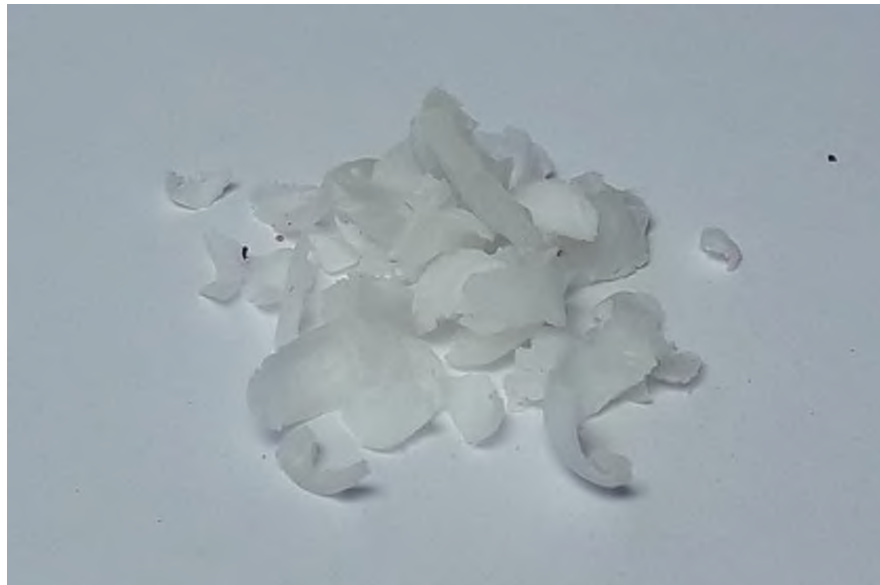


Рис. 2.4. Загальний вигляд лусок парафіну

Віск – це пластична речовина коричнево-жовтого кольору природного походження. Віск також може бути білим або темно-коричневим, що залежить від температури навколишнього середовища, а також твердим або рідким. Основана сировинна база – це стільникові соти, які бджоли роблять із воску.

Віск має низьку хімічну активність, є нерозчинним у воді, однак добре розчиняється у гарячому спирті, ефірних оліях, парафіні, жирах, скипидарі, ефірі та бензині.

З хімічної точки зору віск є сумішшю простих ліпідів. На відміну від жирів, які мають подібну структуру молекул, до складу молекул ліпідів не входить гліцерин. До восків відносять досить широкий клас воскоподібних речовин. Це можуть бути речовини, які отримано синтетично в результаті перегонки суміші важких вуглеводнів. За походженням вирізняють воски тваринного та рослинного походження. Бджолиний віск тваринного походження виділяється спеціальними залозами медоносних бджіл або оберігає шерсть і шкіру тварин від вологи. Рослинний віск покриває та захищає тонким шаром стебла, листя та плоди від розмочування водою, висихання та впливу шкідливих мікроорганізмів.

Воски зареєстровані в якості харчових добавок (E901-E903), які використовуються як захисні покриття для збереження продуктів харчування (фрукти, сир, цукерки), засобів гігієни (зубні нитки), у медичних цілях. В роботі використано бджолиний віск у формі лусок (рис. 2.5), які отримано в результаті подрібнення механічним способом аналогічно до лусок парафіну. Така форма є зручною для введення до складу суміші компонентів біокомпозитного матеріалу.



Рис. 2.5. Загальний вигляд лусок воску

Соняшникова олія (ДСТУ 4492:2017 Олія соняшникова. Технічні умови)
– олія, яку отримують з насіння олійних сортів соняшнику. Сира олія має

приємні запах і смак. Щільність за температури 10 °С становить 920-927 кг/м³, температура застигання від -16 °С до -19 °С. Температура спалаху у закритому тиглі – не нижче 180 °С, кінематична в'язкість за температури 20 °С складає $60,6 \cdot 10^{-6}$ м²/с, проте не є ньютонівської рідиною. Йодне число 119-136, гідроксильне число 2-10,6. Олія соняшникова сира нерафінована буває наступних типів: пресова (холодного відтиску), екстракційна. Соняшникова олія відноситься до напіввисихаючих рослинних олій. При дії кисню повітря в тонкому шарі вона утворює за кімнатної температури м'яку липку плівку.

Оліфи – плівкоутворювальні речовини (прозорі рідини від жовтого до вишневого кольору) на основі рослинних олій, які піддають термічній обробці. Оліфи добре змочують дерево та метал. Застосовуються як лак, захисні покриття, просочення, основи для фарб.

Оліфа «Оксоль» має відповідати вимогам ГОСТ 190-78. Оксоль виготовляється з натуральних рослинних олій (лляної, конопляної (сорт П), соняшникової, соєвої, кукурудзяної). Вміст нелеткої фракції в оліфі Оксоль має становити 55 %. Як розчинник використовують уайт-спірит, скипидар. На розчинники зазвичай припадає 40 %, решта 5 % – сикатив. Через наявність у складі розчинника така оліфа має різкий неприємний запах, який зберігається деякий час після висихання покриття. Більш якісною є Оксоль, яка виготовлена на основі лляної олії, оскільки її покриття поєднує твердість, еластичність, водостійкість та максимальну серед видів оліфи довговічність.

2.2. Методи досліджень механічних та експлуатаційних властивостей біокомпозитних матеріалів

Розроблені біокомпозитні матеріали доцільно використовувати для виготовлення конструкційних деталей, які повинні витримувати статичні та динамічні навантаження, а також бути стійкими до впливу атмосферних факторів (волога, морозостійкість, циклічна зміна температури). Визначено, що розроблені біокомпозитні вироби будуть експлуатуватися в закритих

приміщеннях, тому визначати вплив ультрафіолетового опромінення в роботі не передбачено.

Адгезійну міцність визначали згідно ГОСТ 10587-84 методом нормального відриву з використанням стержнів, які мають конічний виступ. Це забезпечує самоцентрування стержнів в захватах розривної машини марки УММ-5. Досліджуваний матеріал тонким шаром наносили на торцеву поверхню стержнів і піддавали термічній обробці. Після охолодження стержні розтягували за допомогою розривної машини з швидкістю переміщення 2 мм/хв.

Межу адгезійної міцності визначали за формулою:

$$\sigma_a = \frac{P}{S}, \quad (2.1)$$

де P – максимальне навантаження, за якого руйнується клейового з'єднання, Н;

S – площа клейового з'єднання, см^2 .

Міцність на стиснення визначали за методикою ASTM D695 на зразках циліндричної форми висотою 30 мм та діаметром 20 мм. Стиснення біокомпозитних зразків проводили за швидкості наближення нижньої траверси 2 мм/хв.

Межу міцності під час стиснення визначали за формулою:

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

де P – максимальне навантаження, яке здатний витримати матеріал до руйнування, Н;

S – площа поперечного перерізу циліндричного зразка, м^2 .

Твердість визначали методом Брінеля на торцевій поверхні циліндричних біокомпозитних зразків. В якості індентора використано кульку діаметром 5 мм з зусиллям втиснення 1875 Н (рис. 2.6, а). Оскільки виявити отриманий відбиток на поверхні біокомпозитного матеріалу складно, тому на поверхню наносили порошок (оксид хрому) (рис. 2.6, б). Надалі проводили

операцію з втискуванням індентора (рис. 2.6, в) та очищенням поверхні від барвника (рис. 2.6, г). В результаті лунка має інше забарвлення, що дозволяє визначити діаметр із заданою точністю.

Твердість за Брінеллем HB розраховується за формулою:

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

де P – прикладене навантаження втискування, Н;

D – діаметр кульки, мм;

d – діаметр відбитку, мм.

Ударну в'язкість визначали згідно методики ASTM D256, ISO 180. Метод передбачає нанесення динамічного навантаження на біокомпозитний зразок, який розташований на двох опорах маятникового копра. Дослідження проведено на зразках з квадратним перерізом 10×10 мм та довжиною 60 мм.

Гігроскопічність визначали ваговим методом за ASTM D3201/D3201M-20 на циліндричних зразках з витримкою 24 год в ексікаторі. Зважування проводили на лабораторних вагах марки WPS 110/C/1 3 класу з точністю вимірювання до 0,5 мг. Зразки розташовані на полиці ексікатора, в нижній частині якого знаходиться 250-300 г води. Через певний проміжок часу (24, 68, 120 год) зразки виймали та поміщали на паперовий фільтр, після чого поміщали у сушильну шафу на 5-10 хв за температури 80-100 °С для видалення води з поверхні зразків.

Визначення впливу низьких температур проводили шляхом визначення межі міцності на стиснення за температури -15°С та -25°С в холодильній камері ТКС 11. Для цього біокомпозитні зразки охолоджували до заданої температури, після чого зразу піддавали дії статичного навантаження. При цьому порівнювали здатність біокомпозитів чинити опір статичному навантаженню в умовах кімнатної та пониженої температури.

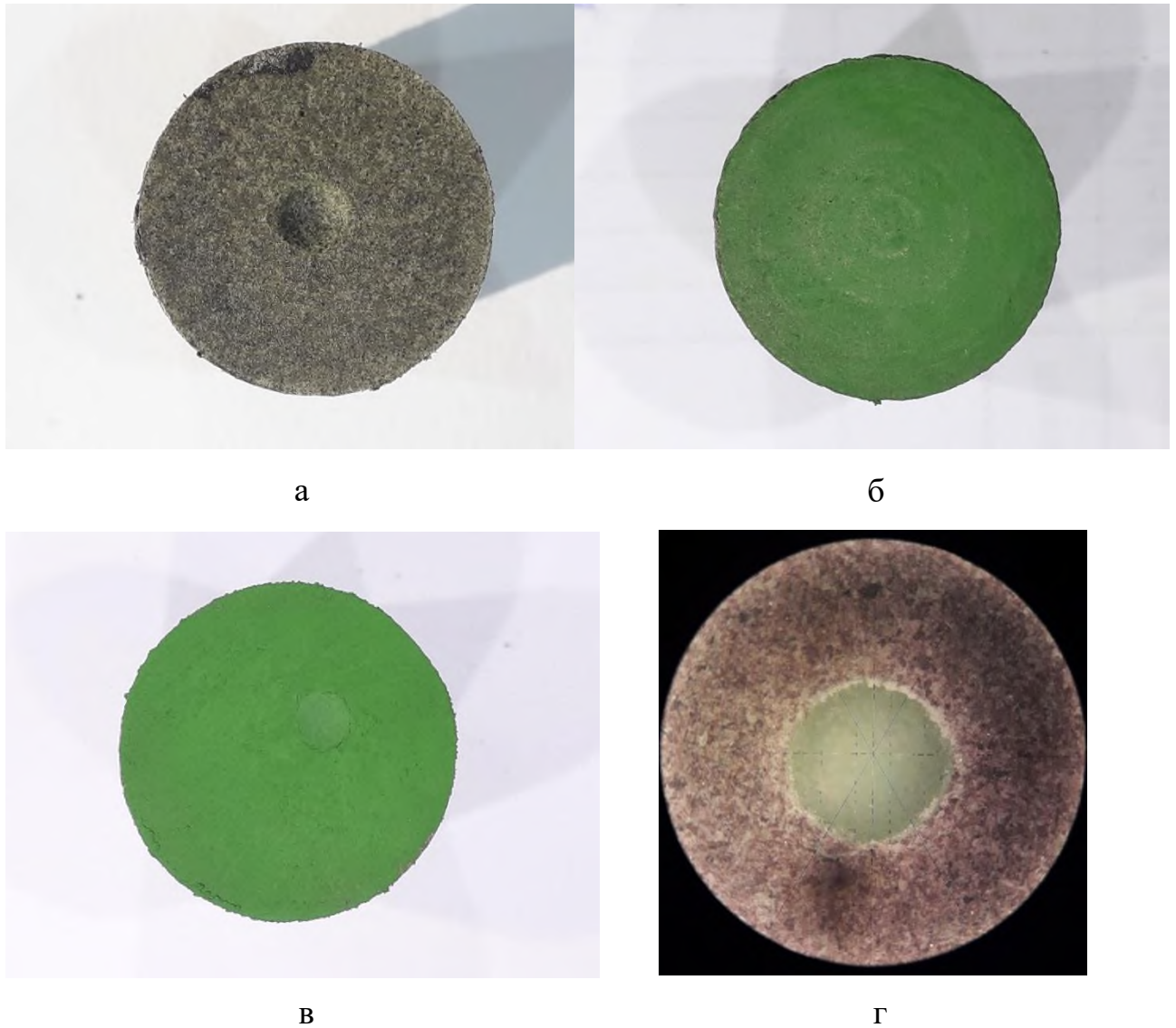


Рис. 2.6. Торцева поверхня біокомпозитного зразка:

а – відбиток індентора на торцевій поверхні;

б – поверхня з нанесеним барвником;

в – відбиток індентора на поверхні з барвником;

г – сформований контраст поверхні відбитка і поверхні зразка

Дослідження на деградабельність виконували згідно стандарту ASTM D6340, згідно якого проводити дослідження для визначення аеробного біорозкладання полімерних матеріалів у середовищі води або в середовищі компосту. Дослідження здійснювали методом занурення зразків у гарячу дистильовану (50 ± 5 °C), холодну воду (20 ± 5 °C) та розчини 10 %-ві NaCl та HCl (23 ± 2 °C). Випробування проводили на зразках у формі диска діаметром (50 ± 1) мм та товщиною ($3,0 \pm 0,2$) мм. Перед початком випробувань зразки

сушили за температури (50 ± 2) °C протягом (24 ± 1) год, а потім піддавали охолодженню в ексікаторі за температури (23 ± 2) °C. Зразки занурювали в посудину з хімічним реагентом та зазначали тривалість повного розчинення.

Вплив циклічної зміни температури оцінювали за здатністю змінювати стійкість до дії статичного навантаження біокомпозитних зразків після циклу зміни температури в діапазоні від 25°C до -25°C в холодильній камері ТКС 11. Тривалість витримки становила 30 хв, а кількість циклів – 20.

2.3. Дослідження макро- та мікроструктури біокомпозитних матеріалів

Макроструктуру біокомпозитних матеріалів визначали на оптичному мікроскопі МБС-9 за збільшення $(\times 30)$. Фрактограми зламу досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа (РЕМ) марки SUPERPROBE 733 (виробник JEOL, Японія). Зразки для дослідження фрактограм зламу отримували в результаті механічного відділення частини зразка, який було зруйновано під впливом динамічного навантаження.

Визначення структурування біокомпозитних зразків проводили в результаті аналізу ІЧ-спектрів, які отримували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (виробник Японія) на ділянці частот 400-4000 cm^{-1} . Використано однопроменевий методом у відбитому світлі. Аналіз спектру проводили за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні визначених частот. Хвильові числа визначали з використанням комп'ютерної програми IRsolution. Похибка під час визначення хвильового числа не перевищувала $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, а визначення точності розташування піку становило $\pm 0,125 \text{ cm}^{-1}$. Фотометрична точність складала $\pm 0,2 \%$ за програмного керування щільною і тривалістю інтегрування 10 с. Крок інтегрування становив 4 cm^{-1} . Матеріал подрібнювали до отримання розміру частинок 100-150 мкм з наступним змішуванням з порошком KBr. Надалі суміш пресували в прес-формі з діаметром матриці 7 мм з використанням ручного пресу для отримання тонкої плівки, яка містить частинки досліджуваного матеріалу.

2.4. Методи формування біокомпозитних зразків

Біокомпозитні зразки виготовляли методом пресування композиції, яка містить компоненти в дозованій кількості. В якості біополімерної матриці використано розчин глютину, який отримують в результаті розчинення дозованої кількості гранул кісткового клею у визначеному об'ємі води. Тривалість розчинення становить 2-3 год за температури 50-60 °С. За нижчої температури підвищується тривалість розчинення, а за вищої температури відбувається деструкція молекул глютину, що призводить зниження механічних характеристики біополімерної матриці. Розчин використовують зразу після розчинення гранул та отримання однорідної консистенції.

Наповнювачі отримують в результаті подрібнення стебел суміші дикорослих трав, які попередньо піддавали сушінню за температури 100 °С протягом 1-2 год залежно від об'єму. Подрібнення здійснювали з використанням лабораторного млина з робочим органом молоткового типу. Ступінь подрібнення визначали діаметром комірок сітки, через яку видалялись подрібнені частинки. Додаткову класифікацію проводили з використанням сит з розміром отворів 0,5-1,0 мм. Це дозволило відділити дрібнодисперсну фракцію та залишити частинки стебел довжиною 2-4 мм.

Порошок деревного борошна піддавали сушінню за температури 100 °С протягом 2 год та класифікації з використанням сит з розміром отворів 0,7 мм. Підготовлені компоненти дозували ваговим способом з точністю зважування 0,05 г. Отриману суміш компонентів змішували механічним способом з використанням лабораторного змішувача, який забезпечував частоту обертання робочого органу 20 000 об/хв. Загальна тривалість процесу змішування складала 50 с з використанням двох пауз тривалістю 10 с для уникнення перегріву композиції. В результаті отримано композицію з агрегованих частинок, оскільки компоненти мають підвищений вміст вологи (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Загальний вигляд композиції після змішування компонентів

Отриману суміш поміщають в камеру сушильної шафи для видалення вологи, після чого суміш повторно піддають механічному змішуванню протягом 10-15 с, щоб уникнути додаткового подрібнення стебел. В результаті отримано композицію, частинки якої відокремлені та мають високу сипучість (рис. 2.8). Щоб забезпечити відтворюваність результатів проводять додаткову класифікацію для видалення дрібнодисперсної фракції.



Рис. 2.8. Загальний вигляд композиції після сушіння та змішування

Дозовану кількість композиції поміщали в порожнину матриці прес-форми у вигляді циліндричної втулки (рис. 2.9). Торцеві отвори прес-форми закриваються і проводиться одноосьове стиснення композиції із питомим зусиллям 20 МПа або 40 МПа.



Рис. 2.9. Загальний вигляд прес-форми для виготовлення зразків на стиснення

З метою уникнення розшарування композиції внаслідок інтенсивного видалення вологи під час нагрівання пуансони фіксують. Термічна обробка проводиться за температури 140 °С протягом 90 хв, що забезпечує нагрівання композиції та формування біокомпозитного матеріалу внаслідок утворення фізико-хімічних зв'язків між компонентами.

Після охолодження зразки видаляють та піддають за необхідності обробці, що являє собою нанесення додаткового гідрофобного покриття (парафін, бджолиний віск, рафінована соняшникова олія, оліфа Оксоль). Покриття наносили тонким шаром на поверхню біокомпозитних зразків з наступною витримкою зразків у сушильній шафі за температури 100 °С протягом 20 хв.

2.5. Математична обробка та метод багатофакторного 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:

$$M = \frac{\sum X}{n}, \quad (2.3)$$

де $\sum X$ – сума окремих експериментів;

n – число експериментів.

Інтервал відхилень величин характеризує середньоквадратичне відхилення σ :

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum X^2}{n-1}}, \quad (2.4)$$

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

Коефіцієнт варіації визначено:

$$\omega = \pm \frac{\sigma}{\bar{I}} \cdot 100. \quad (2.5)$$

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

$$N = 2^k, \quad (2.5)$$

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:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i \neq \varphi}^k b_{ip} x_i x_l, \quad (2.6)$$

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:

$$\bar{y}_\gamma = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n y_{\gamma u}, \quad (2.7)$$

де γ – номер досліду в матриці;

n – кількість паралельних дослідів;

u – номер паралельного досліду.

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

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{\gamma u} - \bar{y}_\gamma)^2. \quad (2.8)$$

Однорідність дисперсій визначали за допомогою критерію Кохрена:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_1^N S_i^2}. \quad (2.9)$$

За умови однорідності міжрядних дисперсій визначали дисперсію відтворюваності:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N S_\gamma^2, \quad (2.10)$$

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

формулою:

$$t_p = \frac{|b_i|}{S\{b_i\}} \quad (2.11)$$

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:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}. \quad (2.12)$$

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

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ГЛЮТИНОВИХ БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Вплив термічної обробки та гідрофобних добавок на механічні властивості глютинових біокомпозитів

Найменше значення адгезійної міцності (5,3 МПа) отримано для глютинового в'язучого за температури термічної обробки 110 °С та витримки 70 хв (рис. 3.1). Підвищення температури термічної обробки на 10 °С призводить до підвищення адгезійної міцності на 20 %, що пов'язано з видаленням води. За вищої температури відбувається інтенсивне переміщення молекул води до периферійної зони з наступним видаленням за межі біополімеру. Обробка за температури 130 °С забезпечує подальше підвищення адгезійної міцності на 8% порівняно з біополімером, який структурувався за температури 120 °С. Структурування за підвищеної температури (130 °С) призводить до інтенсивного пароутворення, яке призводить до появи дефектів структури.

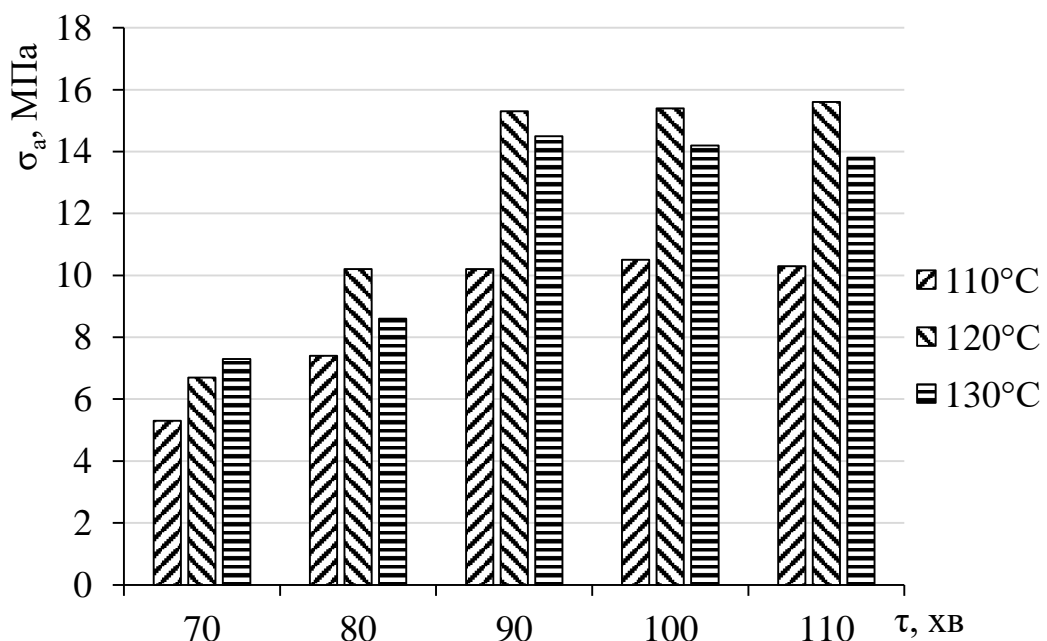


Рис. 3.1. Адгезійна міцність глютинової матриці залежно від температури та витримки в тепловому полі

Підвищення тривалості витримки на 10 хв не призводить до значного підвищення адгезійної міцності біополімерного матеріалу за температури термічної обробки 110 °С. Найвищі значення адгезійної міцності отримано за витримки 80 хв. Подальше підвищення тривалості витримки не призводить до підвищення даної характеристики, тому немає доцільності підвищувати тривалість витримки. Крім того, надлишкова витримка пов'язана з енергетичними витратами, що впливає на собівартість виробу.

Проведення термічної обробки за температури 120 °С забезпечує отримання найвищих значень адгезійної міцності, що визначається оптимальною температурою. За такої температури біополімерне в'язуче швидко отримує теплову енергію, яка забезпечує просочення поверхні субстрату та формування фізико-хімічних зв'язків. Тривалість термічної обробки становить 90 хв, що забезпечує підвищення адгезійної міцності на 56-58 % порівняно з витримкою 70 хв за температури 120 °С.

Проведення термічної обробки за температури 130 °С призводить до зниження адгезійної міцності на 5-7 % порівняно з температурою 120 °С. Це пов'язано з впливом надлишкової теплової енергії, яка за тривалості 90 хв та вище призводить часткової деструкції ланцюгів макромолекул глютинової матриці.

В процесі розробки біокомпозитних матеріалів конструкційного призначення необхідно досягнути підвищення механічних характеристик, які забезпечують міцність та надійність виробів конструкційного призначення. У випадку використання наповнювачів рослинного походження виникає потреба враховувати здатність матеріалу поглинати вологу, що призводить до погіршення механічних властивостей. В окремих випадках розробка біокомпозитних матеріалів на основі епоксидних або карбамідоформальдегідних полімерів забезпечує задовільну стійкість до водопоглинання через формування гідрофобного бар'єру [168, 169]. Однак у випадку використання глютинової матриці необхідно використовувати

гідрофобні добавки, які здатні підвищити стійкість гідрофільних біокомпозитів до водопоглинання.

Експериментально встановлено, що межа міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів без модифікуючої добавки (парафін) становить 22-24 МПа (рис. 3.2). Введення модифікуючої добавки в кількості від 2 мас. ч. не призводить до зміни межі міцності на стиснення біокомпозитів, що вказує на недостатній вміст добавки. Використання парафіну в кількості від 4 мас. ч. до 12 мас. ч. призводить до зниження механічної характеристики на 26-39 %, що пов'язано з пластифікуювальною дією парафіну. Молекули парафіну проникають в біополімерну матрицю, що призводить до зниження опору переміщенню сегментів макромолекул амінокислот глютину під впливом статичного навантаження. Встановлено, що застосування інгібіторів (віск, пектин) додатково знижують міжфазну взаємодію [170], тому їх кількісний вміст необхідно обмежувати в процесі розробки біокомпозитних матеріалів.

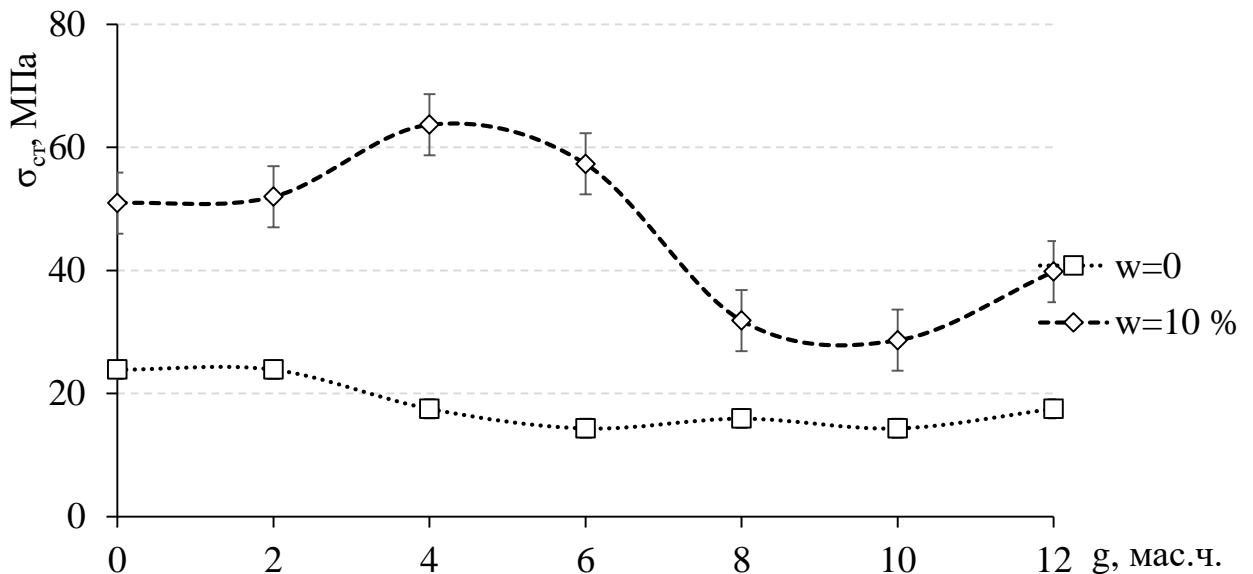


Рис. 3.2. Залежність межі міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів, які містять деревне борошно, від вмісту модифікуючої добавки (парафін) за різного ступеня вологості композиції (W)

Встановлено, що використання композиції без попередньої обробки в тепловому полі, забезпечує формування біокомпозитних матеріалів зі

зниженою міцністю на стиснення через наявність залишкової вологи в компонентах композиції [171]. Вода міститься в основному в чарунках амінокислот глютину, оскільки виконує технологічну функцію під час приготування розчину глютину. Проведення термічної обробки під час формування біокомпозитного матеріалу забезпечує видалення значної кількості вологи, однак частина молекул води залишається в об'ємі біополімерної матриці, а також адсорбується частинками деревного борошна.

Проведення попередньої термічної обробки композиції в сушильній шафі протягом 20-30 хв за температури 50-55 °С призводить до зменшення маси композиції на 10 %, що пов'язано з видаленням частини вологи. Межа міцності на стисненні біокомпозитних матеріалів, які не містять парафіну підвищується на 50-55 % (51 МПа), оскільки формується жорстка структура біополімерної матриці. У випадку використання парафіну в кількості 2 мас. ч. на 100 мас. ч. глютину зниження міцності біокомпозитів не відбувається, що вказує на недостатній вміст добавки. За такого вмісту парафіну структура біокомпозитного матеріалу не змінюється. Однак за вмісту парафіну 4 мас. ч. межа міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів зростає на 20 %, що пов'язано з модифікуючим впливом добавки на формування структури. При цьому відбувається рівномірний розподіл молекул парафіну в об'ємі біополімерної матриці. Це забезпечує підвищення щільності упаковки компонентів біокомпозитного матеріалу за рахунок присутності мастильної добавки, яка знижує опір мікропереміщенню сегментів макромолекул і частинок деревного борошна. На рівні тонкої структури біополімерної матриці молекули парафіну підвищують гнучкість сегментів макромолекул амінокислот, що знижує інтенсивне зростання напружень локальних ділянок біокомпозитного матеріалу. Використання модифікуючих добавок або проведення хімічних обробок (силан або луг) [172, 173] забезпечує покращення властивостей матеріалів. Це пов'язано з модифікацією поверхні натуральних волокон, в результаті чого покращується міжфазна взаємодія та адгезія між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Підвищення вмісту парафіну до 4-12 мас. ч. призводить до зниження межі міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів до значень 30-40 МПа, оскільки надлишковий вміст добавки забезпечує інтенсивну пластифікацію біополімерної матриці. В результаті знижується опір статичному навантаженню через зменшення кількості фізико-хімічних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Руйнування біокомпозитних зразків після статичного навантаження відбувається за різних значень ступенів пластичної деформації. Ступінь деформації біокомпозитних матеріалів, які не містять модифікуючу добавку (парафін) і мають надлишкову вологу в композиції, становить 8-11 %. На бічній поверхні циліндричного зразка присутні тріщини, частина яких розташована під кутом 42-47° до торцевої поверхні зразка, а частина розташована паралельно торцевій поверхні (рис. 3.3, а).

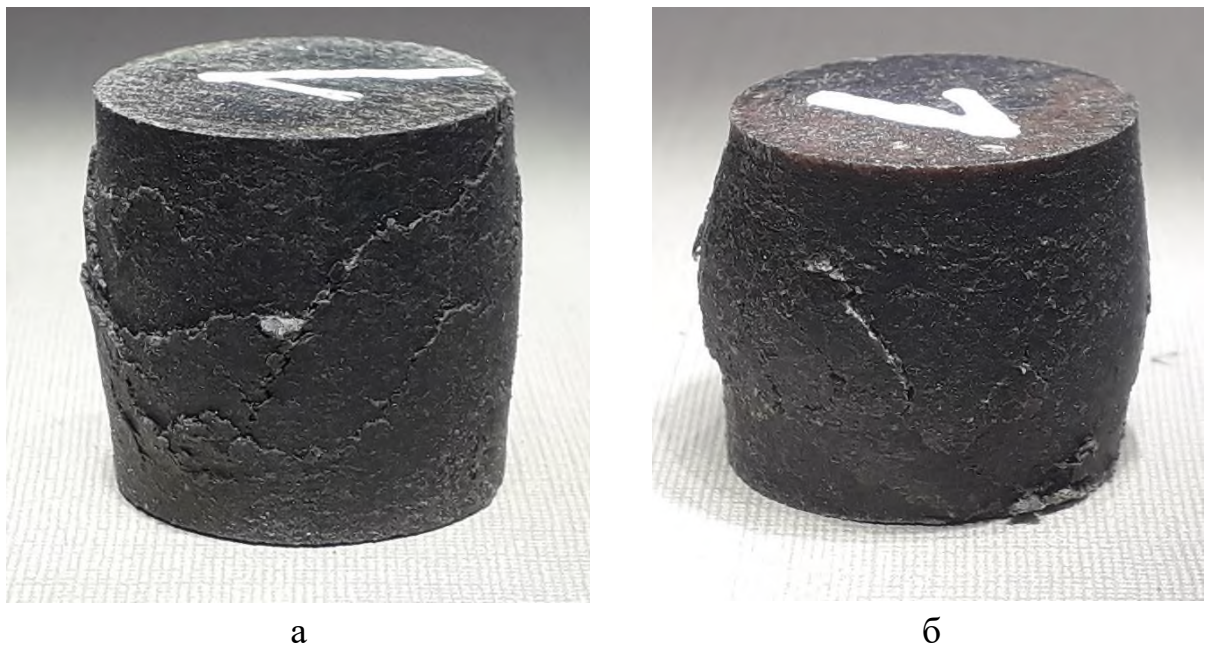


Рис. 3.3. Загальний вигляд біокомпозитних зразків після стиснення без модифікуючої добавки:

а – без термічної обробки композиції; б – втрата композицією 10 % вологи

Наявність значної кількості розшарувань пов'язано з низьким опором біокомпозитного матеріалу статичним навантаженням за незначного ступеня пластичної деформації. Руйнування пов'язані з наявністю молекул води в

об'ємі біополімерної матриці, які сприяють переміщенню сегментів макромолекул глютину. В результаті стиснення біокомпозитних зразків, композиції яких втратили 10 % вологи, відбувається руйнування з утворенням меншої кількості тріщин порівняно з біокомпозитними зразками, композиції яких містять вологу (рис. 3.3, б). Це вказує на кращу здатність біокомпозитів чинити опір статичним навантаженням за рахунок формування жорсткішого каркасу біополімерної матриці.

Поширення магістральної тріщини у випадку стиснення біокомпозитних матеріалів з вмістом модифікуючої добавки 4 мас. ч. відбувається під кутом 43-47° до торцевої поверхні зразка (рис. 3.4, а). Поверхня розділу частин зразка не чітко виражена порівняно з виглядом магістральних тріщин біокомпозитного зразка без модифікуючої добавки. Це вказує на пластифікуючий вплив парафіну на процеси формування структури біополімерної матриці, в якій під впливом статичного навантаження відбувається перерозподіл нормальних та дотичних напружень. Крім того, відбуваються локальні переміщення сегментів макромолекул біополімерної матриці, які викликають появу концентраторів напружень з наступним руйнуванням матеріалу.

В результаті стиснення біокомпозитного зразка з вмістом парафіну 4 мас. ч., композицію якого обробляли в тепловому полі для видалення 10 % вологи, відбувається утворення чітко вираженої магістральної тріщини, яка розташована під кутом 57-62° до площини торцевої поверхні (рис. 3.4, б). Наявність однієї тріщини, яка має чітко виражену форму, вказує на домінуючий вплив нормальних напружень на розвиток тріщини. В об'ємі біополімерної матриці переважають пружні деформації локальних ділянок, оскільки відбувається формування структури із підвищеною гнучкістю сегментів макромолекул амінокислот за рахунок оптимального вмісту молекул парафіну.

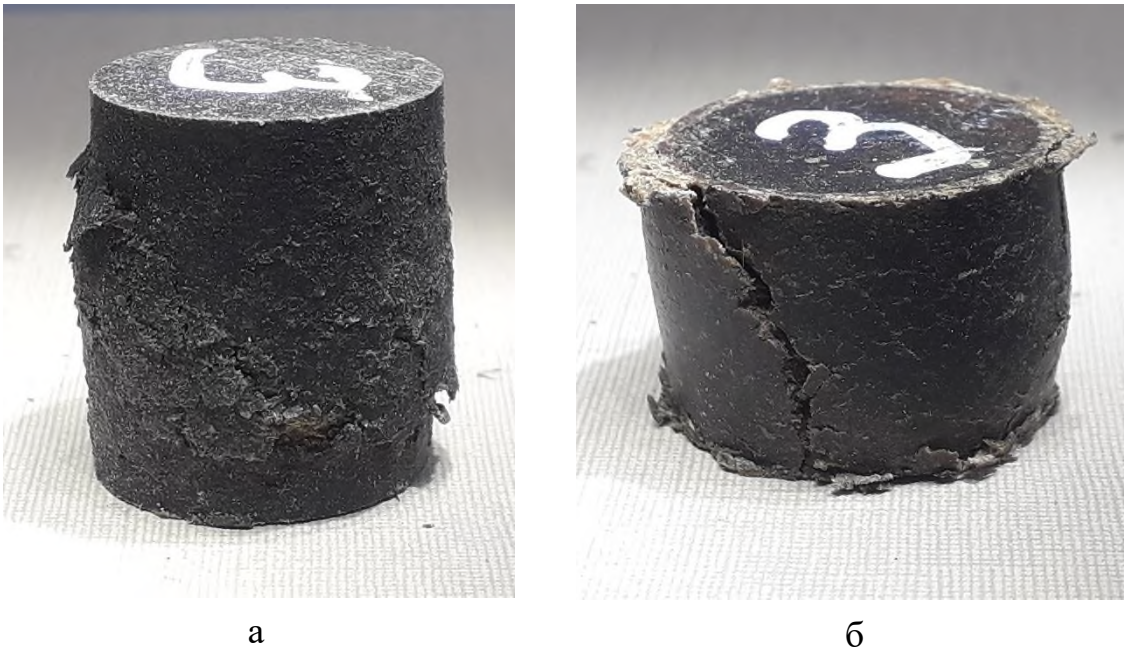


Рис. 3.4. Загальний вигляд біокомпозитних зразків після стиснення з вмістом 4 мас. ч. модифікуючої добавки (парафін):

а – без термічної обробки композиції; б – втрата композиції 10 % вологи

Використання парафіну в кількості 12 мас. ч. на 100 мас. ч. біополімерної матриці призводить до руйнування бічної поверхні циліндричних зразків з утворенням значної кількості ділянок лускоподібної форми, які утворюються в результаті зміщення одних локальних ділянок біокомпозитного матеріалу відносно інших (рис. 3.5, а). Це вказує на домінуючий вплив дотичних напружень через значну пластифікацію глютинової матриці, яка містить надлишкову кількість вологи та модифікуючої добавки. У випадку стиснення біокомпозитних зразків, композиції яких обробляли в тепловому полі до втрати вологи 10 %, відбувається утворення декількох тріщин (рис. 3.5, б). Ці тріщини розташовані під кутом $47-50^\circ$ до торцевої площини циліндричного зразка, що вказує на рівномірний розподіл нормальних та дотичних напружень. Появу дотичних напружень викликає наявність пластифікуючої добавки, функцію якої виконує парафін. Поява нормальних напружень спричинена формуванням глютинової матриці з нижчим вмістом вологи, оскільки композицію обробляли в тепловому полі до втрати вологи 10 %. Оскільки композиція містить менше вологи, знижується здатність сегментів

макромолекул біополімерної матриці переміщуватись без появи концентраторів напружень.

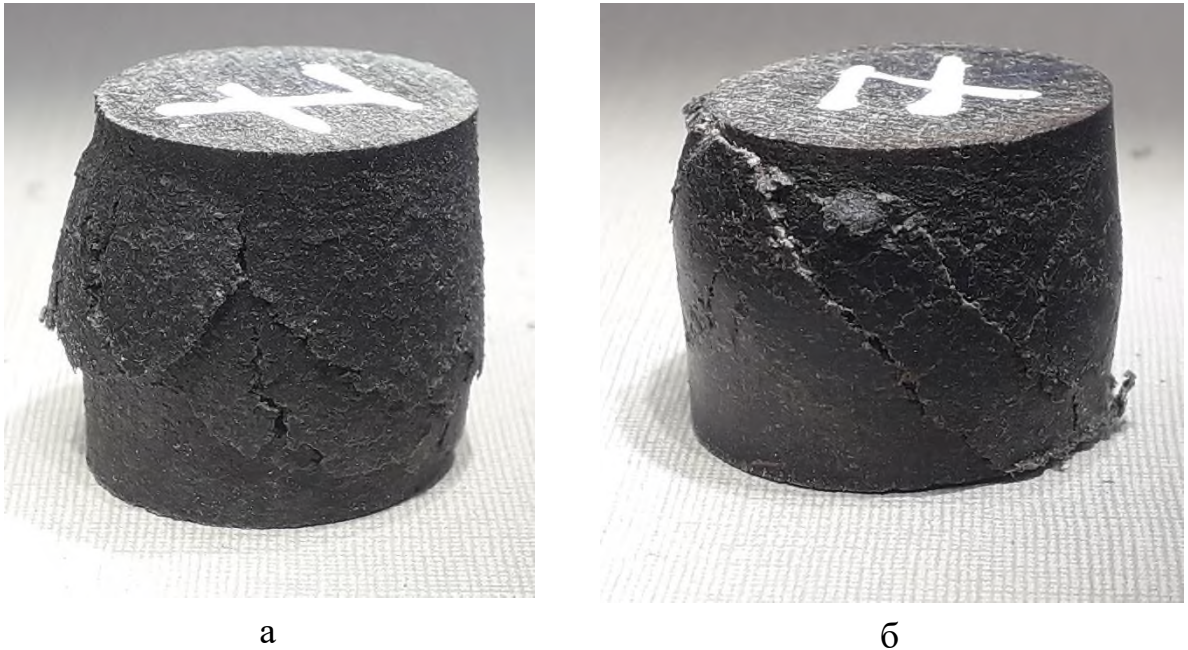


Рис. 3.5. Загальний вигляд біокомпозитних зразків після стиснення з вмістом 12 мас. ч. модифікуючої добавки (парафін):

а – без термічної обробки композиції; б – втрата композиції 10 % вологи

Межа міцності біокомпозитних матеріалів, що містять подрібнені стебла суміші дикорослих трав, без введення модифікуючої добавки становить 15,9 МПа (рис. 3.6). Використання модифікуючої добавки (парафін) в кількості 2 мас. ч. не призводить до підвищення даної характеристики. Якщо використовувати добавку в кількості 4-10 мас. ч., тоді відбувається підвищення міцності на стиснення на 50-54%. Це пов'язано з пластифікуючим впливом модифікатора, який здатний підвищити щільність біокомпозиту. В даному випадку парафін виконує пластифікуючу функцію, тому його вміст визначає ступінь ущільнення. Це призводить до зниження коефіцієнта міжчастинкового тертя, що дозволяє за меншого питомого навантаження сформувати щільну структуру біокомпозитного матеріалу, що містить частинки стебел. Міцність на стискання знижується з підвищенням вмісту модифікатора в межах 12-18 мас. ч. через надлишковий вміст парафіну, який підвищує і знижує опір статичним навантаженням.

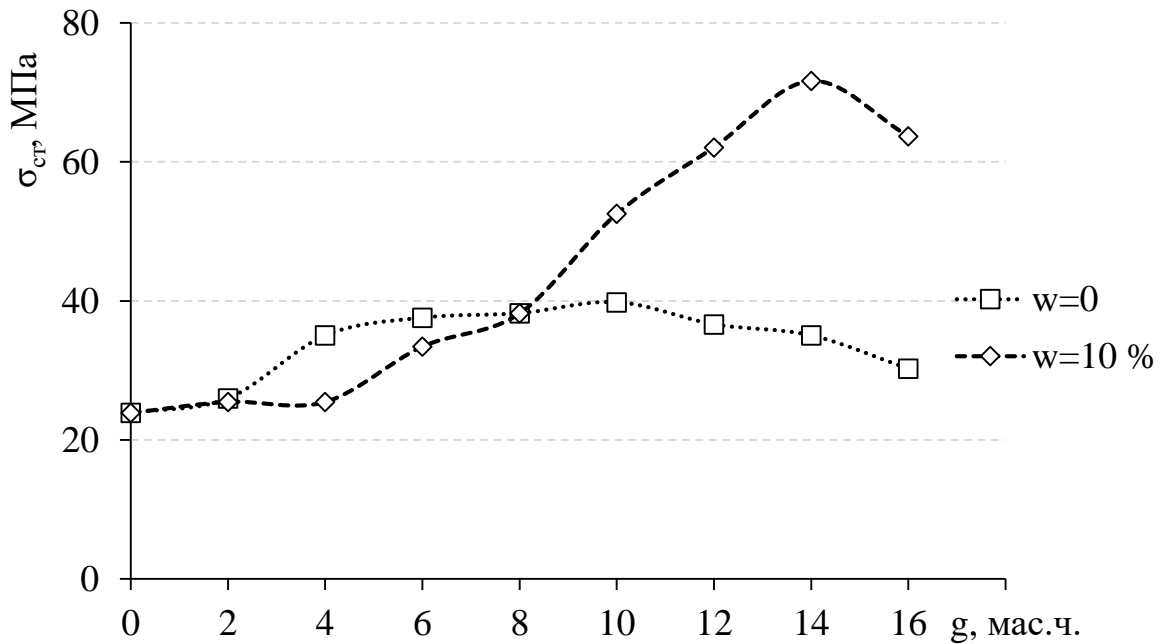


Рис. 3.6. Вплив вмісту парафіну на міцність на стиснення біокомпозитів, що містять стебла дикорослих трав залежно від ступеня втрати вологи композиції

Міцність біокомпозитів, які мають на 10 % нижчий вміст вологи в композиції, збільшується на 42 %. Це пов'язано з низьким вмістом вологи, яка перешкоджає формуванню додаткових фізико-хімічних зв'язків між активними групами. В діапазоні вмісту модифікатора 4-12 мас. ч. міцність рівномірно зростає, що пов'язано з підвищеним вмістом парафіну, який забезпечує утворення щільної структури. Підвищення міцності до максимального значення (71 МПа) відбувається за вмісту добавки 14 мас. ч., що визначається оптимальним вмістом парафіну. За наступного збільшення добавки відбувається зниження міцності на стиснення, оскільки в такому випадку підсилюється вплив пластифікуючої дії парафіну.

Біокомпозитні матеріали без видалення вологи з композиції з вмістом парафіну 4 мас. ч. руйнуються з утворенням тріщин вздовж осі (рис. 3.7, а). Це пов'язано з підсиленням пластичної деформації вздовж осі в напрямку дії навантаження. За вищого вмісту парафіну (14 мас. ч.) кількість тріщин зменшується. В такому випадку тріщина розміщена під кутом 90° до напрямку дії навантаження, що вказує на виникнення пружної деформації та вищу міцність біокомпозитних матеріалів (рис. 3.7, б).

У випадку видалення вологи з композиції в кількості 10 % руйнування матеріалу відбувається внаслідок пружної деформації, що спричиняє зменшення висоти зразка без утворення тріщин (рис. 3.8, а). Під дією статичного навантаження відбувається зміщення верхньої частини зразка відносно нижньої. Біокомпозитні матеріали з вмістом парафіну 14 мас. ч. руйнуються з утворенням тріщини, яка розміщена під кутом 45° (рис. 3.8, б), що вказує на здатність біокомпозитів чинити опір пружній та пластичній деформації.



а



б

Рисунок 3.7. Загальний вигляд зразків без втрати вологи після стиснення з вмістом парафіну: а – 4 мас. ч.; б – 14 мас. ч.



а



б

Рис. 3.8. Загальний вигляд зразків з втратою 10 % вологи в композиції після стиснення з вмістом парафіну: а – 4 мас. ч.; б – 14 мас. ч.

Біокомпозитні матеріали мають найвищу ударну в'язкість без вмісту модифікуючої добавки (парафін), що пов'язано з утворенням жорсткого каркасу глютинової матриці та формуванням міцних зв'язків між компонентами (рис. 3.9). Формування біокомпозитного матеріалу за питомого навантаження 40 МПа спричиняє часткове руйнування частинок стебел дикорослих трав, які можуть чинити опір динамічному навантаженню. Це спричиняє зниження ударної в'язкості на 8 %.

Використання добавки в кількості 8 мас. ч. спричиняє зниження на 38% ударної в'язкості порівняно з біокомпозитними матеріалами, композиції яких мають парафін. Це визначається пластифікуючим впливом модифікуючої добавки, яка підсилює деформацію та призводить до руйнування зв'язків на межі контакту між компонентами біокомпозитного матеріалу. Поширення тріщини інтенсифікується в результаті наявності молекул парафіну, які сприяють мікропереміщенню локальних ділянок в зоні дії динамічного навантаження. Підвищення питомого навантаження до 40 МПа спричиняє підвищення міцності на стиснення, що зумовлено домінуючим впливом парафіну на утворення щільної структури біокомпозитного матеріалу. Така структура за рахунок наявності молекул парафіну має вищий опір динамічним навантаженням.

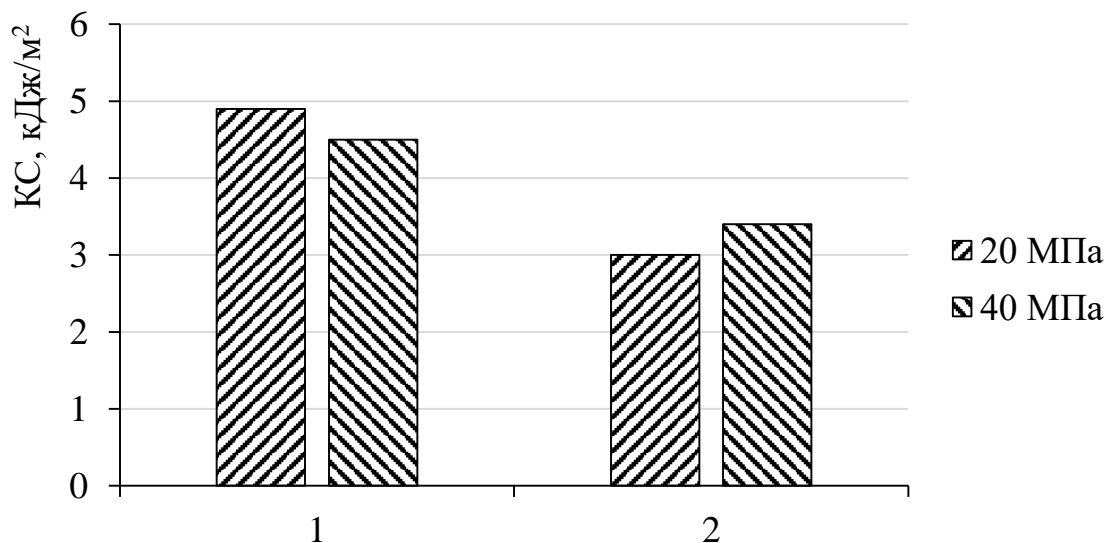


Рис. 3.9. Залежність ударної в'язкості біокомпозитів від питомого навантаження пресування композиції та вмісту модифікатора:

1 – без парафіну; 2 – 8 мас. ч. парафіну

Максимальне значення твердості мають біокомпозитні матеріали, які сформовані за питомого навантаження 20 МПа та вмісту парафіну в кількості 14 мас.ч. Підвищення питомого навантаження до 40 МПа дозволяє підвищити твердість біокомпозитних матеріалів на 57-60 % порівняно з твердістю біокомпозитних матеріалів, які сформовані за питомого навантаження 20 МПа. Це пов'язано з ущільненням поверхневого шару за наявності підвищеного вмісту модифікуючої добавки. За надлишкового вмісту 18 мас.ч. відбувається зниження твердості, оскільки за високого вмісту парафін виконує функцію пластифікуючої добавки.

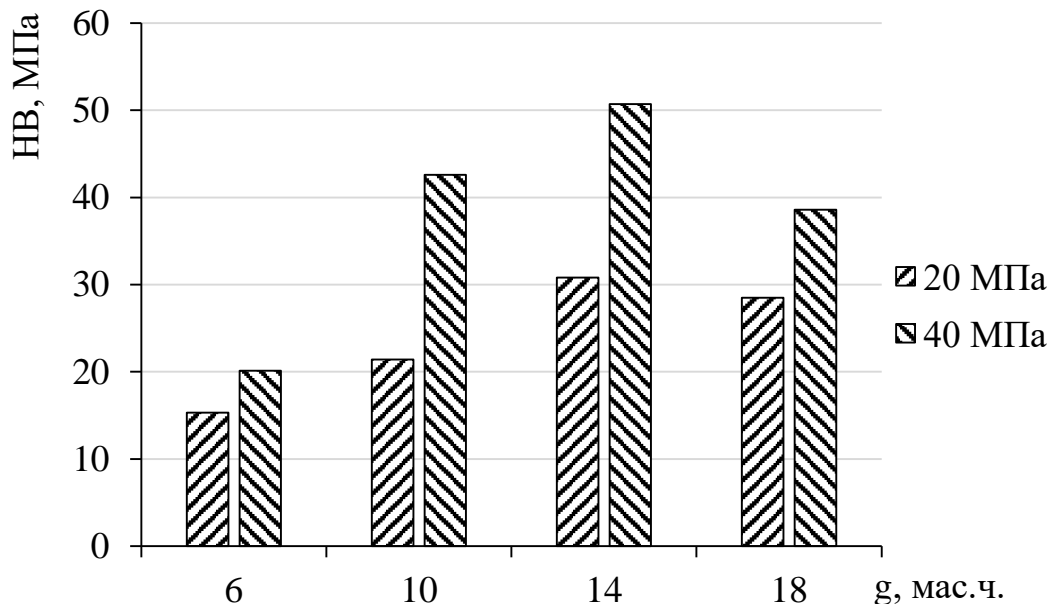


Рис. 3.10. Залежність твердості біокомпозитів від вмісту парафіну та питомого навантаження пресування композиції

З підвищенням вмісту модифікуючої добавки (парафін) до 14 мас. ч. стійкості біокомпозитів до динамічних навантажень підвищується, оскільки за вищого тиску пресування частинки наповнювача здатні компактно розташовуватися в об'ємі біополімерної матриці (рис. 3.11). Це сприяє утворенню нових фізико-хімічних зв'язків між активними групами компонентів біокомпозитного матеріалу.

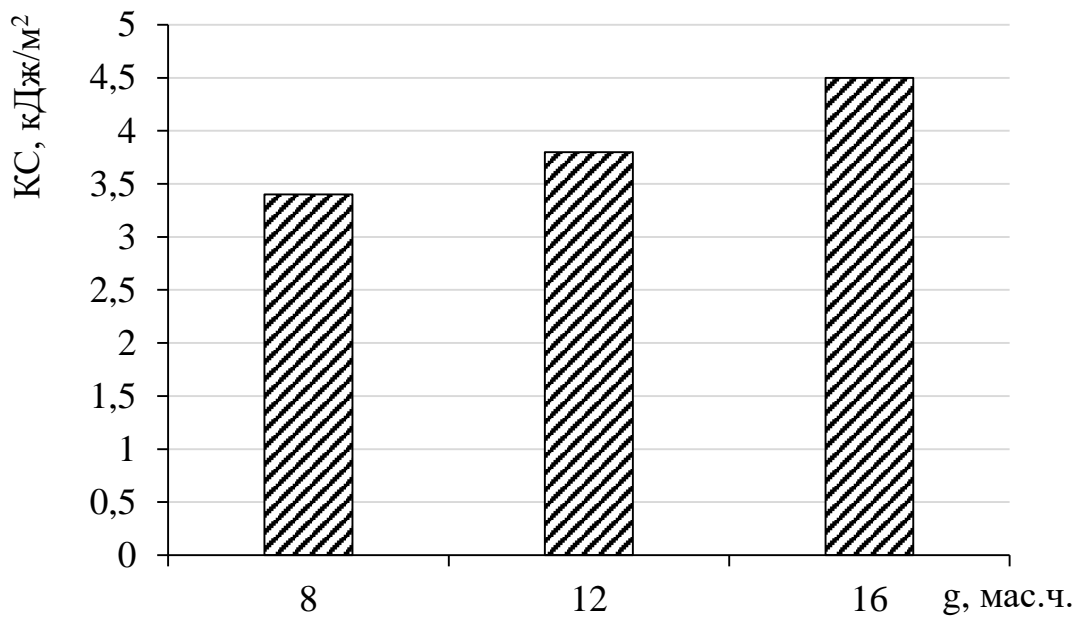


Рис. 3.11. Залежність ударної в'язкості біокомпозитів від вмісту парафіну

Межа міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів з оптимальним вмістом деревного борошна (рис. 3.12), які не містять добавок, становить 23,9 МПа. У випадку використання модифікуючої добавки (оліфа Оксоль) в кількості 2-4 мас. ч. відбувається незначне підвищення межі міцності на стиснення на 5 %, що пов'язано з впорядкуванням частинок наповнювача за рахунок введення добавки. Відбувається формування впорядкованої однорідної структури, оскільки модифікуюча добавка виконує мастильну функцію, що зменшує коефіцієнт тертя та знижує опір переміщенню частинок деревного борошна під час операції пресування. Подальше збільшення вмісту оліфи призводить до зниження міцності на стиснення до 13,7 МПа, що на 37-42 % менше порівняно значеннями міцності біокомпозитів без вмісту модифікуючих речовин. Це пов'язано з підвищеним вмістом модифікуючої добавки, яка виконує функцію пластифікатора. Молекули оліфи розчиняються в глютиновій матриці, що призводить до зменшення кількості фізичних зв'язків між макромолекулами амінокислот біополімерної матриці.

Проведення попередньої термічної обробки композиції, яка забезпечила втрату вологи в кількості 10 %, призводить до різкого підвищення межі міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів до 55,4 МПа. Ця зміна відповідає підвищенню характеристики на 50-55 %, оскільки видалення надлишкової води забезпечує підвищення жорсткості біополімерної матриці.

Введення оліфи в кількості 2-4 мас. ч. на 100 мас. ч. в'язучого призводить до підвищення межі міцності при стисненні на 12-15 % порівняно з міцністю біокомпозитного матеріалу без модифікуючої добавки. Використання гідрофобної добавки забезпечує вищу щільність біокомпозитного матеріалу, оскільки оліфа додатково виконує функцію мастильної добавки. У випадку формування біокомпозитів з меншою кількістю вологи відбувається наближення макромолекул амінокислот, оскільки молекули води розчиняють біополімерну матрицю. Також вода виступає інгібітором процесу структурування біополімерного матеріалу.

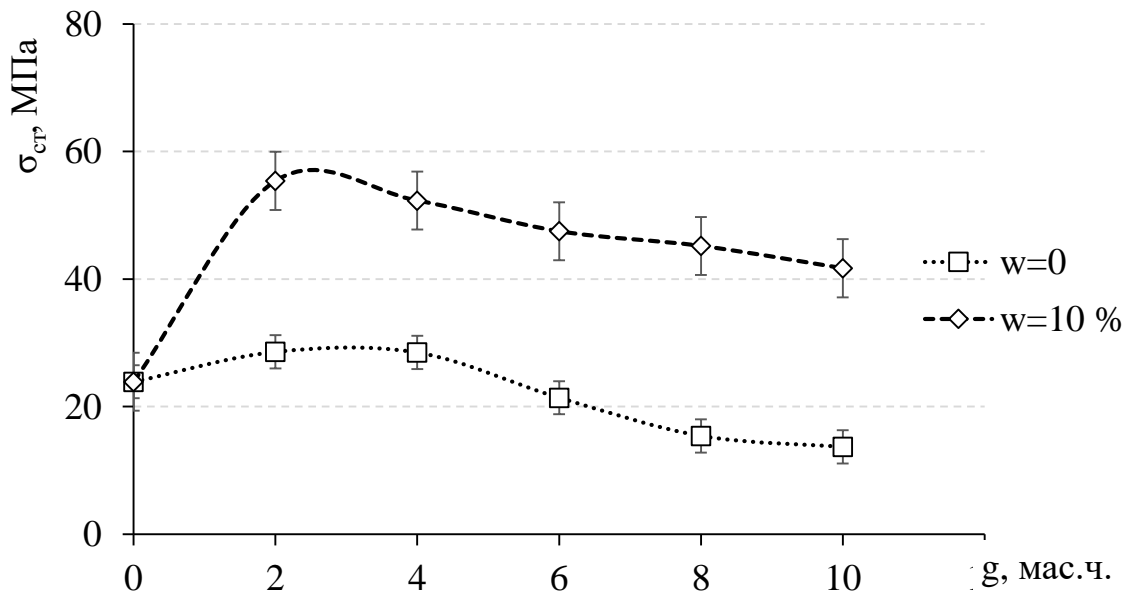


Рис. 3.12. Залежність границі міцності на стиснення біокомпозитів від вмісту оліфи Оксоль та ступеня втрати вологи в композиції

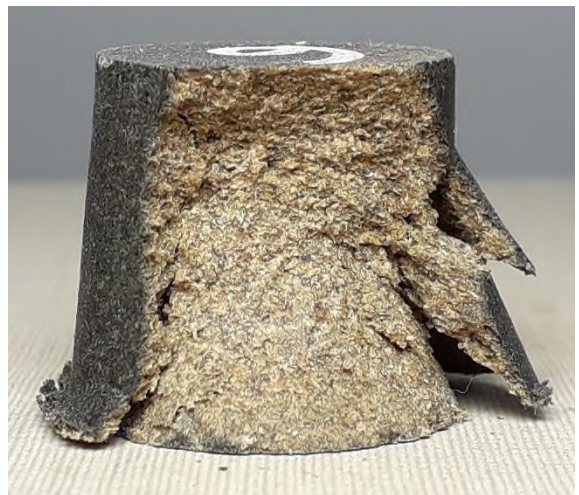
З підвищенням вмісту модифікуючої добавки до 10 мас. ч. межа міцності на стиснення біокомпозитів знижується 35-38 % порівняно з міцністю біокомпозитів, які мають оптимальний вміст оліфи в кількості 2-4 мас. ч. Це

пояснюється надлишковим вмістом оліфи, концентрація якої зростає у випадку видалення води з композиції під час попередньої термічної обробки. Молекули оліфи перешкоджають утворенню фізичних зв'язків між гідроксильними групами на поверхні органічного наповнювача та активними групами глютинового в'язучого.

Руйнування біокомпозитних зразків, композиції яких містять вологу та 2 мас. ч. оліфи Оксоль, відбувається шляхом утворення тріщини, яка розташована під кутом 45° до напрямку дії руйнівного навантаження (рис. 3.13, а). Це вказує на стійкість біокомпозитного матеріалу до впливу механічного навантаження, оскільки матеріал сприймає пружну деформацію та руйнується крихко без пластичної деформації. У випадку стиснення біокомпозитних зразків з вмістом оліфи Оксоль 10 мас. ч. відбувається зміщення шарів матеріалу з утворенням розшарувань (рис. 3.13, б). Це пов'язано з присутністю модифікуючої добавки, яка утворює окремі включення. Вони виступають концентраторами напружень, оскільки відбувається формування неоднорідної структури через низьку розчинність оліфи в біополімерній матриці за наявності води.



а



б

Рис. 3.13. Загальний вигляд біокомпозитних зразків без видалення води з композиції після руйнування з вмістом оліфи Оксоль:

а – 2 мас. ч.; б – 10 мас. ч.

Руйнування біокомпозитних зразків, композиції яких мають меншу на 10 % кількість води в результаті термічної обробки, відбувається аналогічно характеру руйнування біокомпозитних зразках, композиції яких не втрачали вологу. Поширення тріщини у біокомпозитному зразку, який містить 2 мас. ч. оліфи Оксоль, відбувається під кутом 45° до напрямку дії навантаження (рис. 3.14, а). Це вказує про відсутність пластичної деформації, що пов'язано з формуванням щільної структури без дефектів та концентраторів. Під впливом статичного навантаження стиску біокомпозитні зразки з вмістом модифікуючої добавки 10 мас. ч. руйнуються з утворенням тріщини, яка також розташована під кутом 45° (рис. 3.14, б). Це вказує на здатність біокомпозитного матеріалу чинити опір пластичній деформації, оскільки після термічної обробки молекул оліфи в глютиновій матриці розчиняються за умови відсутності води. Відбувається формування однорідної структури, однак міцність знижується через недостатню кількість фізико-хімічних зв'язків.



а



б

Рис. 3.14. Загальний вигляд біокомпозитних зразків з видаленням 10 % води з композиції після руйнування з вмістом оліфи Оксоль: а – 2 мас. ч.; б – 10 мас. ч.

У випадку введення соняшникової олії в кількості 2 мас. ч. відбувається незначне підвищення межі міцності при стисненні від 47,8 МПа до 49,4 МПа (рис. 3.15). Це обумовлено незначним вмістом мастильної добавки, яка здійснює домінуючий вплив на процес ущільнення композиції. З підвищенням вмісту добавки до 4-10 мас. ч. межа міцність на стиснення знижується на 22-26 %, що пов'язано з пластифікуючим впливом модифікуючої добавки.

Проведення попередньої термічної обробки композиції забезпечує видалення вологи в кількості 10 %. Це призводить до зниження на 33-35 % межі міцності біокомпозитів, які містять соняшкову олію в кількості 2 мас. ч., порівняно біокомпозитами без модифікуючої добавки. Введення більшої кількості соняшникової олії (4-10 мас. ч.) призводить до подальшого незначного зниження даної характеристики на 13-15 %, що пов'язано з підвищеним вмістом модифікуючої добавки.

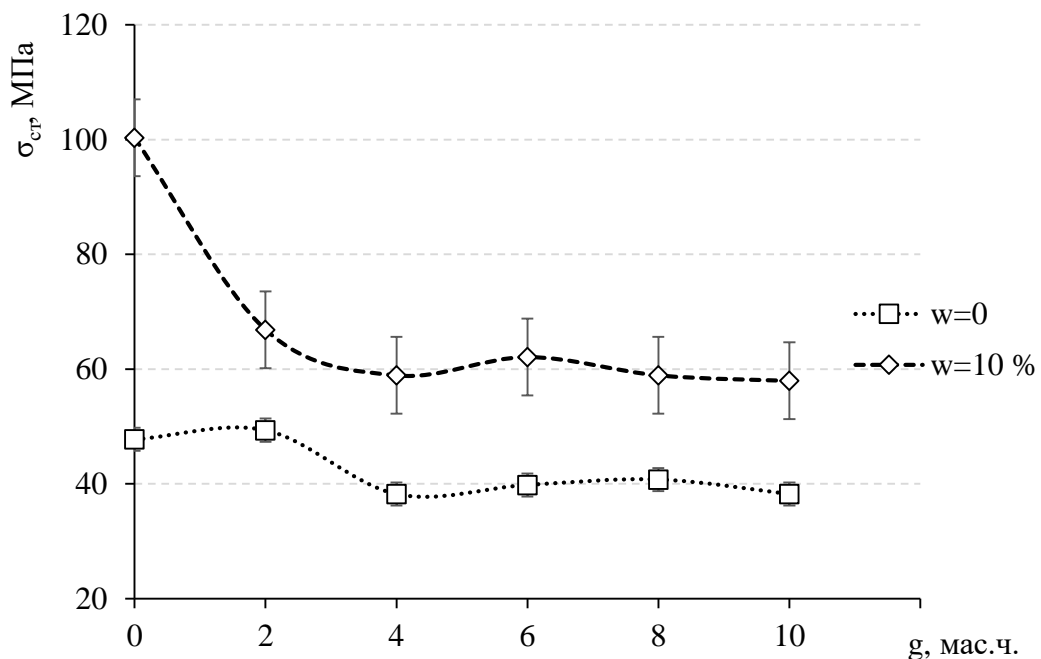


Рис. 3.15. Залежність границі міцності при стисканні біокомпозитів від вмісту соняшникової олії та ступеня втрати вологи композиції

Значення межі міцності біокомпозитів, композиції яких мають меншу кількість вологи на 10 %, становить 58-67 МПа. Міцність біокомпозитів, композиції яких не обробляли термічно для видалення вологи, становить 38-

49 МПа. Це вказує на здатність біокомпозитного матеріалу формувати щільнішу структуру у випадку видалення вологи з композиції, оскільки під час основної термічної обробки за температури 150° С відбувається видалення молекул воли. Це призводить до появи розшарувань та порожнин, які є концентраторами напружень і знижують когезійну міцність біокомпозитного матеріалу.

В результаті порівняння межі міцності на стиснення біокомпозитів, що містять соняшникову олію та оліфу Оксоль, можна стверджувати про однотипність процесів формування структури біокомпозитних матеріалів. Таке структурування зумовлено наявністю вологи в композиції, яка перешкоджає утворенню фізичних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу. У випадку порівняння міцності біокомпозитів з аналогічним вмістом модифікуючих добавок, композиції яких термічно обробляли для видалення вологи (10%), зафіксовано підвищення даної характеристики з діапазону значень 38-49 МПа до діапазону значень 73-118 МПа. Це пов'язано із здатністю оліфи переходити у тверду фазу за рахунок видалення леткого розчинника під час термічної обробки, що зумовлює наближення молекул оліфи з утворенням зв'язків. Молекули соняшnikової олії залишаються в структурі біокомпозитного матеріалу, оскільки під час термічної обробки за температури 150° С не відбувається видалення добавки. Концентрація соняшnikової олії після проведення термічної обробки залишається у вихідному стані, що перешкоджає формуванню максимальної кількості фізико-хімічних зв'язків між активними групами макромолекул біополімерного в'язучого та органічного наповнювача.

3.2. Особливості структурування та аналіз структури модифікованих біокомпозитів

Кількісний та якісний аналіз біокомпозитних матеріалів (табл. 3.1), наповнених порошком деревного борошна або подрібненими стеблами дикорослих трав, проведено за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

Таблиця 3.1. Склад та технологія формування біокомпозитних матеріалів

№ зразка	Матриця	Наповнювач	Модифікатор	Питоме навантаження, МПа	ТО ₀	ТО ₂
1	Глютин (40%)	Деревне борошно	-	-	+	-
2	Глютин (40%)	Деревне борошно	Парафін	-	+	-
3	Глютин (40%)	Деревне борошно	оліфа Оксоль	-	+	-
4	Глютин (40%)	Подрібнені стебла	-	20	+	-
5	Глютин (40%)	Подрібнені стебла	-	40	+	-
6	Глютин (40%)	Подрібнені стебла	Парафін	40	+	-
7	Глютин (40%)	Подрібнені стебла	Парафін	40	+	+

Примітка 1. ТО₀: підсушування композиції до втрати вологи 10 %.

ТО₁: 140 °С (45хв) + стиск + 140 °С (45хв).

ТО₂: Витримка в сушильній шафі за температури 70 °С протягом 3 год.

Виділяють основні області ІЧ-спектроскопії [174]: 4000 – 2500 см⁻¹ – область коливань валентних простих зв'язків (О-Н, N-Н, С-Н, S-Н); 2500 - 1500 см⁻¹ – валентна коливальна область множинних зв'язків (С = С, С = О, С = N); 1500 - 500 см⁻¹ – область валентних коливань простих зв'язків (С-С, С-N, С-О) і деформаційні коливання простих зв'язків (С-Н, О-Н, N-Н). Для

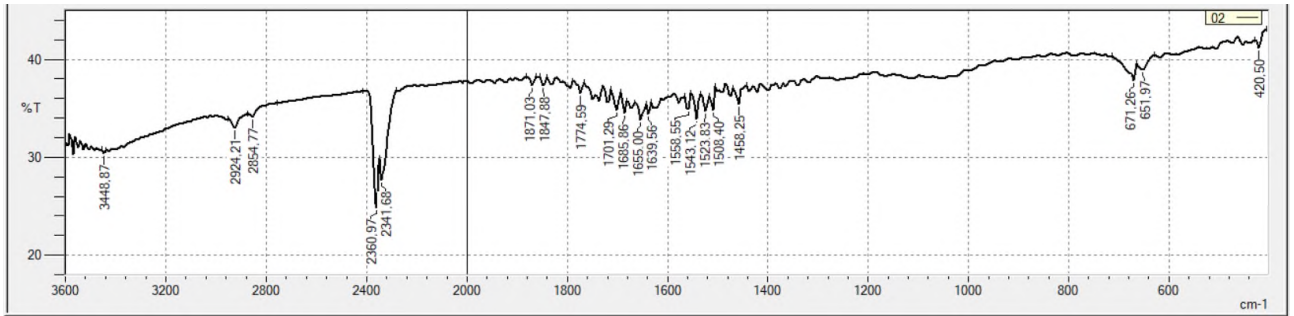
кожної органічної сполуки відповідає індивідуальна інтенсивність ліній поглинання на ІЧ-спектрограмі. Аналіз ІЧ-спектра досліджуваного матеріалу зводиться до пошуку характеристичних смуг поглинання. При цьому необхідно врахувати значення максимальної частоти поглинання, форми і щільності смуг і їх зіставлення з відповідними структурними елементами. Інтенсивність характеристичної смуги позначається у відсотках (%) як поглинання (A) або пропускання (T) світла [175].

На ІЧ-спектрограмі біокомпозитного матеріалу № 1 (рис. 3.16, а), наповненого деревним борошном, виявлено смуги поглинання за частот $\nu = 671,26 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,422$, площа піка $S=30,49\%$) та $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,453$, площа піка $S=17,10\%$), що відповідає деформаційним C–H-коливанням та $\nu = 1543,12 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D=0,469$, площа піка $S=12,42\%$), що відповідає деформаційним N–H-коливанням.

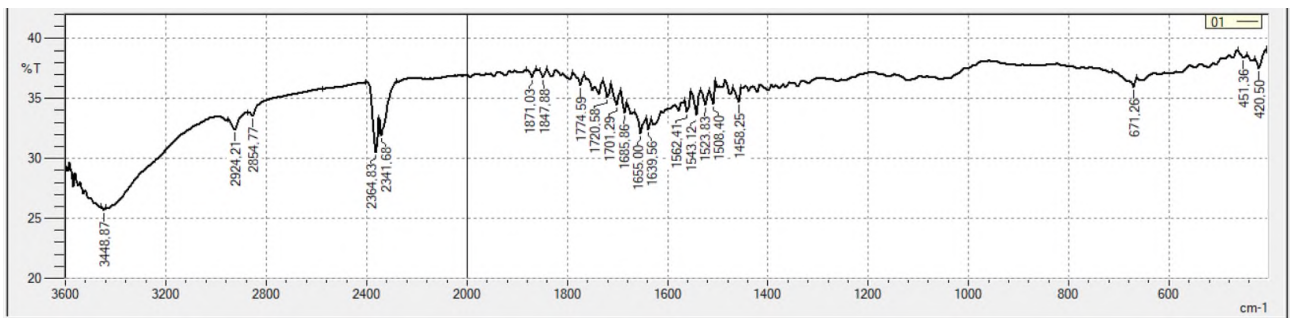
В області вищих хвильових чисел виявлено смуги поглинання за частот $\nu = 1639,56 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D=0,463$, площа піка $S=7,53\%$), $1655,00 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,471$, площа піка $S = 15,07\%$), $\nu = 1701,29 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,457$, площа піка $S = 12,37\%$), що відповідають валентним C=C, C=N, N=O, C=O коливанням. Також наявні смуги поглинання за частот $\nu = 2360,97 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,604$ та площею піка $S = 44,29\%$ та $\nu = 2924,21 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,481$ та площею піка $S = 51,07\%$. Дані смуги поглинання відповідають симетричним та асиметричним валентним коливанням CH_3 .

Виявлено, що біокомпозитний матеріал № 2 (рис. 3.16, б), наповнений деревним борошном та модифікований парафіном, характеризується більшою оптичною густиною та площею піка смуг поглинання за частот $\nu = 671,26 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,445$, $S = 31,76\%$), $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,459$, площа піка $S = 9,98\%$), $1543,12 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,470$, площа піка $S = 12,56\%$), $\nu = 1639,56 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,489$, площа піка $S = 7,77\%$), $\nu = 1655,00 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,493$, площа піка $S = 15,49\%$) порівняно

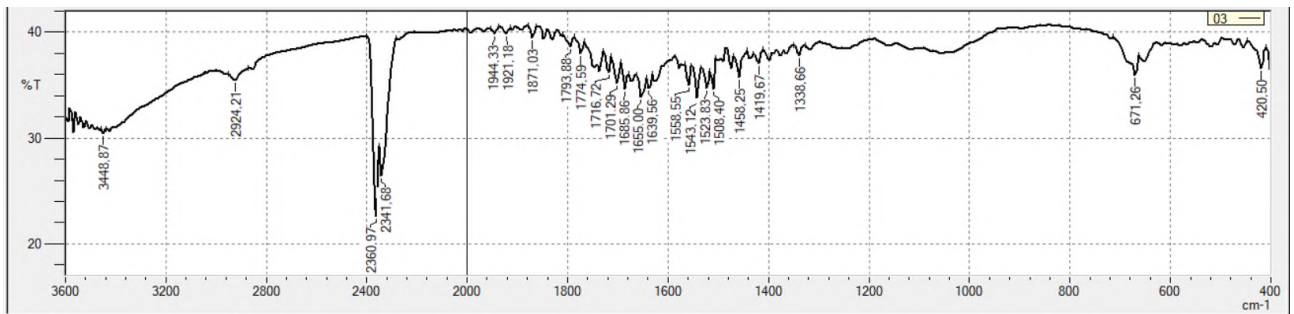
із біокомпозитним матеріалом № 1, який не містить в складі модифікатора. Це вказує на вищу міцність даного біокомпозитного матеріалу за рахунок утворення вищої кількості фізико-хімічних зв'язків в матеріалі.



а



б



в

Рисунок 3.16. ІЧ-спектрограма біокомпозитів, наповнених деревним борошном та модифікованих: а – без модифікатора; б – парафіном; в – оліфою Оксоль

Виявлено зміщення смуги поглинання за частоти $\nu = 2364,83 \text{ cm}^{-1}$ в область вищих хвильових значень, що вказує на активацію перебігу фізико-хімічних реакцій внаслідок введення в матеріал модифікатора (парафіну). Для даного біокомпозитного матеріалу смуга поглинання за частоти

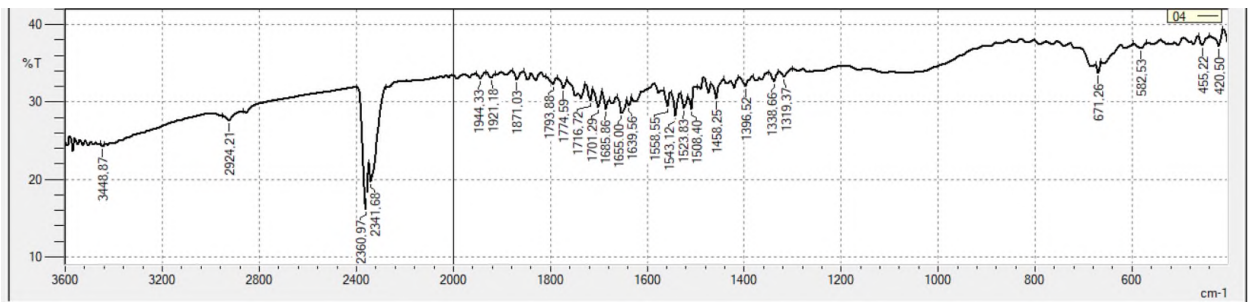
$\nu = 2924,21 \text{ см}^{-1}$ має оптичну густину $D = 0,489$ та площу піка $S = 51,55\%$; дані значення також є вищими порівняно з біокомпозитним матеріалом № 1.

Біокомпозитні матеріали складу № 3 (рис. 3.16, в), наповнені деревним борошном та модифіковані оліфою Оксоль, характеризуються нижчими значеннями оптичної густини та площі піка смуг поглинання порівняно із біокомпозитними матеріалами № 1, який не містить в складі модифікатора та № 2, який містить в якості модифікатора парафін. Для біокомпозитного матеріалу даного складу виявлено смуги поглинання (рис. 3.15, в) за частот $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,447$, площа піка $S = 16,93\%$), $\nu = 1543,12 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,472$, площа піка $S = 12,40\%$), $\nu = 1639,56 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,459$, площа піка $S = 7,50\%$), $\nu = 1655,00 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,469$, площа піка $S = 12,57\%$), $\nu = 2360,97 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,646$, площа піка $S = 34,36\%$), $2924,21 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,451$, площа піка $S = 49,38\%$). Використана в якості модифікатора оліфа Оксоль є гідрофобною добавкою, яка перешкоджає утворенню фізико-хімічних зв'язків в матеріалі, чим погіршує механічні властивості біокомпозитів. Дані результати ІЧ-спектрограми пояснюють отриману низьку ударну в'язкість ($2,8 \text{ кДж/м}^2$) біокомпозитів, модифікованих олією Оксоль.

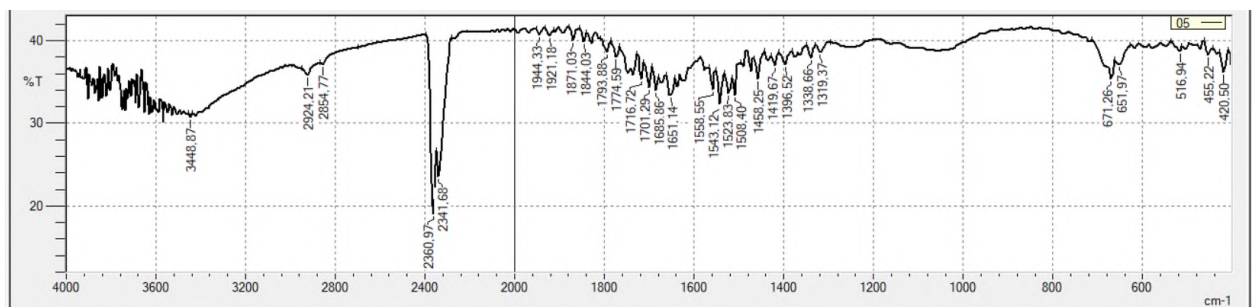
Для біокомпозитних матеріалів № 4, наповнених подрібненими стеблами дикорослих трав, які формували під питомим навантаженням 20 МПа на ІЧ-спектрограмі (рис. 3.17, а) в області кратних зв'язків ($2500 \text{ см}^{-1} - 1500 \text{ см}^{-1}$) виявлено смуги поглинання за частот $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,516$, площа піка $S = 18,35\%$), $\nu = 1543,12 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,549$, площа піка $S = 13,48\%$), $\nu = 1655,00 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,543$, площа піка $S = 13,61\%$), $\nu = 1701,29 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,533$, площа піка $S = 13,40\%$). Дана область відповідає наявності валентних коливань кратних зв'язків $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$.

Менші оптичні густини та площі піків смуг поглинання (рис. 3.17, б) за аналогічних частот $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,452$, площа піка $S = 14,51\%$), $\nu = 1543,12 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,490$, площа піка

$S = 12,58\%$), $\nu = 1701,29 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,464$, площа піка $S = 12,36\%$) зафіксовано для біокомпозитного матеріалу № 5, наповненого подрібненими стеблами дикорослих трав, який формували під вищим питомим навантаженням (40 МПа). Це вказує на нижчий ступінь структурування біокомпозитного матеріалу даного складу за рахунок використання вищого тиску пресування, в результаті чого руйнуються утворені зв'язки між компонентами в біокомпозитному матеріалі. В даній області виявлено зміщення смуги поглинання за частоти $\nu = 1655,00 \text{ см}^{-1}$ область з меншими хвильовими числами $\nu = 1651,14 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,477$, площа піка $S = 12,66\%$), що вказує на активацію перебігу фізико-хімічних процесів в матеріалі за рахунок використання вищого тиску формування.



а



б

Рис. 3.17. ІЧ-спектрограма біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами дикорослих трав, сформованих за питомого навантаження 20 МПа (а) та 40 МПа (б)

В області валентних коливань простих зв'язків також виявлено менші оптичні густини та більші площі піків смуг поглинання для біокомпозитних матеріалів № 5, які сформовані під вищим питомим навантаженням 40 МПа,

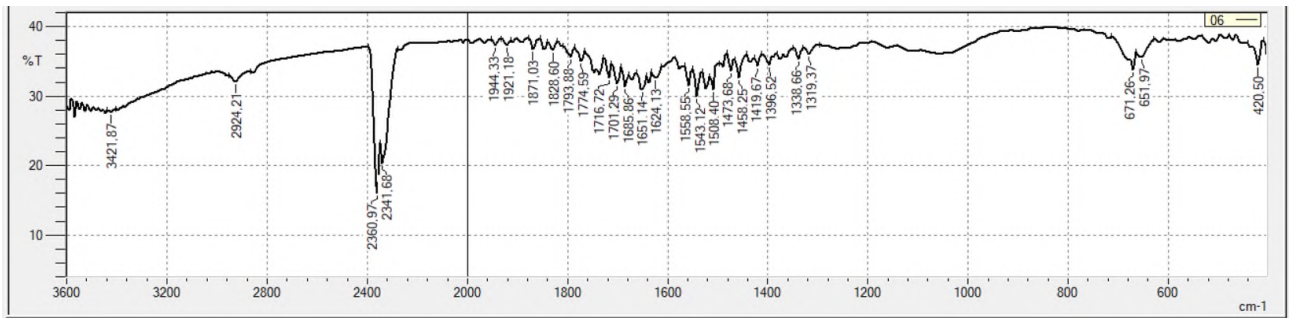
порівняно із біокомпозитними матеріалами № 4, які сформовані за нижчого тиску пресування. Для біокомпозитів, сформованих під питомим навантаженням 20 МПа, виявлено смуги поглинання (рис. 3.17, а) за частот $\nu = 2341,68 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,706$, площа піка $S = 51,56\%$), $\nu = 2360,97 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,790$, площа піка $S = 37,93\%$).

Відповідні смуги поглинання зафіксовано і для біокомпозитів, сформованих під вищим питомим навантаженням 40 МПа, за частот $\nu = 2341,68 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,628$, і площею піка $S = 47,43\%$ та $\nu = 2360,97 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,720$ і площею піка $S = 32,78\%$ відповідно. Отримані результати можна пояснити інтенсифікацію перебігу фізико-хімічних процесів в матеріалі за рахунок використання вищого тиску формування.

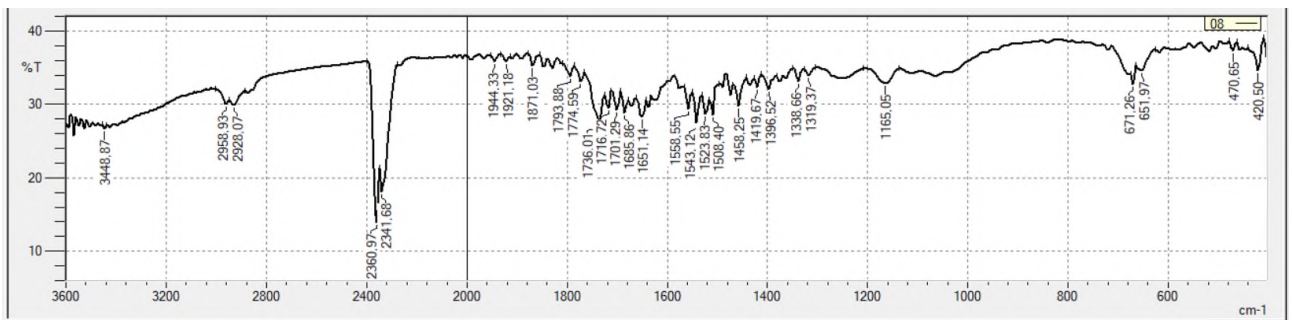
Для модифікованих парафіном біокомпозитних матеріалів № 6, наповнених подрібненими стеблами дикорослих трав та сформованих під питомим навантаженням 40 МПа, виявлено смуги поглинання (рис. 3.18, а) за аналогічних частот $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,486$, площа піка $S = 15,13\%$), $\nu = 1543,12 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,523$, площа піка $S = 13,06\%$), $\nu = 1701,29 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,498$, площа піка $S = 12,88\%$), $\nu = 1871,03 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,434$, площа піка $S = 14,41\%$). Використання модифікатора (парафіну) дозволило підвищити ступінь структурування біокомпозитних матеріалів, про що вказують отримані вищі значення оптичних густин та площі піків смуг поглинання порівняно із біокомпозитними матеріалами складу № 5, які були сформовані за аналогічного питомим навантаженням 40 МПа, однак не містять в складі модифікатора (рис. 3.17, б).

Для біокомпозитних матеріалів № 7, які піддавались додатковій термічній обробці за температури $70 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 годин, виявлено смуги поглинання за аналогічних частот $\nu = 1458,25 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,525$ і площею піка $S = 10,33\%$, $\nu = 1543,12 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,559$ та площею піка $S = 13,50\%$, $\nu = 1701,29 \text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною

$D = 0,533$ та площею піка $S = 13,37\%$ (рис. 3.18, б). Додаткова термічна обробка забезпечує утворення додаткових зв'язків $C=C$ -груп за рахунок видалення зайвої вологи з біокомпозитного матеріалу, чим підвищується твердість і міцність матеріалу. Ударна в'язкість ($6,5 \text{ кДж/м}^2$) даних біокомпозитних матеріалів є вищою в 2,9 раз порівняно із біокомпозитами, які не піддавались додатковій термічній обробці.



а



б

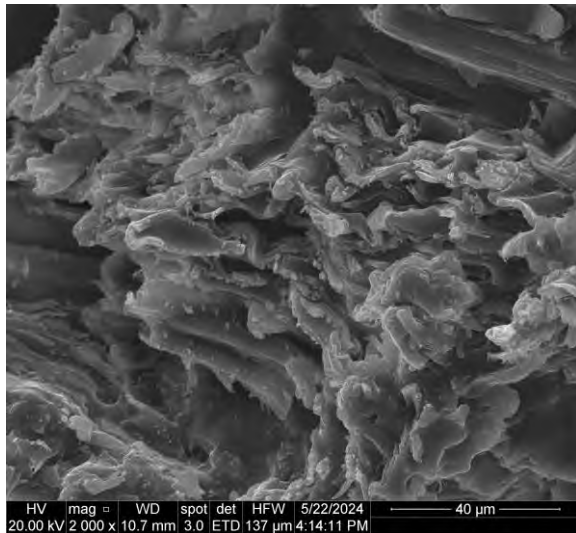
Рис. 3.18. ІЧ-спектрограма біокомпозитів, наповнених подрібненими стеблами дикорослих трав та модифікованих парафіном, сформованих за питомим навантаженням 40 МПа: а – без додаткової термічної обробки;

б – з додатковою термічною обробкою за температури 70 °С протягом 3 год

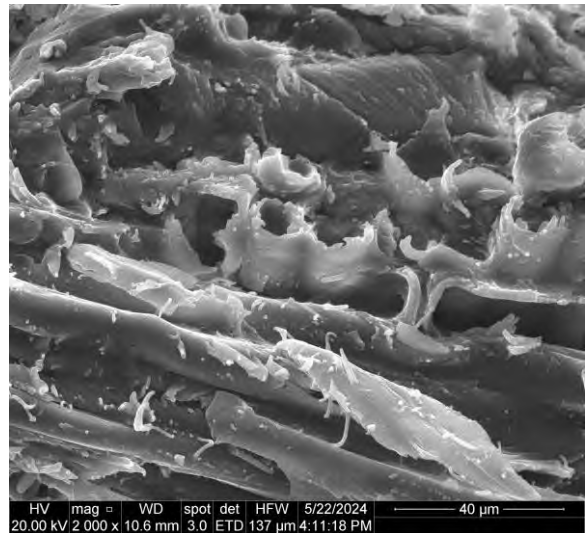
Для модифікованих парафіном біокомпозитних матеріалів № 6 та № 7 зафіксовано зміщення в область нижчих хвильових чисел смуги поглинання (рис. 3.18) за частоти $\nu = 1651,14 \text{ см}^{-1}$ (оптична густина $D = 0,510$, площа піка $S = 13,14\%$ для матеріалу без додаткової термічної обробки; оптична густина $D = 0,548$, площа піка $S = 13,62\%$ для матеріалу з термічною обробкою) аналогічно біокомпозитному матеріалу № 5 без модифікатора (рис. 3.17, б). Зміщення смуг поглинання на ІЧ-спектрограмах пояснюється активацією

фізико-хімічних процесів внаслідок використання високого питомого навантаження (40 МПа) для формування даних біокомпозитних матеріалів.

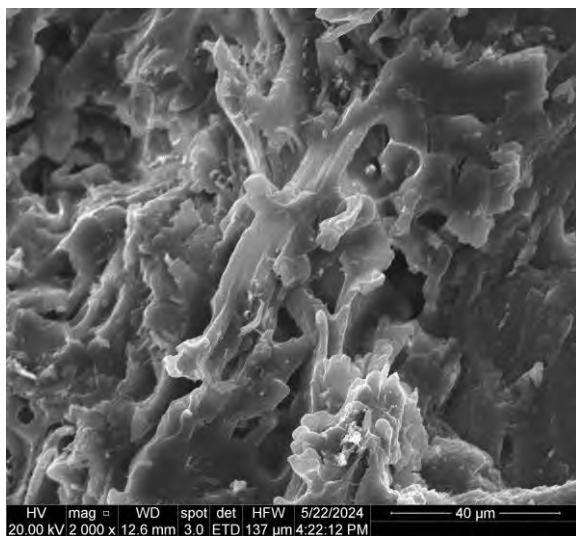
Біокомпозити без модифікуючих добавок мають однорідну структуру фрактограми зламу з утворенням хвилястих мікроламель, які мають видовжену форму та заокруглені на кінцях (рис. 3.19, а).



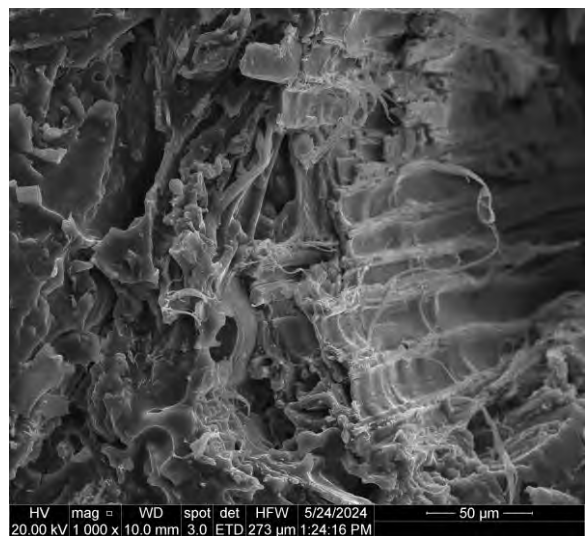
а



б



в



г

Рис. 3.19. Фрактограми зламу поверхні біокомпозитних матеріалів

а – глютин + деревне борошно, x2000;

б – глютин + деревне борошно + парафін, x2000;

в – глютин + деревне борошно + оліфа, x2000;

г – глютин + деревне борошно + олія, x1000

У випадку введення парафіну на поверхні зламу утворюються прямі ламелі, які розташовані паралельно поверхні зламу (рис. 3.19, б).

Біокомпозити, що містять оліфу мають однорідну високопористу структуру, яка утворюється за рахунок видалення розчинника з оліфи (рис. 3.19, в). Виступи не мають гострих країв, що вказує на високу розчинність добавки в матриці.

Використання олії призводить до утворення на поверхні зламу ділянок, які розташовані паралельно до площини зламу і мають слаборозвинуту поверхню. Це вказує на прямолінійне поширення тріщини через низьку структурованість біополімерної матриці (рис. 3.19, г).

3.3. Оптимізація складу та режиму формування біокомпозитів з вмістом парафіну

Визначення оптимального складу та параметрів термічної обробки біокомпозитних матеріалів, які містять модифікуючу добавку (парафін) проведено з використанням методу багатofакторного планування експерименту. Метод дозволяє отримати адекватну та однорідну математичну модель, яка описує міцність на стиснення розробленого матеріалу.

Мінімальну кількість дослідів для багатofакторного експерименту визначено:

$$N = 2^k, \quad (3.1)$$

де k – кількість факторів.

Факторами, які визначають властивості біокомпозитних систем, вибрано вміст деревного борошна (мас. ч.), вміст парафіну (мас. ч.) та параметри термічної обробки (температура, тривалість витримки). Мінімальне число дослідів, яке потрібне і достатнє для отримання моделі у вигляді лінійного рівняння регресії становить $N=16$.

Аналіз експериментальних результатів попередніх досліджень показав, що областю визначення факторів є вміст деревного борошна в кількості

100 мас. ч., вміст парафіну 4 мас.ч., температура термічної обробки 120 °С, тривалість витримки 90 хв. В даному діапазоні зафіксовано максимальні значення міцності на стиснення та адгезійної міцності біокомпозитних матеріалів. За основний рівень прийнято значення факторів, які перебувають в центрі вибраної області. Значення факторів на різних рівнях (нижній, основний і верхній), а також інтервали варіювання приведені у табл. 3.2.

Табл. 3.2. Рівні факторів і інтервали варіювання

Фактори	Нижній рівень	Основний рівень	Верхній рівень	Інтервал варіювання
Вміст деревного борошна, мас.ч.	80	100	120	20
Вміст парафіну, мас.ч.	3	4	5	1
Температура термічної обробки, °С	110	120	130	10
Тривалість термічної обробки, год	85	90	95	5

За параметр оптимізації (y) вибрано межу міцності при стисненні біокомпозитів ($\sigma_{ст}$, МПа), оскільки дана характеристика визначає завершеність процесу формування структури та стійкість до впливу статичних навантажень.

Умови проведення кожного експерименту визначено згідно правил варіювання і подані разом з результатами в табл. 3.3.

Аналіз величини відхилення значень паралельних дослідів від середнього арифметичного значення проведено в результаті визначення міжрядної дисперсії для окремого дослідів:

$$S_{\gamma}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{\gamma u} - \bar{y}_{\gamma})^2 \quad (3.2)$$

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 приведені в табл. 3.4.

Перевірку однорідності здійснено з використанням критерію Кохрена. Визначено, що розрахункове значення даного критерію ($G_p=0,13$) не перевищує табличне значення ($G_T=0,47$), тому вважаємо підтвердження однорідності дисперсій, що дозволило проводити наступні розрахунки.

Табл. 3.3. Матриця планування і результати експерименту

№	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	120	+1	5	+1	130	+1	95	38,3	35,6	36,95
2	-1	80	+1	5	+1	130	+1	95	21,1	24,2	22,65
3	+1	120	-1	3	+1	130	+1	95	52,1	49,5	50,8
4	-1	80	-1	3	+1	130	+1	95	42,4	45,3	43,85
5	+1	120	+1	5	-1	110	+1	95	27,4	29,5	28,45
6	-1	80	+1	5	-1	110	+1	95	19,4	22,2	20,8
7	+1	120	-1	3	-1	110	+1	95	18,6	19,1	18,85
8	-1	80	-1	3	-1	110	+1	95	12,7	14,7	13,7
9	+1	120	+1	5	+1	130	-1	85	72,5	75,8	74,15
10	-1	80	+1	5	+1	130	-1	85	68,7	72,7	70,7
11	+1	120	-1	3	+1	130	-1	85	76,6	79,2	77,9
12	-1	80	-1	3	+1	130	-1	85	74,9	70,8	72,85
13	+1	120	+1	5	-1	110	-1	85	55,4	52,9	54,15
14	-1	80	+1	5	-1	110	-1	85	45,4	42,7	44,05
15	+1	120	-1	3	-1	110	-1	85	53,2	56,5	54,85
16	-1	80	-1	3	-1	110	-1	85	41,6	44,2	42,9

Табл. 3.4 Результати розрахунку міжрядної дисперсії

№	y_1	y_2	\bar{y}	Δy	$(\Delta y)^2$	S^2_i
1	38,3	35,6	36,95	1,35	1,8225	3,645
2	21,1	24,2	22,65	-1,55	2,4025	4,805
3	52,1	49,5	50,8	1,3	1,69	3,38
4	42,4	45,3	43,85	-1,45	2,1025	4,205
5	27,4	29,5	28,45	-1,05	1,1025	2,205
6	19,4	22,2	20,8	-1,4	1,96	3,92
7	18,6	19,1	18,85	-0,25	0,0625	0,125
8	12,7	14,7	13,7	-1	1	2
9	72,5	75,8	74,15	-1,65	2,7225	5,445
10	68,7	72,7	70,7	-2	4	8
11	76,6	79,2	77,9	-1,3	1,69	3,38
12	74,9	70,8	72,85	2,05	4,2025	8,405
13	55,4	52,9	54,15	1,25	1,5625	3,125
14	45,4	42,7	44,05	1,35	1,8225	3,645
15	53,2	56,5	54,85	-1,65	2,7225	5,445
16	41,6	44,2	42,9	-1,3	1,69	3,38

Перевірку значимості коефіцієнтів регресії проведено з використанням критерію Стьюдента (t). Розрахункові значення критерію t подано у табл. 3.5.

Табл. 3.5. Розрахункові значення критерію Стьюдента

	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}
b_i	4,0	-1,5	10,8	-15,9	0,4	-0,32	0,22	-3,6	-0,8	-1,7
t_p	6,0	2,22	16,05	23,83	0,59	0,47	0,32	5,41	1,2	2,53
t_T	2,14									

Повний факторний експеримент дозволяє описати процес обробки поліномом першого порядку у вигляді:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} x_i x_j, \quad (3.3)$$

де: y – параметр оптимізації;

b_0 – вільний член рівняння регресії;

i, j – номери факторів;

x_i – фактори;

b_i – коефіцієнти лінійної взаємодії;

b_{ij} – коефіцієнти парної взаємодії.

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

$$y = 45,5 + 4X_1 - 1,5X_2 + 10,7X_3 - 15,7X_4 + 0,4X_1X_2 - 0,32X_1X_3 + 0,22X_1X_4 - 0,36X_2X_3 - 0,8X_2X_4 - 1,7X_3X_4 \quad (3.4)$$

Згідно умови $t_p > t_T$ значимими є коефіцієнти:

$$b_1 = 4,0; \quad b_2 = -1,5; \quad b_3 = 10,7; \quad b_4 = -15,7; \quad b_{23} = -3,6; \quad b_{34} = -1,7.$$

Після відсіювання не значимих коефіцієнтів отримано таку математичну модель:

$$y = 45,5 + 4X_1 - 1,5X_2 + 10,7X_3 - 15,7X_4 - 0,36X_2X_3 - 1,7X_3X_4 \quad (3.5)$$

де X_1 – вміст деревного борошна;

X_2 – вміст парафіну;

X_3 – температура термічної обробки;

X_4 – тривалість термічної обробки.

Гіпотезу адекватності рівняння (3.5) перевірено за критерієм Фішера. Розрахунок дисперсії адекватності моделі (S_{ad}) здійснювали за формулою

$$S_{ad}^2 = \frac{n \sum_{\gamma=1}^N (\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2}{z}, \quad (3.6)$$

де \hat{y}_γ – значення параметра оптимізації;

z – число степеней вільності.

Результати розрахунків представлені у табл. 3.6.

Табл. 3.6. Розрахунок дисперсії адекватності

№	\bar{y}_γ	\hat{y}_γ	$\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma$	$(\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2$
1	36,95	37,6	-0,65	0,4225
2	22,65	29,6	-6,95	48,3025
3	50,8	47,8	3	9
4	43,85	39,8	4,05	16,4025
5	28,45	26,6	1,85	3,4225
6	20,8	18,6	2,2	4,84
7	18,85	22,4	-3,55	12,6025
8	13,7	14,4	-0,7	0,49
9	74,15	72,8	1,35	1,8225
10	70,7	64,8	5,9	34,81
11	77,9	83	-5,1	26,01
12	72,85	75	-2,15	4,6225
13	54,15	55	-0,85	0,7225
14	44,05	47	-2,95	8,7025
15	54,85	50,8	4,05	16,4025
16	42,9	42,8	0,1	0,01
$\sum_{\gamma=1}^N (\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2 = 188,6$				

Дисперсію відтворюваності визначали за формулою:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N S_{\gamma}^2, \quad (3.7)$$

де S_{γ}^2 – міжрядна дисперсія;

N – кількість дослідів.

При цьому визначене значення S_y^2 становить 4,07.

Розрахункове значення критерію Фішера визначено:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}, \quad (3.8)$$

і становить $F_p=4,7$. Розрахункове значення не перевищує табличне ($F_T=4,8$), тому вважаємо рівняння (3.5) адекватним і використовуємо для знаходження максимального значення параметра.

Результати поверхні відклику представлені у таблиці 3.7.

При цьому, використовуючи математичну модель для розрахунку співвідношення компонентів системи, встановлено, що мінімальне значення параметра оптимізації отримано в реалізованому досліді №21. Оскільки в подальшому спуск призводить до зниження міцності на стиснення, отриманий результат ($\sigma_{ст}=75,4$ МПа) вважали таким, що відповідає оптимальним умовам.

За оптимального вмісту деревного борошна (115 мас.ч.) та парафіну (3,75 мас.ч.), а також режиму термічної обробки (температура 140 °С та витримка 75 хв) біокомпозитні матеріали отримують найвищу міцність на стиснення (75,4 МПа) (рис. 3.20)

Таблиця 3.7. Розрахунки крутого сходження по поверхні відклику

	Кодовані значення факторів				Значення параметра, I_g
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₂)	(X ₂)	
Основний рівень	100	4	120	90	
b_γ	4	-1,49	10,8	-15,9	
I_γ	20	1	10	5	
$b_\gamma \times I_\gamma$	80	-1,49	108	-79,5	
Δ_γ	-3,02	0,0562	-4,075	3	
Округлення	3	-0,05	4	-3	
Реалізований дослід №17	103	3,95	124	87	60,409
– // – № 18	106	3,9	128	84	62,4
– // – №19	109	3,85	132	81	66,7
– // – №20	112	3,8	136	78	71,5
– // – №21	115	3,75	140	75	75,4
Умовний дослід №22	118	3,7	144	72	72,2
– // – №23	121	3,65	148	69	70,3
– // – №24	124	3,6	152	66	65,3
– // – №25	127	3,55	156	63	56,8

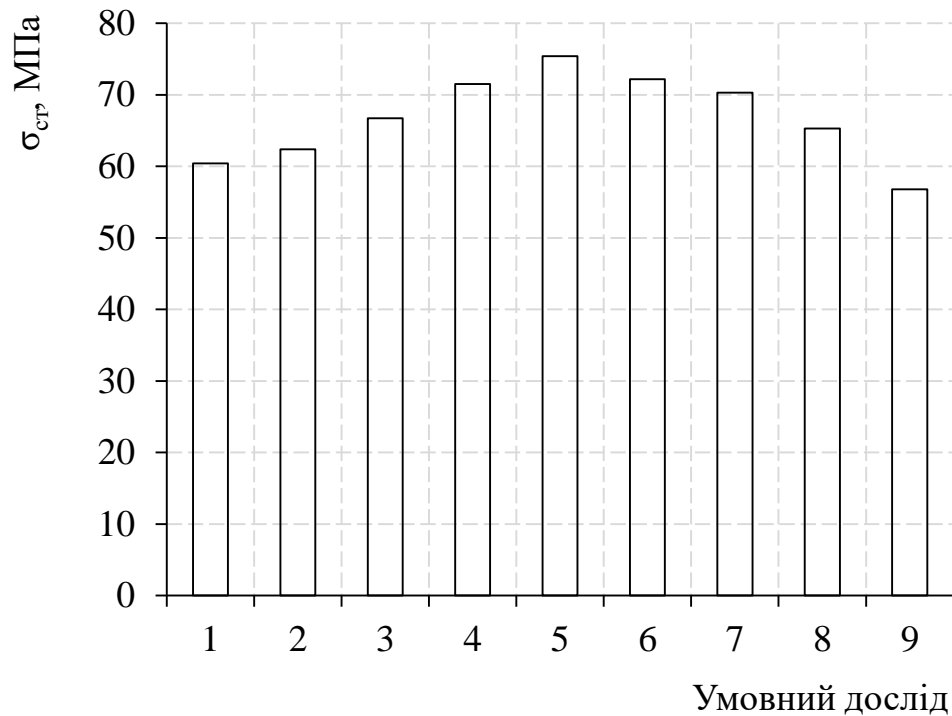


Рис. 3.20. Розподіл значень міцності на стиснення за результатами крутого сходження за градієнтом

3.4. Висновки

Видалення вологи з композиції в кількості 10 % під час проведення термічної обробки забезпечує зростання на 50-55 % межі міцності при стисненні біокомпозитних матеріалів порівняно з біокомпозитами, які мають у складі надлишкової вологу. Це пов'язано з формуванням структури біополімерної матриці, яка має вищу когезійну міцність у випадку утворення максимальної кількості фізичних зв'язків між макромолекулами глютину.

Введення оліфи Оксоль в кількості 2-4 мас. ч. до складу композиції призводить до підвищення межі міцності біокомпозитних матеріалів на 12-15 % порівняно з немодифікованим матеріалом. Молекули оліфи на етапі пресування композиції виконують функцію мастильної добавки, яка знижує коефіцієнт тертя між частинками деревного борошна та забезпечує формування щільної структури біокомпозитного матеріалу за рахунок компактного розташування частинок в глютиновій матриці.

Руйнування біокомпозитних зразків, які мають знижену кількість вологи

в композиції та оптимальний вміст оліфи (2-4 мас. ч.), відбувається в результаті утворення та поширення тріщини під кутом 45° до лінії дії стискаючого навантаження. Такий характер руйнування пояснюється відсутністю пластичної деформації, оскільки відбувається формування жорсткого каркасу біополімерної матриці за рахунок видалення розчинника з оліфи під час нагрівання композиції в прес-формі. Це додатково підвищує когезійну міцність глютинової матриці за рахунок утворення фізичних зв'язків між компонентами біокомпозитного матеріалу.

Біокомпозитні матеріали, що містять наповнювачі рослинного походження, мають високу здатність поглинати вологу. Використання гідрофобних добавок дозволяє підвищити гідрофільність біокомпозитних виробів, однак в більшості випадків відбувається погіршення механічних характеристик. Введення оптимальної кількості розчину парафіну (4 мас. ч. на 100 мас. ч. глютинової матриці) дозволило отримати біокомпозитний матеріал з високими значеннями межі міцності на стиснення ($62-65$ МПа). Модифікуюча добавка виконує мастильну функцію під час стиснення композиції, яка складається з дрібнодисперсних частинок деревного борошна, покритих тонким шаром біополімерної матриці. Проведення попередньої теплової обробки композиції забезпечує втрату вологи на 10 % за масою, що додатково ускладнює переміщення частинок в процесі пресування. Тому використання парафіну дозволяє отримати вищу щільність біокомпозитного матеріалу, що покращує опір матеріалу статичним навантаженням. Добавка парафіну забезпечує формування рівноважної структури біополімерної матриці в результаті релаксації залишкових напружень, які виникають під час пресування та обробки в тепловому полі композиції в процесі формування біокомпозитних виробів.

Біокомпозитні матеріали з оптимальним вмістом модифікуючої добавки руйнуються без видимих слідів пластичної деформації з утворенням магістральної тріщини, яка розташована під кутом $57-62^\circ$ до торцевої поверхні циліндричного зразка. Це вказує на стійкість матеріалу до дії дотичних

напружень, які викликають пластичну деформацію. Відповідно матеріал здатний витримувати вищі навантаження стиснення порівняно з біокомпозитами іншого складу.

Нанесення на поверхню біокомпозитних зразків розчину парафіну забезпечує формування захисного шару. У такому випадку найменше значення гігроскопічної вологості (0,39 %) мають біокомпозитні матеріали, композиції яких піддавали обробці в тепловому полі для видалення вологи в кількості 10 %. Підвищення гідрофобності біокомпозитів пов'язано з адсорбцією молекул парафіну на поверхні частинок деревного борошна, які мають мінімальну кількість вологи. Наявність надлишкової вологи в складі композиції або використання інших гідрофобних добавок не забезпечує ефективного підвищення гідрофобності біокомпозитних матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Стійкість модифікованих біокомпозитних матеріалів до водопоглинання

Біокомпозитні матеріали, які містять натуральні наповнювачі (волокна коноплі, сизалю, волокна на основі морських і сільськогосподарських відходів) [176, 177], мають високу схильність до водопоглинання. З одного боку це забезпечує високу біодеградабельність [178] біокомпозитних матеріалів в процесі утилізації виробів, з іншого – призводить до швидкого руйнування цих виробів під час експлуатації. Тому застосування модифікуючої добавки (парафін) обумовлено необхідністю забезпечити покращення механічних властивостей біокомпозитних матеріалів, а також підвищення гідрофобності виробів, що містять компоненти природного походження. В результаті експериментальних досліджень встановлено, що здатність поглинати вологу біокомпозитних матеріалів з оптимальним вмістом парафіну (4 мас. ч.) змінюється залежно від проведення додаткової термічної обробки біокомпозитних матеріалів. Така обробка являє собою витримку біокомпозитів у тепловому полі за температури 50-55 °C протягом 2,0-2,5 год, що забезпечує видалення залишків вологи з поверхневих шарів біокомпозитних зразків [179]. Найвищу гігроскопічну вологість (18,5 %) зафіксовано для біокомпозитних зразків, які не мають гідрофобного покриття і не піддавалися додатковій термічній обробці (рис. 4.1). У випадку проведення попередньої термічної обробки композиції, яку обробляли в тепловому полі до втрати вологи 10 %, гігроскопічна вологість становить 14,7 %. За умови проведення додаткової термічної обробки біокомпозитних зразків гігроскопічна вологість складає 11,1-11,7 %. Це менше на 37-40 %

порівняно з біокомпозитними зразками, які не обробляли додатково в тепловому полі. Очевидно, що проведення додаткової термічної обробки забезпечує формування щільнішої структури біополімерної матриці. При цьому молекулам води складніше проникнути всередину глобул амінокислот глютинової матриці.

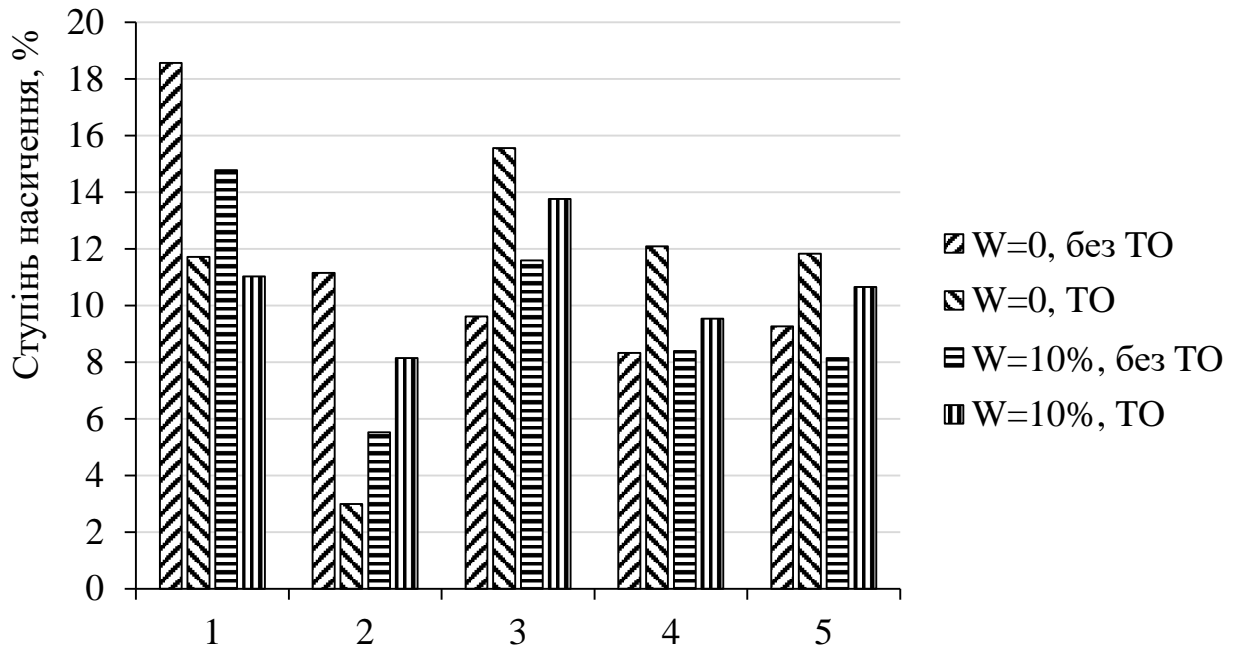


Рис. 4.1. Гігроскопічна вологість біокомпозитних зразків з нанесеним гідрофобним покриттям: 1 – без покриття; 2 – парафіну; 3 – віск; 4 – оліфа Оксоль; 5 – олія соняшникова

Нанесення гідрофобного парафінового покриття на зовнішню поверхню біокомпозитних зразків дозволило отримати гігроскопічну вологість 11,13 % у випадку використання композицій, які не обробляли в тепловому полі. Такі біокомпозитні матеріали містять надлишкову вологу, яка перешкоджає адсорбції молекул парафіну. В результаті втрачається можливість сформувати якісне суцільне покриття, а тому молекули води здатні проникати всередину біокомпозитного матеріалу. Якщо провести додаткову термічну обробку біокомпозитних зразків, гігроскопічна вологість є мінімальною (3,0 %). Це пов'язано з видаленням молекул води з поверхневого шару біокомпозитних зразків та утворенням суцільного захисного покриття. У випадку нанесення захисного парафінового покриття на поверхні зразків, композиції яких

обробляли в тепловому полі до втрати 10 % вологи, гігроскопічна вологість складає 5,5 % і є дещо вищою порівняно з біокомпозитами, які додатково обробляли в тепловому полі. Однак ці значення є нижчими на 52-55 % порівняно з біокомпозитними матеріалами, які не обробляли додатково в тепловому полі. Формування парафінового покриття забезпечує найвищий ступінь гідрофобного захисту поверхні біокомпозитних матеріалів через додаткове насичення поверхні молекулами парафіну, частина якого знаходиться всередині матеріалу у вигляді модифікуючої добавки.

Нанесення гідрофобного покриття за допомогою розплавленого воску не забезпечує якісного захисту біокомпозитного матеріалу від впливу вологи. Гігроскопічна вологість для біокомпозитів, які додатково не обробляли в тепловому полі, становить 9,6-15,5 %. Це менше на 3,0-3,15 % порівняно з аналогічними зразками, що не містять захисного покриття. Біокомпозитні зразки менше поглинають вологу (11,6-13,7 %) у випадку проведення додаткової термічної обробки. Однак цей показник є вищим на 20-22 % порівняно з гігроскопічною вологістю біокомпозитів, які не мають захисного гідрофобного покриття. Це можна пояснити здатністю воску гідролізувати у вологому середовищі з утворенням продуктів, які здатні пропускати молекули води.

Кращу стійкість до поглинання вологи мають біокомпозитні матеріали, які покриті оліфою. Їх гігроскопічна вологість складає 8,3-12,2 %, що на 15-22 % менше порівняно з біокомпозитами, що мали воскові покриття. Аналогічна ситуація прослідковується у випадку використання соняшникової олії для формування гідрофобного покриття. В даному випадку нанесення покриття оліфи забезпечує кращу гідрофобність порівняно з олійним покриттям. Це пояснюється здатністю оліфи утворювати на поверхні матеріалу плівку, яка забезпечує кращий захист від вологи. Порівняно з оліфою олійні покриття не завжди утворюють такий захисний бар'єр, тому молекули води легше проникають крізь олійне покриття.

Наступна серія експериментальних досліджень стосується визначення

стійкості до водопоглинання біокомпозитних матеріалів, які містять гідрофобну добавку. Біокомпозитні матеріали, які містять оліфу, найкраще поглинають вологу у випадку нанесення захисного покриття з оліфи (рис. 4.2). Це пов'язано з тим, що до складу оліфи Оксоль входить розчинник, який за підвищеної температури термічної обробки 140 °С починає інтенсивно видалятися з об'єму біокомпозитного зразка, що призводить до появи мікроскопічних тріщин. В такі тріщини проникають молекули води, що підвищує гігроскопічну вологість матеріалу. Нанесене зовні покриття з оліфи має малу товщину, що не дозволяє забезпечити ефективний захист від вологи.

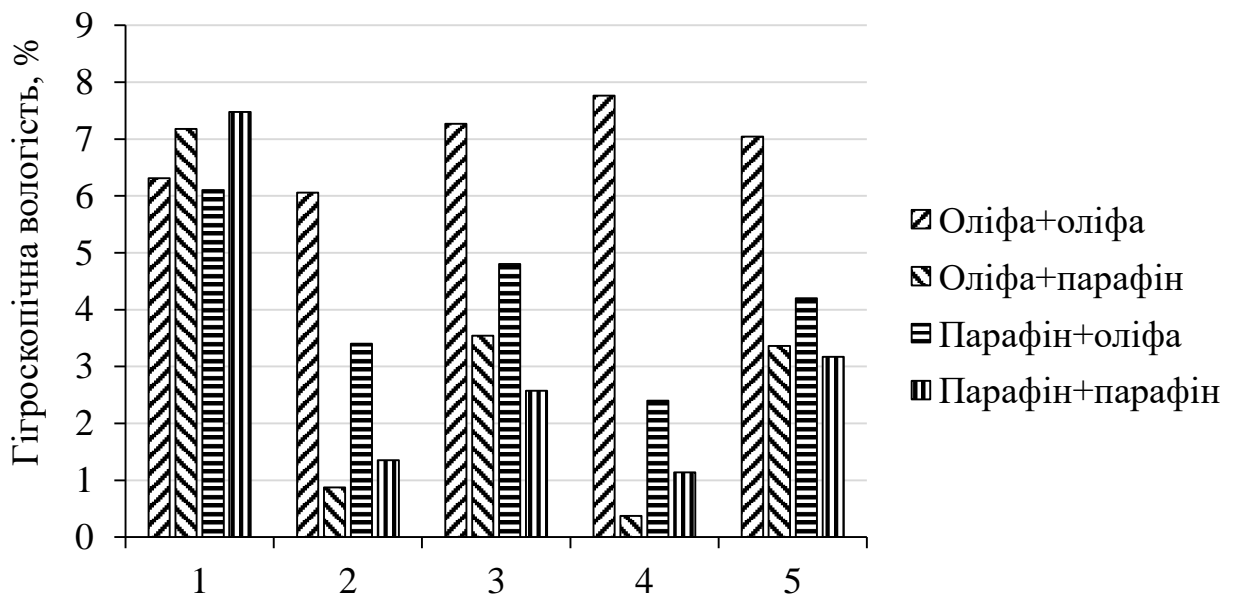


Рис. 4.2. Залежність гігроскопічної вологості біокомпозитних матеріалів (глютин + деревне борошно + гідрофобна добавка) від способу формування захисного покриття:

- 1 – без покриття;
- 2 – тонке покриття;
- 3 – тонке покриття з термічною обробкою (60 °С);
- 4 – зразок занурений в модифікуючу речовину;
- 5 – зразок занурений в модифікуючу речовину + термічна обробка (60 °С)

Біокомпозитні матеріали, які містять гідрофобну добавку, без нанесеного захисного покриття мають високі показники водопоглинання

(6,7-7,4 %), що вказує на малу ефективність використання гідрофобних добавок без покриття. Ефективність зростає у випадку використання парафінового покриття, яке формує на поверхні біокомпозитного матеріалу захисний шар значно більшої товщини порівняно з покриттям на основі оліфи. Водопоглинання біокомпозитів з таким покриттям не перевищує 3,4 %, що вказує на підвищення стійкості біокомпозитних матеріалів, модифікованих оліфою або парафіном до насичення вологою.

Необхідно зауважити, що вищу стійкість до водопоглинання мають біокомпозитні матеріали з нанесеним гідрофобним покриттям у випадку формування такого покриття за кімнатної температури. Проведення термічної обробки після нанесення покриття призводить до зміни структури модифікуючої добавки, яка знаходиться всередині біокомпозитного матеріалу (розплавлення парафіну або видалення розчинника з оліфи). Це в свою чергу спричиняє появу мікродфектів у вигляді розшарувань, тріщин та пор, що підвищує схильність матеріалу інтенсивно поглинати воду. Найнижче значення гігроскопічної вологості зафіксовано для біокомпозитів, які містять оліфу та покриті парафіном з формуванням покриття методом занурення у розплавлений парафін.

4.2. Міцність біокомпозитних зразків в умовах підвищеної, пониженої та циклічної зміни температур

Визначено, що найнижчі значення міцності на стискання (20 МПа) мають біокомпозитні матеріали, які піддаються впливу температури 70 °С протягом 96 год. Це пояснюється наявністю високих залишкових напружень в матеріалі (рис. 4.3). За температури 50 °С границя міцності на стиснення зменшується повільно на 20-30 %. У випадку підвищення температури дана характеристика різко знижується.

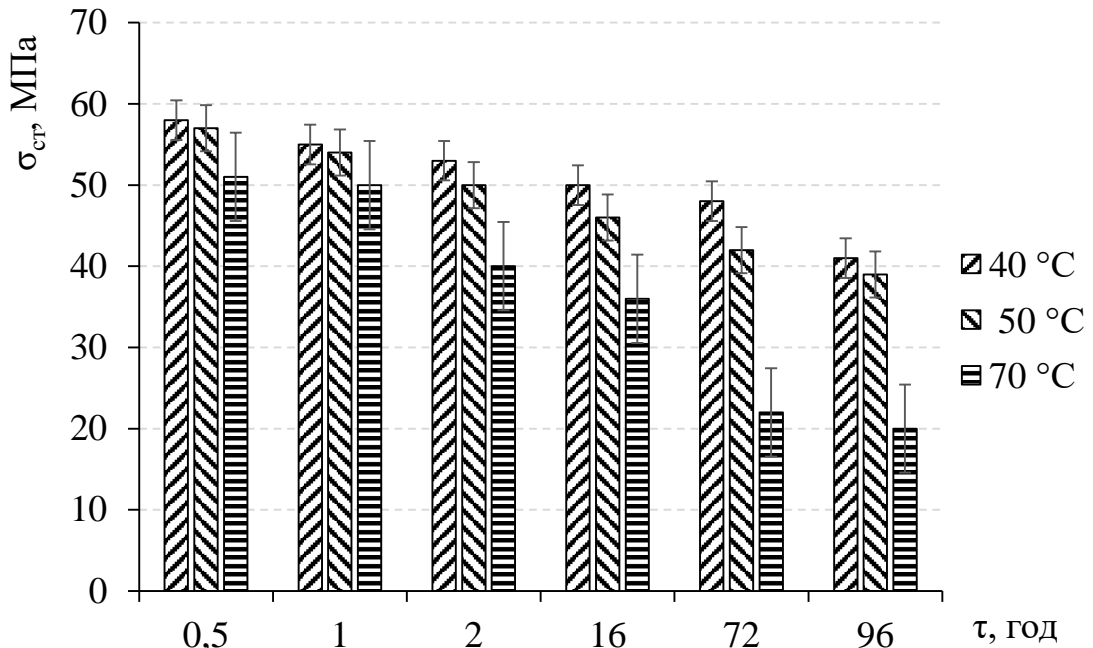


Рис. 4.3. Залежність міцності на стиснення біокомпозитів від температури нагрівання та тривалості витримки в тепловому полі

Визначено, що максимальні значення міцності на стиснення (57,1 МПа) мають біокомпозитні матеріали, що нагріваються до мінімальної температури 40 °С та за тривалості витримки 0,5 год.

За температури 40 °С межа міцності на стиснення становить 60-70 % порівняно з міцністю за кімнатної температури. Механічні характеристики біокомпозитів залежать від тривалості випробування. За певних температур зразок може бути зруйнований за нижчого ступеня напруженого стану, який виникає за кімнатної температури. При цьому необхідно враховувати умову, що структурні елементи біокомпозитів будуть сприймати напруження досить тривалий період.

Межа міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів за високих температур визначається не величиною звичайної межі міцності, яка встановлюється в результаті короточасних випробувань, а величиною межі тривалої міцності.

Вплив температури на зміну властивостей матеріалів можна виміряти природою цих змін, що визначається в основному впливом температури на

пружність макромолекул. Додаткові проблеми виникають у випадку високих значень температури, яка спричиняє деструкцію матеріалу. Важливими реакціями, що відбуваються під час деструкції, є руйнування і структурування. Дані реакції мають протилежний вплив на властивості полімеру. Під час старіння на повітрі в результаті деструкції відбувається розм'якшення матеріалу, а у випадку структурування відбувається утворення крихкого матеріалу.

У випадку тривалої витримки полімеру в умовах постійної температури або зростаючої температури його міцність може спочатку знизитися через руйнування ланцюгів, а потім знову збільшитися в результаті процесу структурування. За високої температури відбувається знову зниження міцності в результаті повного руйнування біополімерної матриці. Тривалий високотемпературний піроліз може призвести до карбонізації, яка в більшості випадків спричиняє підвищення зниження електричної міцності і діелектричних втрат [180].

В результаті аналізу експериментальних даних визначено, що під час стиснення відбувається різке падіння даної характеристики за температур, які вищі за межу теплостійкості. Залежно від впливу фізичного поля (циклічна зміна температури, підвищена або понижена температура) і хімічної будови полімеру фізико-механічні характеристики можуть значно змінюватися. При цьому характеристики можуть підвищуватися або знижуватися.

Відомо, що вплив температури на полімери визначається, в першу чергу поведінкою матриці. В області склоподібного стану у випадку підвищення температури деформаційно-міцнісні характеристики полімерів повільно знижуються до межі теплостійкості. У випадку перевищення межі відбувається різке падіння характеристик. В окремих випадках в інтервалі температур 10-20 °C значення модуля пружності і руйнівного напруження зменшується у 100 раз. Наявність дрібнодисперсних наповнювачів забезпечує вищу стабільність та стійкість системи до підвищених температур. У випадку використання високонаповнених систем перехід полімеру з склоподібного

стану у високоеластичний стан відбувається ще повільніше [181].

Межа міцності біокомпозитів за температури випробування 0 °С складає 63-65 МПа. При цьому тривалість витримки мало впливає на дану характеристику (рис. 4.4). Охолодження до температури -5 °С впливає на зростання межі міцності на стиснення на 5-13 %. Це пов'язано зі зміною параметрів структурних елементів біополімерної матриці в результаті зменшення рухливості сегментів макромолекул амінокислот під час охолодження біокомпозитного матеріалу.

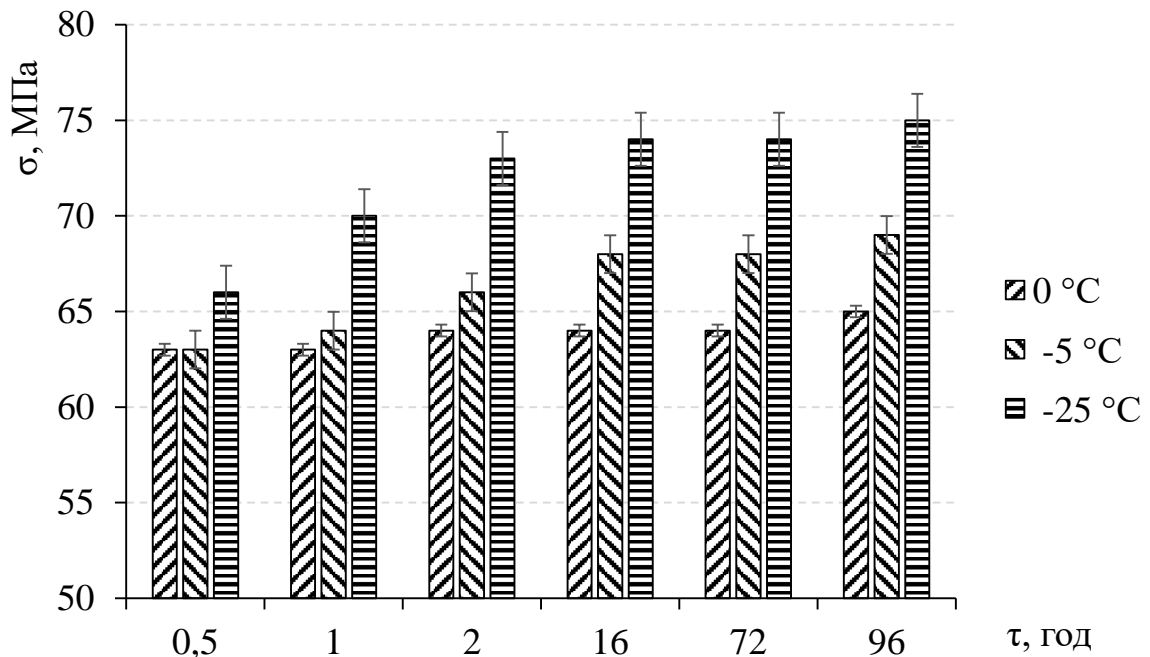


Рис. 4.4. Залежність границі міцності на стиснення біокомпозитів від температури охолодження та тривалості витримки в умовах понижених температур

У випадку підвищення тривалості витримки біокомпозитних матеріалів до 96 год відбувається підвищення стійкості матеріалу до статичних навантажень за пониженої температури -25 °С. Це обумовлено появою кристалічних включень води у чарунках сітки глютинового біополімеру, а також підвищенням жорсткості біополімерної матриці.

Визначено, що процес руйнування біокомпозитних матеріалів відбувається нерівномірно. Це пов'язано із специфікою формування структури

глютинової матриці, а також залежить від хімічного складу та температури середовища, в якому знаходяться біокомпозитні зразки. Біокомпозитні матеріали мають високу швидкість руйнування, якщо занурені у гарячу воду за температури 70-80 °С. В такому випадку тривалість деградації становить 17-20 хв. Це пов'язано з розчиненням глютинової матриці, в результаті чого макромолекули біополімеру та частинки наповнювача розподіляються у воді. Встановлено, що біокомпозитні матеріали, які повністю поміщені у гарячу воду деградують швидше порівняно із іншими середовищами. Руйнування біокомпозитних матеріалів у середовищі 10 %-го розчину HCl повністю відбувається через 42 хв. Під дією хімічних агентів відбувається руйнування структури макромолекул з утворенням в окремих випадках мономерів. В результаті відбувається процес деструкції глютинової матриці, що призводить до відділення частинок органічного наповнювача та розшарування матеріалу [182].

Деструкція біокомпозитних матеріалів у середовищі холодної води становить 120 хв. Визначено, що біокомпозитні матеріали, які частково поміщені у холодну воду руйнуються повільніше порівняно із матеріалами, які повністю занурені у холодну воду. Це пов'язано з тим, що глютинова матриця повільно поглинає вологу через високий ступінь ущільнення компонентів біокомпозитного матеріалу, оскільки формування біокомпозитів відбувається за питомого навантаження 20 МПа та температури термічної обробки 140 °С. Часткове руйнування біокомпозитних матеріалів, що поміщені у 10 %-й розчин NaCl, відбувається протягом 650-700 хв. Експериментально встановлено, що біокомпозитні зразки, які повністю поміщені у 10 %-й розчин NaCl майже не руйнуються порівняно із матеріалами, які поміщені у холодну або гарячу воду. Механізм руйнування біокомпозитних матеріалів визначається ступенем абсорбції води, що призводить до розчинення глютинової матриці. У випадку використання розчину хлориду натрію інтенсивність поглинання знижуються через вибіркочову сорбцію молекул води, аніонів хлору та катіонів натрію.

Введення гідрофобних добавок до складу біокомпозитних матеріалів забезпечує підвищення стійкості до водопоглинання, однак значне підвищення міцності відбувається у випадку формування захисного гідрофобного покриття (оліфа) з використанням додаткової термічної обробки (рис. 4.5).

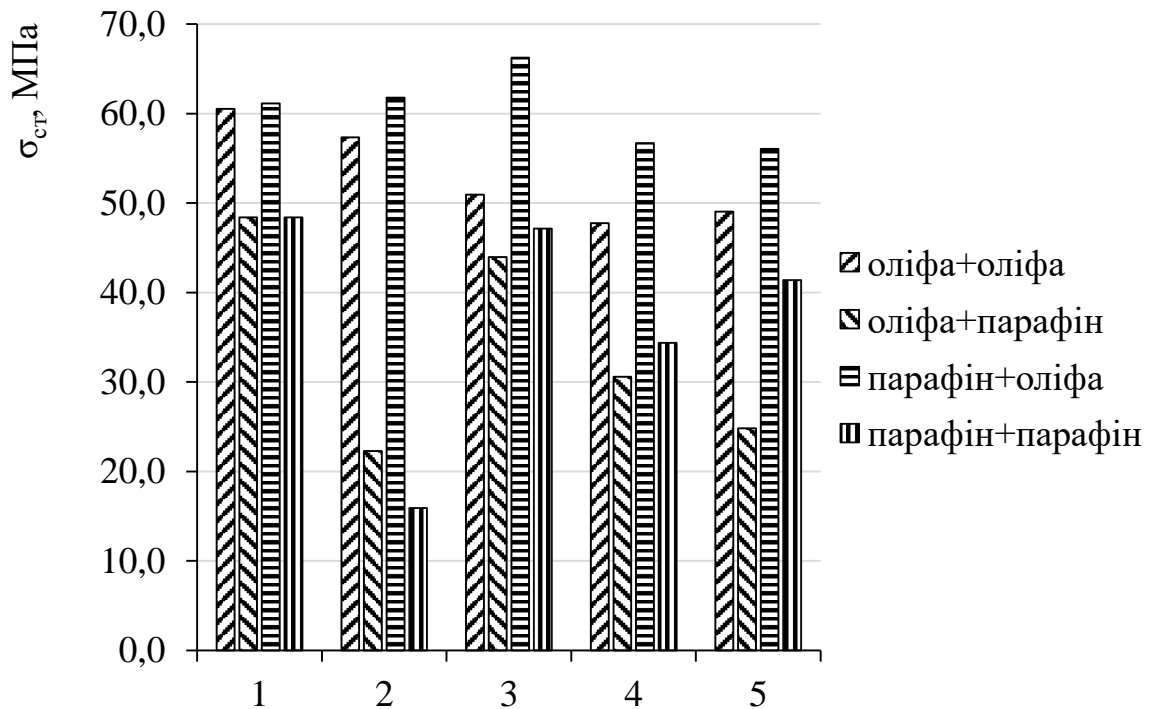


Рис. 4.5. Залежність межі міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів з вмістом деревного борошна за кімнатної температури від способу формування захисного покриття:

- 1 – без покриття;
- 2 – тонке покриття;
- 3 – тонке покриття з термічною обробкою (60 °C);
- 4 – зразок занурений в модифікуючу речовину;
- 5 – зразок занурений в модифікуючу речовину + термічна обробка (60 °C)

Найвищу міцність на стиснення 66,2 МПа мають біокомпозити, що містять парафін та покриті оліфою, що пов'язано з формуванням тонкої та міцної плівки за рахунок видалення розчинника. Найнижчі значення мають біокомпозити з вмістом оліфи, оскільки розчинник, який входить до складу

оліфи, випаровується і утворює пори.

Найменше значення міцності на стиснення (15,9 МПа) мають біокомпозитні матеріали, модифіковані парафіном з нанесеним зовні тонким парафіновим покриттям. Під час формування парафінового покриття зразки занурювали у розплав парафіну, що призводить до насичення поверхневого шару молекулами парафіну, який підвищує пластичність і знижує опір до дії статичних навантажень. Нанесення покриття оліфи забезпечує утворення на поверхні зразків нерозчинної плівки в результаті випаровування розчинника. Зовнішня жорстка плівка виконує армувальну функцію, що дозволяє підвищити міцність на стиснення біокомпозитних матеріалів.

Проведення термічної обробки після нанесення захисного покриття забезпечує підвищення міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів, які містять як модифікуючу добавку парафін та покриті зовні оліфою. Термічна обробка сприяє швидкому видаленню розчинника та формуванню жорсткого каркасу плівки.

За відсутності термічної обробки біокомпозитні матеріали, які модифіковані гідрофобними добавками (парафін, оліфа) та містять покриття з парафіну мають найнижчі значення межі міцності на стиснення (15,9 МПа та 22,3 МПа відповідно). Це пов'язано з високою в'язкістю парафіну за кімнатної температури, що ускладнює проникнення молекул парафіну всередину біокомпозитного матеріалу. У випадку занурення біокомпозитних зразків у розплав парафіну міцність на стиснення підвищується 47,3 МПа, оскільки в розплавленому стані молекули парафіну легше проникають всередину біокомпозитів.

У випадку визначення межі міцності на стиснення за температури $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ найвищі значення отримано для біокомпозитів, що містять оліфу та покриті оліфою (рис. 4.6). Це пов'язано з підвищенням жорсткості ланцюгів модифікатора. Найнижчі значення мають біокомпозити, що містять парафін та покриті парафіном, оскільки за низьких температур жорсткість парафіну не підвищується. В загальному випадку підвищену міцність на стиснення мають

біокомпозитні матеріали з вмістом гідрофобних добавок без формування захисного покриття або за умови формування покриття з використанням додаткової термічної обробки. Це забезпечує рівномірність нанесення покриття рівномірним шаром.

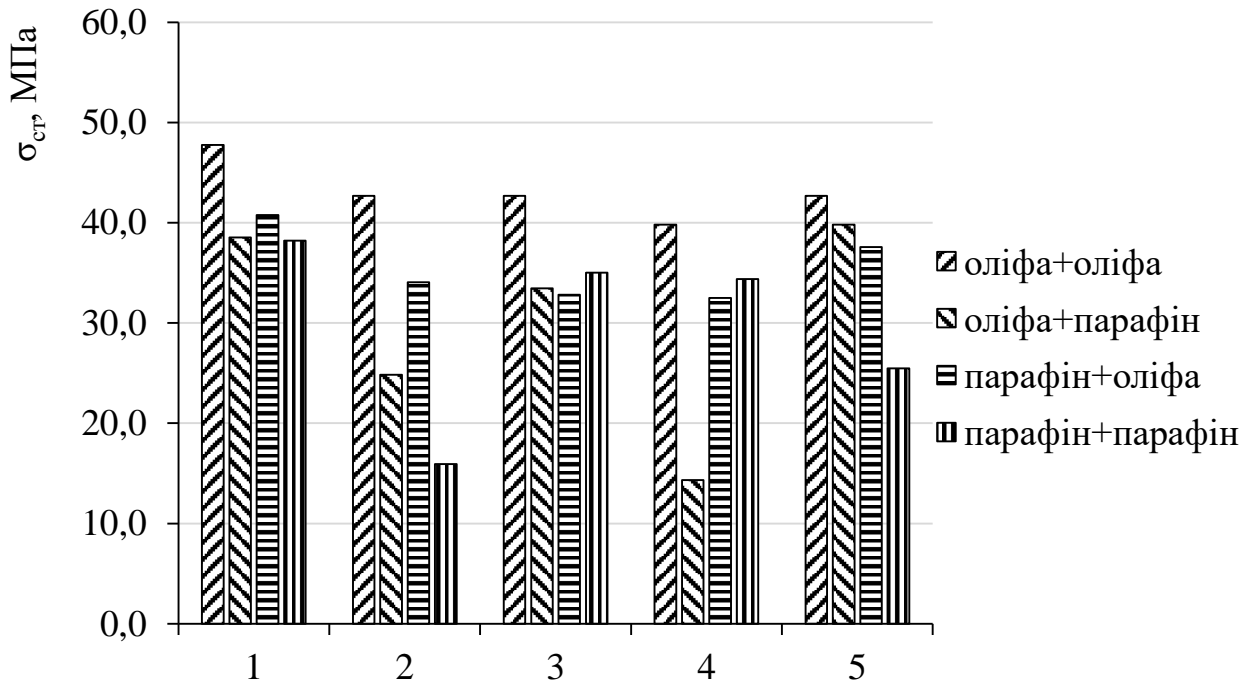


Рис. 4.6. Залежність межі міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів з вмістом деревного борошна за температури $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ від способу формування захисного покриття:

- 1 – без покриття;
- 2 – тонке покриття;
- 3 – тонке покриття з термічною обробкою ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 4 – зразок занурений в модифікуючу речовину;
- 5 – зразок занурений в модифікуючу речовину + термічна обробка ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Межа міцності на стиснення біокомпозитних зразків після циклічної зміни температури знижується порівняно з міцністю біокомпозитів у вихідному стані. Найвищу стійкість до статичного навантаження (25,2 МПа та 30,3 МПа) мають біокомпозитні матеріали, які модифіковані оліфою та містять покриття з оліфи (рис. 4.7). Оліфа утворює стабільну плівку на поверхні

біокомпозитних зразків, яка під час нагрівання та охолодження зберігає цілісність та здатна деформуватися без руйнування. Формування парафінового покриття призводить до зниження міцності на стиснення, оскільки товщина парафінового покриття є вищою за товщину покриття на основі оліфи. В покритті більшої товщини під час зміни температури виникають напруження, які викликають появу мікродфектів на поверхні біокомпозитного матеріалу.

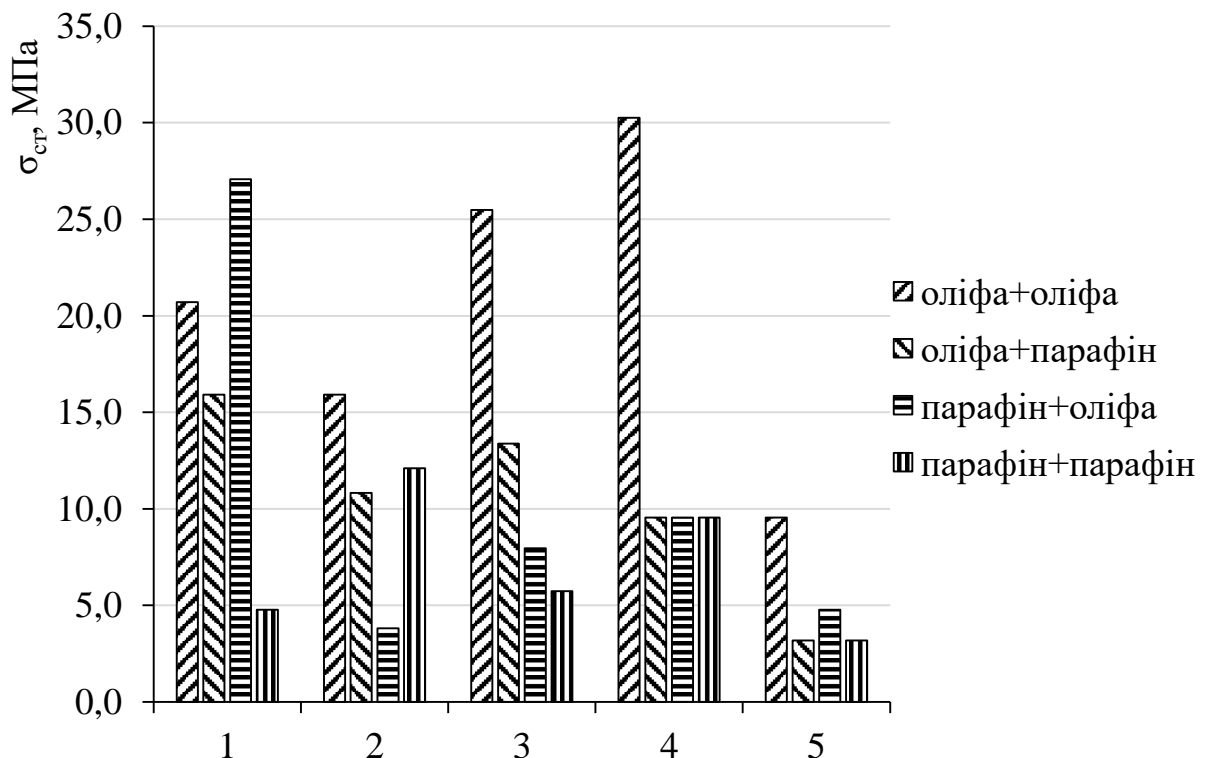


Рис. 4.7. Залежність межі міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів з вмістом деревного борошна за циклічної зміни температури від способу формування захисного покриття:

- 1 – без покриття;
- 2 – тонке покриття;
- 3 – тонке покриття з термічною обробкою (60 °С);
- 4 – зразок занурений в модифікуючу речовину;
- 5 – зразок занурений в модифікуючу речовину + термічна обробка (60 °С)

4.3. Технологія формування біокомпозитних виробів

В роботі розроблено технологію формування біокомпозитних виробів, що являє собою одноразовий горщик для розсади. До складу технологічного процесу формування біокомпозитних виробів входять наступні операції: заготівельна, змішувальна, таблетування, пресування, сушіння, шліфування, формувальна, контрольна та пакувальна.

Заготівельна операція призначена для підготовки сировини до формування біокомпозитних виробів. Композиція являє собою суміш наповнювачів в оптимальній кількості, які включають частинки стебел дикорослих трав та деревне борошно дрібної фракції. Деревне борошно виступає основним наповнювачем, яке забезпечує технологічні властивості та компактне розташування частинок в біополімерній матриці. Введення частинок стебел дикорослих трав обумовлено необхідністю підвищити стійкість виробу після видалення з прес-форми та міцність після процесу структурування. Порошок деревного борошна отримують в результаті подрібнення крупних частинок або тирси у млині молоткового типу з встановленням сітки, що забезпечує утворення частинок заданого розміру. Висока частота обертання (25000 об/хв) забезпечує інтенсивне руйнування частинок механічним способом, що дозволяє отримати частинки сферичної форми. Подрібнення стебел дикорослих трав відбувається з використанням подрібнювача ножового типу з наступним відокремленням частинок необхідного розміру. На наступному етапі відбувається відокремлення дрібних частинок для забезпечення однорідності суміші. В результаті отримуємо суміш подрібнених стебел дикорослих трав з довжиною частинок 2-4 мм. Перед дозуванням наповнювачі піддають сушінню для видалення надлишку вологи за температури 100 °С протягом 2 год. Дозування проводять ваговим методом згідно співвідношення компонентів в композиції.

Розчин глютину отримують в результаті розчинення гранул кісткового клею у воді за температури 50-60 °С протягом 2-3 год. Компоненти поміщають

у герметичну посудину з метою уникнення втрати води під час нагрівання розчину, що вплине на зміну концентрації. Для досягнення високої однорідності розчин періодично перемішують. За готовності розчину проводять дозування, враховуючи здатність розчину втрачати рідкотекучість в умовах кімнатної температури.

Після дозування компонентів проводять їх змішування механічним способом за допомогою змішувача ножового типу (рис. 4.8), який забезпечує обертання ножів з швидкістю 25 000 об/хв. Тривалість процесу становить 50 с з використанням пауз для уникнення інтенсивного нагрівання суміші. Це забезпечує рівномірний розподіл частинок наповнювача та в'язучого, що необхідно для уникнення появи дефектів структури.



Рис. 4.8. Загальний вигляд камери змішувача ножового типу

Отриману композицію поміщають в сушильну камеру для видалення вологи з композиції в кількості 10 %, що фіксується орієнтовною тривалістю обробки (30 хв за температури 70-75 °С) і контролюється ваговим способом. Після охолодження суміш піддають змішуванню з метою забезпечення сипучості і просіюванню для видалення дрібнодисперсних частинок.

На даному етапі вводять гідрофобну добавку (парафін), яка виконує додатково технологічну функцію. В даному випадку частинки наповнювача

агретуються, що дозволяє провести операцію таблетування. Крім того парафін знижує опір переміщенню частинок під час пресування композиції. Таблетування проводять з використанням прес-форми конічної форми за питомого навантаження 2-3 МПа. Це дозволяє отримати заготовку необхідної форми та розмірів (рис. 4.9) для зручного завантаження в порожнину прес-форми, яка призначена для виготовлення виробу.



Рис. 4.9. Загальний вигляд біокомпозитної таблетки

Таблетку розташовують в порожнині нижньої частини прес-форми (матриця) (рис. 4.10, б) та піддають стисненню в результаті опускання верхньої частини прес-форми (пуансона) (рис. 4.10, а) до моменту контакту частин прес-форми між собою.

Прес-форма закріплена за допомогою болтів до верхньої та нижньої плити гідравлічного преса, який забезпечує зусилля пресування 400 кН. Швидкість переміщення верхньої плити з пуансоном повинна становити 5 мм/с для забезпечення ефективної продуктивності виготовлення виробів. Витримка композиції під навантаженням складає 3-5 с, після чого відбувається піднімання верхньої плити та видалення виробу за рахунок витиснення під дією виштовхувача, який розташований в нижній частині матриці прес-форми.

Наступна операція полягає у проведенні сушіння готового виробу в умовах кімнатної температури (20-22° С) протягом 48-72 год. Це забезпечує

видалення залишків вологи і підвищення жорсткості стінок виробу за рахунок переходу матеріалу з пластичного стану у твердий.

У випадку надлишкового вмісту композиції можливе утворення облою, який легко видаляється під час проведення наступної операції шліфування за допомогою шліфувального верстату стрічкового типу.



а



б

Рис. 4.10. Загальний вигляд прес-форми:

а – верхня частина (пуансон); б – нижня частина (матриця)

На зовнішню та внутрішню сторону виробу наноситься захисне покриття (оліфа Оксоль) шляхом занурення виробу у ванну з гідрофобною добавкою. Вироби розташовують в піддоні з виступами для стікання

надлишкової кількості оліфи. Контроль якості проводять візуально з метою виявлення дефектів (деформація, нерівномірність розподілу компонентів, тріщини, розшарування,) та за допомогою лінійних вимірювальних інструментів (штангенциркуль, лінійка).

Послідовність проведення операцій представлено у схемі (рис. 4.11).

У випадку відхилення від оптимального складу композиції або порушення технологічного режиму формування біокомпозитних виробів відбувається утворення браку, який являє собою спотворення форми, розшарування, різного роду тріщини, напливи, недопресовання.

За відсутності подрібнених стебел дикорослих трав відбувається деформація або руйнування стінок виробу через складність утримування частинок порошку деревного борошна між собою. Після видалення з порожнини матриці прес-форми можливе руйнування бічних стінок біокомпозитного виробу, в результаті чого залишається неушкодженою лише нижня частина, яка має найбільший ступінь ущільнення (рис. 4.12, а).

Введення до складу композиції парафіну забезпечує покращення міцності біокомпозитного виробу, в результаті чого висота стінок зростає, оскільки частинки деревного борошна здатні зв'язуватися та утримуватися між собою за рахунок поверхневого натягу (рис. 4.12, б).

Використання частинок стебел дикорослих трав підвищує здатність композиції до формування виробу, оскільки відбувається пресування виробу без спотворення форми та заданою товщиною стінок. Подрібнені стебла здатні зв'язувати між собою дрібнодисперсні частинки деревного борошна, однак можливе утворення тріщин (рис. 4.12, в) через низьку пластичність композиції у випадку нерівномірного змішування компонентів або надмірного видалення вологи під час попередньої термічної обробки композиції.

Підвищення пластичності композиції відбувається за рахунок дотримання режиму попередньої термічної обробки композиції (сушіння), достатньої тривалості змішування компонентів та фіксованого введення компонентів.

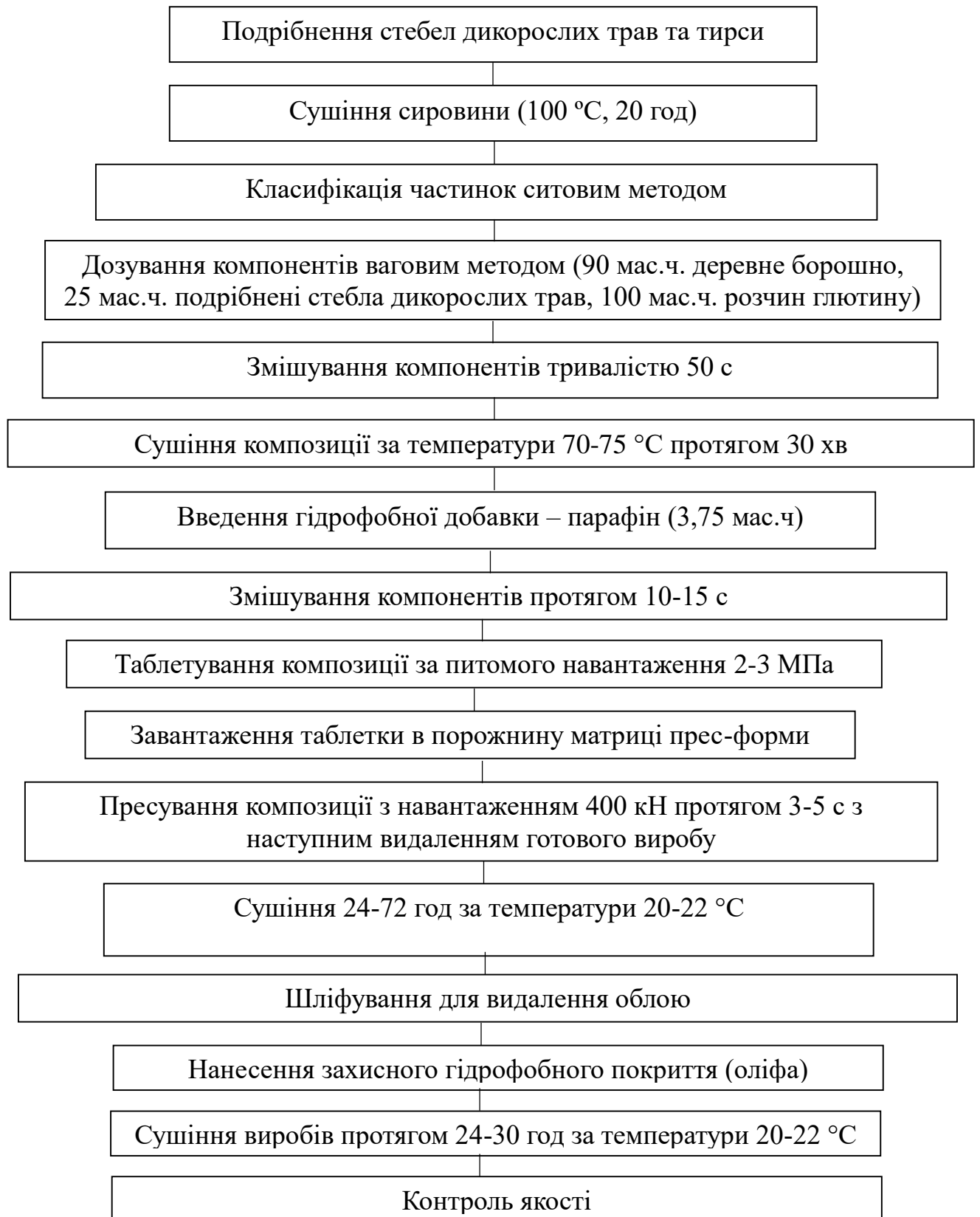


Рис. 4.11. Схема технологічного процесу формування біокомпозитних виробів

Підготовлену композицію необхідно зразу використовувати для виготовлення таблеток, оскільки відбувається втрата вологи, що призводить до зниження пластичності композиції та появи дефектів (рис. 4.12). Зберігати таблетки можливо протягом 2-3 годин за температури 20-25 °С у герметичні тарі.



а



б



в

Рис. 4.12. Загальний вигляд бракованих виробів з використанням:

а – композиції на основі порошку деревного борошна;

б – композиції на основі порошку деревного борошна та парафіну;

в – композиції на основі порошку деревного борошна, частинок стебел дикорослих трав та недостатнього вмісту парафіну

Формування бракованого виробу можливо у випадку недостатнього вмісту композиції в об'ємі таблетки. При цьому у верхній частині виробу присутні несформовані бокові стінки через недостатній вміст композиції, яка використовується для формування біокомпозитного виробу (рис. 4.13, а).

У випадку надлишкового вмісту композиції в об'ємі таблетки відбувається утворення облою, тобто надлишковий вміст видаляється з утворенням напливу на кромці у верхній частині виробу (рис. 4.13, б). Тому необхідно дотримуватися визначеного вмісту компонентів та контролювати об'єм таблетки. Враховуючи рекомендації допускається незначне перевищення вмісту композиції в об'ємі таблетки. При цьому облой, що утворюється можливо легко усунути з використанням наступної операції шліфування. За недостатнього вмісту композиції в таблетці утворюється невиправний дефект.



а



б

Рис. 4.13. Загальний вигляд біокомпозитного виробу:

а – недостатній вміст композиції; б – надлишковий вміст композиції

Формування біокомпозитного виробу з оптимальним вмістом компонентів та встановленим режимом пресування забезпечує одержання якісного кінцевого продукту з достатньою міцністю та задовільним декоративним виглядом (рис. 4.14).



а

б

Рис. 4.14. Загальний вигляд якісного виробу:

а – вигляд збоку; б – вигляд зверху

Готові вироби за необхідності маркують, запаковують у тару та направляють у складські приміщення для зберігання.

4.4. Висновки

Визначено, що межа міцності на стиснення глютинових біокомпозитних матеріалів, які наповнені деревним борошном, знижується у випадку підвищення температури зовнішнього середовища. Це пов'язано з низькою теплостійкістю біополімерної матриці, яка знаходиться в межах 60-70 °С. Ділянки макромолекул біополімерної матриці підвищують свою рухливість в результаті нагрівання, а також можливе руйнування зв'язків між неполярними групами ділянок макромолекул матриці, що зумовлює пластичну деформацію біокомпозиті. В такому випадку вироби на основі глютинових біокомпозитів доцільно використовувати в умовах понижених температур (до -25°С). Це забезпечує зростання межі міцності на стиснення на 65-75 % порівняно з міцністю біокомпозитів, що експлуатуються за температури 50-70 °С.

Розроблені біокомпозитні матеріали є досить стійкими до дії вологи та 10 %-го розчину хлориду натрію протягом тривалого часу. Це обумовлено

високою щільністю структури біокомпозитних матеріалів, що дозволяє використовувати біокомпозитні вироби в умовах підвищеного впливу вологи без деструкції біополімерної матриці.

Біокомпозитні матеріали, які містять модифікуючу добавку (парафін) в оптимальній кількості, мають підвищену стійкість до водопоглинання у випадку нанесення на поверхню матеріалу захисного гідрофобного покриття. Найменшу гігроскопічну вологість (3,0 %) зафіксовано для біокомпозитів, які покриті шаром парафіну після додаткової термічної обробки, що пояснюється формуванням щільної структури та утворенням гідрофобного бар'єру.

Глютинові біокомпозитні матеріали мають невисоку теплостійкість (40-50 °C), що обумовлено руйнуванням фізичних зв'язків між макромолекулами амінокислот в умовах нагрівання. За підвищеної температури (70 °C) міцність на стиснення знижується на 15 % за витримки в тепловому полі 0,5 год та на 50-55% у випадку витримки 96 год.

У випадку охолодження біокомпозитних матеріалів до температури -5 °C відбувається на зростання межі міцності на стиснення на 5-13 %, що пов'язано зі зменшення рухливості сегментів макромолекул амінокислот під час охолодження. З пониженням температури відбувається підвищення жорсткості полімерної сітки біополімерної матриці, що забезпечує підвищення до 75 МПа міцності на стиснення за тривалого впливу понижених температур.

Найвищу стійкість до статичного навантаження (25,2 МПа та 30,3 МПа) в умовах циклічної зміни температури (25 °C та -25 °C) мають біокомпозитні матеріали, які модифіковані оліфою та покриті оліфою. Оліфа утворює стабільну плівку на поверхні біокомпозитних зразків, яка під час нагрівання та охолодження зберігає цілісність та здатна деформуватися без руйнування.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

1. За вмісту парафіну 4 мас. ч. межа міцності на стиснення біокомпозитних матеріалів, які наповнені 100 мас.ч. деревного борошна, зростає на 20 %, що пов'язано з підвищенням гнучкості сегментів макромолекул амінокислот. При цьому відбувається зниження інтенсивності зростання напружень в локальних ділянках біокомпозитного матеріалу. Підвищення міцності на стиснення до 71 МПа та ударної в'язкості до 4,2 кДж/м² для біокомпозитів, які наповнені подрібненими стеблами дикорослих трав, відбувається за вмісту добавки 14 мас. ч., що визначається здатністю системи формувати щільну структуру за наявності гідрофобної та антифрикційної добавки (парафін).

2. Біокомпозитні матеріалів, які наповнені частинками деревного борошна та містять в оптимальній кількості парафін, мають однорідну структуру глютинової матриці, яка характеризується рівномірним розташуванням фрагментів площин зламу. Такі біокомпозити характеризується більшою оптичною густиною та площею піка смуг поглинання за частот $\nu = 671,26 \text{ см}^{-1}$ (площа піка $S = 31,76\%$), $1543,12 \text{ см}^{-1}$ (площа піка $S = 12,56\%$), $\nu = 1655,00 \text{ см}^{-1}$ (площа піка $S = 15,49\%$), що вказує на утворення більшої кількості фізико-хімічних зв'язків в матеріалі.

3. Методом багатофакторного планування експерименту побудовано математичну модель, що дозволило оптимізувати склад біокомпозитного матеріалу конструкційного призначення з вмістом 115 мас. ч. деревного борошна, 3,75 мас. ч. парафіну, а також режимом термічної обробки з температурою 140 °С та витримкою 75 хв, в результаті чого біокомпозитні матеріали отримують найвищу (75,4 МПа) міцність на стиснення.

4. Біокомпозитні матеріали, композиції яких сушили протягом 20-30 хв за температури 50-55 °С для видалення вологи в кількості 10 %, мають вищу на 42 % міцність на стиснення, вищу в 2,9 раз ударну в'язкість, нижчу на 37-40 % гігроскопічність порівняно з біокомпозитами без додаткової термічної

обробки, оскільки підвищується жорсткість ланцюгів макромолекул глютинової матриці та утворюються додаткові фізико-хімічні зв'язки типу C=C між активними групами компонентів біокомпозитного матеріалу.

5. Найвищу стійкість до водопоглинання ($W=0,37-1,3\%$) мають біокомпозитні матеріали, які містять гідрофобну добавку (оліфа, парафін) та покриті зовні додатково парафіном, що створює товстий захисний шар та перешкоджає проникненню молекул води всередину біокомпозиту. Найвищу міцність на стиснення (25,2 МПа та 30,3 МПа) в умовах пониженої температури ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) та циклічної зміни температур в діапазоні від $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ мають біокомпозитні матеріали, що містять в складі гідрофобну добавку (оліфа Оксоль) в кількості 4 мас.ч. та покриті зовні також оліфою Оксоль, що пов'язано з підвищенням жорсткості полімерної сітки глютинової матриці.

6. Розроблено технологію формування глютинових біокомпозитних матеріалів, які містять комплекс наповнювачів (деревне борошно та подрібнені стебла дикорослих трав) та гідрофобної добавки (парафін) шляхом пресування композиції з питомим навантаженням 20 МПа та наступною термічною обробкою за температури $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 75 хв. Отримані біокомпозитні матеріали мають високу стійкість до впливу статичних та динамічних навантажень, а також підвищену атмосферостійкість за рахунок високої щільності та компактного розташування компонентів біокомпозитного матеріалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dong C., Davies I.J., Fornari Junior C.C.M. (2024). Biodegradability and Water Absorption of Macadamia Nutshell Powder-Reinforced Poly(lactic Acid) Biocomposites. *Sustainability*, 16, 3139
2. Liu D., Yuan X., Bhattacharyya D., Eastal A. (2010). Characterisation of solution cast cellulose nanofibre-reinforced poly (lactic acid). *eXPRESS Polymer Letters*, 4, 26-31.
3. Mukherjee T., Kao N. (2011). PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 714-725.
4. Marcuello C., Chabbert B., Berzin F., Bercu N.B., Molinari M., Aguié-Beghin V. (2023). Influence of surface chemistry of fiber and lignocellulosic materials on adhesion properties with polybutylene succinate at nanoscale. *Materials*, 16, 2440.
5. Spiridon I., Darie-Nita R.N., Hitruc GE, et al. (2018). New opportunities to valorize biomass wastes into green materials. *Journal of Cleaner Production*, 172, 235-242.
6. Bastioli, C. (1995). Starch-polymer composites. In: Scott, G., Gilead, D. (eds) *Degradable Polymers*. Springer, Dordrecht, 112-137
7. Contact-Rodrigo L., Ribes-Greus A., Imrie C.T. (2002). Thermal analysis of high-density polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability. 86(3), 764-772.
8. Haque M., Alvarez V., Paci M., Pracella M. (2011). Processing, compatibilization and properties of ternary composites of Mater-Bi with polyolefins and hemp fibres *Composites: Part A*, 42(12), 2060-2069.
9. Syamsir A., Mubin S.M., Nor N.M., Anggraini V., Nagappan S., Sofan A.M., Muda Z.C. (2020). Effect of combined drink cans and steel fibers on the impact resistance and mechanical properties of concrete. *Journal of mechanical engineering and sciences*, 14(2), 6734-6742.

10. Nurazzi N.M., Asyraf M.R.M., Rayung M., Norraahim M.N.F., Shazleen S.S., Rani M.S.A., Shafi A.R., Aisyah H.A., Radzi M.H.M., Sabaruddin F.A., et al. (2021). Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: A review on influence of chemical treatments. *Polymers*,13, 2710.
11. Asyraf M.R.M., Ishak M.R., Sapuan S.M., Yidris N., Ilyas R.A., Rafidah M., Razman M.R. (2020). Potential application of green composites for cross arm component in transmission tower: A brief review. *International Journal of Polymer Science*,1-15.
12. Ilyas R.A., Aisyah H.A., Nordin A.H., Ngadi N., Zuhri M.Y.M., Asyraf M.R.M., Sapuan S.M., Zainudin E.S., Sharma S., Abral H., et al. (2022). Natural-Fiber-Reinforced Chitosan, Chitosan Blends and Their nanocomposites for various advanced applications. *Polymers*,14, 874.
13. Ramaswamy G.N., Sellers T., Tao W. Crook L.G., (2003). Kenaf nonwovens as substrates for laminations, *Industrial Crops and Products*, 17(1), 1-8.
14. Pinho S.T., Iannucci L., Robinson P. (2006). Physically-based failure models and criteria for laminated fiber-reinforced composites with emphasis on fiber kinking. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37, 63-73.
15. Chin-San W. (2003). Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 127-134.
16. Netravali A.N., Huang X., Mizuta K. (2007). Advanced “green” composites. *Advanced Composite Materials*, 16(4), 269-282.
17. La Mantia F. P., Morreale M. (2011). Green composites: a brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), 579-588
18. Jain D. Renewable energy: Powering a safer future. (2020). *Peer Reviewed & Referred Journal*, 1, 1258044.
19. Zini E., Scandola M. (2011). Green composites: An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32, 1905-1915.
20. Syamsir A., Mubin S.M., Nor N.M., Anggraini V., Nagappan S., Sofan A.M., Muda Z.C. (2020). Effect of combined drink cans and steel fibers on the impact

resistance and mechanical properties of concrete. *Journal of mechanical engineering and sciences*, 14, 6734-6742.

21. Bastioli C., Facco C. (1999). Mater-Bi starch-based materials: present situation and future perspectives. In: *Biodegradable plastic 99 conference*, Frankfurt, April 19-20.

22. Mohanty, A.K., Misra, M. & Drzal, L.T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment* 10, 19-26.

23. Joshi S.V., Drzal L.T., Mohanty A.K., Arora S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?'. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 371-376.

24. Rafiee K., Schritt H., Pleissner D., Kaur G., Brar S.K. (2021). Biodegradable Green Composites: It's Never Too Late to Mend. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 30, 100482.

25. Bordon P., Paz R., Penalva C., Vega G., Monzon M., Garcia L. (2021). Biodegradable Polymer Compounds Reinforced with Banana Fiber for the Production of Protective Bags for Banana Fruits in the Context of Circular Economy. *Agronomy*, 11, 242.

26. Lo Re G., Morreale M., Scaffaro R., la Mantia F.P. (2012). Kenaf-Filled Biodegradable Composites: Rheological and Mechanical Behaviour. *Polymer International*, 61, 1542-1548.

27. La Mantia F.P., Morreale M. (2007). Improving the Properties of Polypropylene-Wood Flour Composites by Utilization of Maleated Adhesion Promoters. *Instrumentation Science & Technology*, 14, 685-698.

28. Tejyan S., Baliyan N.K., Patel V.K., Patnaik A., Singh T. (2020). Polymer Green Composites Reinforced with Natural Fibers: A Comparative Study. *Materials Today: Proceedings*, 44, 4767-4769.

29. Scaffaro R. Maio A., Gulino E., Pitarresi G. (2020). Lignocellulosic fillers and graphene nanoplatelets as hybrid reinforcement for polylactic acid: Effect on

mechanical properties and degradability. *Composites Science and Technology*, 190, 108008.

30. Rozman H.D, Lai C.Y., Ismail H., Ishak Z.A. (2000). Effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunchpolypropylene composites, *Polymer International*, 49, 1273-1278.

31. Al-Oqla F.M., Sapuan S.M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production*, 66, 347-354.

32. Scaffaro R., Maio A., Sutera F., Gulino E.F., Morreale M. (2019). Degradation and Recycling of Films Based on Biodegradable Polymers: A Short Review. *Polymers*, 11(4), 651.

33. Re G.L., Morreale M., Scaffaro R., la Mantia F.P. (2013). Biodegradation Paths of Mater-Bi®/Kenaf Biodegradable Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(6), 3198-3208.

34. Morreale M., Scaffaro R., Maio A., la Mantia F.P. (2008). Mechanical Behaviour of Mater-Bi®/Wood Flour Composites: A Statistical Approach. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(9), 1537-1546.

35. Scaffaro R., Citarrella M.C., Gulino E.F., Morreale M. (2022). Hedysarum Coronarium-Based Green Composites Prepared by Compression Molding and Fused Deposition Modeling. *Materials*, 15(2), 465.

36. Safri S., Sultan M., Jawaid M., et al. (2018). Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: a review. *Composites Part B: Engineering*, 133, 112-121.

37. La Mantia F.P., Tzankova Dintcheva N., Morreale M., Vaca-Garcia C. (2004). Green composites of organic materials and recycled post-consumer polyethylene, *Polymer International*, 53, 1888-1891.

38. Ticoalu A., Aravinthan T., Cardona F. (2010). A review of current development in natural fibercomposites for structural and infrastructure applications. *Southern Region Engineering Conference (SREC2010-F1-5)*, 113-117.

39. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552-1596
40. Chen L., Yu Z., Fei B., Lin C., Fang C., Liu H., Ma X., Zhang X., Sun F. (2022). Study on Performance and Structural Design of Bamboo Helmet. *Forests*, 13(7), 1091.
41. La Mantia F., Scaffaro R. Morreale M., Lo Re G. (2008). Effect of the processing on the properties of biopolymer based composites filled with wood flour. *International Journal of Material Forming*. 1. 759-762.
42. Seung-Hwan L., Siqun W. (2006). Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A*, 37, 80-91.
43. Siracusa V., Blanco I. (2020). Bio-polyethylene (Bio-PE), bio-polypropylene (Bio-PP) and bio-poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers*, 12(8), 1641.
44. Gray C.J., Schindler B., Migas L.G., et al. (2017). Bottom-up elucidation of glycosidic bond stereochemistry. *Analytical Chemistry*, 89(8), 4540-4549.
45. Morreale M., Scaffaro R., Maio A., La Mantia F.P. (2008). Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(3), 503-513.
46. Bastioli C., Bellotti V., Montino A., Tredici G., Lombi R., Ponti R. (1995). United States Patent 5, 412, 005.
47. Bastioli C. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. (1998). *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 263-272.
48. Alvarez V.A., Ruseckaite R.A., Vazquez A. (2006). Degradation of sisal fibre/Mater Bi-Y biocomposites buried in soil. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3156-3162.
49. Quarshie R. (2010). Technology overview biocomposites. *Knowledge Transfer Network*, 70.

50. Vralstad T., Saasen A., Fjær E., Øia T., Ytrehus J.D., Khalifeh M. (2019). Plug & abandonment of offshore wells: Ensuring long-term well integrity and cost-efficiency. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 173, 478-91.
51. Raffa P., Broekhuis A.A., Picchioni F. (2016). Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145, 723-733.
52. Barry G. (2010). *Greenhouse Governance: Addressing Climate Change in America*. Brookings Institution Press, Washington, 382.
53. Wallenberger F.T., Weston N., (2004). *Natural Fibers, Plastics and Composites*, Kluwer Academic Publishers.
54. Joksic M., Franceschi M. (2001). Thermosetting matrices obtained from Cardanol, a renewable by-product of Anacardium Industr. XV Convegno italiano di scienza e tecnologia delle macromolecole.
55. Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T. (2005). *Natural Fibres, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Taylor & Francis, 894.
56. Nattinen K., Hyvarinen S., Joffe R., Wallstrom L., Madsen B. (2009). Naturally Compatible: Starch Acetate/Cellulosic Fiber Composites. I. Processing and Properties, *Polymer Composites*, 31(3), 524-535.
57. Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A. Gruber P.R. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production, *Polymer Degradation and Stability*. 80(3), 403-419.
58. Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277(1), 1-24.
59. Huda M.S., Drzal L.T., Mohanty A.K. Misra M. (2006). Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study, *Composites Science and Technology*, 66, 1813-1824.

60. Kashytskyi V.P., Sadova O.L., Malets V.M. (2023). Properties and formation technology of glutinous biocomposite materials. Primedia eLaunch, Boston, USA, 107.

61. Freeman A.A., Wan D., Bertolin C. (2021). Examining the effect of indentation separation on the properties of proteinaceous adhesive films made bone gelatine. *Procedia Structural Integrity*, 33, 265-278.

62. Lambert S., Wagner M. (2017). Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. *Chem Soc Rev.* 13, 46(22), 6855-6871.

63. Saheb D.N., Jog J.P. (1999). Natural fiber polymer composites: a review, *Advances in Polymer Technology*, 18(4), 351-363.

64. Wambua P., Ivens J., Verpoest I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, 63(9), 1259-1264.

65. Summerscales J., Dissanayake N. P. J., Virk A. S., Hall W. (2010). A review of bast fibres and their composites. Part 1. Fibres as reinforcements, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1329-1335.

66. Summerscales J., Dissanayake N., Virk A., Hall W. (2010). A review of bast fibres and their composites. Part 2 – Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(10), 1336-1344.

67. Huda M.S., Drzal L.T., Mohanty A.K., Misra M. Effect of Chemical Modifications of the Pineapple Leaf Fiber Surfaces on the Interfacial and Mechanical Properties of Laminated Biocomposite. *Instrumentation Science & Technology*, 15(2), 169-191.

68. Scaffaro R., Maio A., Gulino E.F. Hydrolytic Degradation of PLA/Posidonia Oceanica Green Composites: A Simple Model Based on Starting Morpho-Chemical Properties. *Composites Science and Technology*. 2021, 213, 108930.

69. Seggiani, M., Cinelli, P., Mallegni, N., Balestri, E., Puccini, M., Vitolo, S., Lardicci, C., Lazzeri, A. (2017). New Bio-Composites Based on

Polyhydroxyalkanoates and Posidonia Oceanica Fibres for Applications in a Marine Environment. *Materials*, 213, 108930.

70. Pulikkalparambil H., Babu A., Thilak A., Vighnesh N.P., Mavinkere Rangappa S., Siengchin S. (2023). A review on sliding wear properties of sustainable biocomposites: Classifications, fabrication and discussions, 9(3), 14381.

71. Kim N.K., Bhattacharyya D. (2016). Development of fire resistant wool polymer composites: mechanical performance and fire simulation with design perspectives, *Materials & Design*, 106, 391-403.

72. Ghosh S., Nitin B., Remanan S., et al. (2020). A multifunctional smart textile derived from merino wool/nylon polymer nanocomposites as next generation microwave absorber and soft touch sensor, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 17988-18001.

73. Tandon S., Kandasubramanian B., Ibrahim S.M. (2020). Silk-based composite scaffolds for tissue engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 17593-17611.

74. Mayank A., Bardenhagen V., Sethi H. (2022). Spider-silk composite material for aerospace application, *Acta Astronautica*, 193, 704-709.

75. Kurien R.A., Biju ARaj., K.A., et al. (2021). Chicken feather fiber reinforced composites for sustainable applications, *Materials Today: Proceedings*, 58(3), 862-866.

76. Asuke F., Aigbodion V.S., Abdulwahab M., et al. (2012). Effects of bone particle on the properties and microstructure of polypropylene/bone ash particulate composites, *Results in Physics*, 2, 135-141.

77. Aziz S.H., Ansel M.P. (2004). The effect of alkalisiation and fibre alignment on themechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 1 – polyesterresin matrix, *Composites Science and Technology*, 64, 1219-1230.

78. Gassan J., Bledzki A.K. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221-274.

79. Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T. (2002). Sustainable biocomposites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 19-26.

80. Mohd A., Baba N.B., Umor M.Z., Mohamed R.M. (2021). Composites of Polymer Blends and Their Applications Using Natural Fibres: A Review. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 1068(1), 012006.

81. Kranthi G., Satapathy A. (2010). Evaluation and prediction of wear response of pine wood dust filled epoxy composites using neural computation, *Computational Materials Science*. 49, 609-614.

82. Karthik Babu N.B., Ramesh T., Muthukumaran S. (2020). Physical, tribological and viscoelastic behavior of machining wear debris powder reinforced epoxy composites, *Journal of Cleaner Production* 272, 122786.

83. Mishra A., (2014). Frictional characterization of teak wood dust-filled epoxy composites, *Advances in Production Engineering & Management*, 9, 111-118.

84. Mysiukiewicz O., Sterzynski T. (2017). Influence of water on tribological properties of wood-polymer composites, *Archives of Mechanical Technology and Materials*, 37, 79-84.

85. Kumar S., Vedrtnam A., Pawar S.J. (2019). Effect of wood dust type on mechanical properties, wear behavior, biodegradability, and resistance to natural weathering of wood-plastic composites, *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 13, 1446-1462.

86. Zhou Y., Fan M., Chen L., Zhuang J. (2015). Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: an overview, *Composites Part B: Engineering*, 76, 180-191.

87. Güven O., Monteiro S.N., Moura E.A.B., Drelich J.W. (2016). Re-emerging field of lignocellulosic fiber – polymer composites and ionizing radiation technology in their formulation, *Polymer Reviews*, 56(4), 702-736.

88. Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. (2020). Wood composites and their polymer binders, *Polymers*, 12(5). 1115.

89. Ibrahim M.A., Hirayama T., Khalafallah D. (2020). An investigation into the tribological properties of wood flour reinforced polypropylene composites, *Materials Research Express*, 7, 015313.
90. Rahman R., Mustapa N.R. (2021). Water absorption properties of natural fibres reinforced PLA bio-composite. In *Biocomposite Materials: Design and Mechanical Properties Characterization*, Hameed Sultan M.T., Majid M.S.A., Jamir M.R.M., Azmi A.I., Saba N., Eds., Springer: Singapore, , pp. 251-271.
91. Nur Diyana A.F., Khalina A., Sapuan M.S., Lee C.H., Aisyah H.A., Nurazzi M.N., Ayu R.S. (2022). Physical, mechanical, and thermal properties and characterization of natural fiber composites reinforced poly(lactic acid): Miswak (*Salvadora persica* L.) fibers. *International Journal of Polymer Science*, 7253136.
92. Qin L., Qiu J., Liu M., Ding S., Shao L., Lü S., Zhang G., Zhao Y., Fu X. (2011). Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal*, 166, 772-778.
93. Lee S.-H., Wang S. (2006). Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 80-91.
94. Lee C.H., Padzil F.N.B.M., Lee S.H., Ainun Z.M.A.A., Abdullah L.C. (2021). Potential for natural fiber reinforcement in PLA polymer filaments for fused deposition modeling (FDM) additive manufacturing: A review. *Polymers*, 13, 1407.
95. Oksman K., Skrifvars M., Selin J.F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63, 1317-1324.
96. Amjad A., Anjang A., Abidin M.S.Z. (2024). Effect of nanofiller concentration on the density and void content of natural fiber-reinforced epoxy composites. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 8661-8670.
97. Mohammed L., Ansari M.N.M., Pua G., et al. (2015). A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science*.

98. Perremans D., Hendrickx K., Verpoest I., et al. (2018). Effect of chemical treatments on the mechanical properties of technical flax fibres with emphasis on stiffness improvement. *Composites Science and Technology*, 160, 216-223.

99. Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 98-112.

100. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., et al. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344(1), 179-199.

101. Thakur V., Singha A., Thakur M. (2012). Green composites from natural fibers: mechanical and chemical aging properties. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 17, 401-407.

102. Adeniyi A.G., Onifade D.V., Ighalo J.O., Adeoye A.S. (2019). A Review of Coir Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, 176, 107305.

103. Nurazzi N.M., Asyraf M.R.M., Rayung M., Norrrahim M.N.F., Shazleen S.S., Rani M.S.A., Shafi A.R., Aisyah H.A., Radzi M.H.M., Sabaruddin F.A., et al. (2021). Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers*, 13, 2710.

104. Yusoff R.B., Takagi H., Nakagaito A.N. (2016). Tensile and flexural properties of polylactic acid-based hybrid green composites reinforced by kenaf, bamboo and coir fibers. *Industrial Crops and Products*, 94, 562-573.

105. Cabral H., Cisneros M., Kenny J.M., Vazquez A., Bernal C.R. (2005). Structure-Properties Relationship of Short Jute Fiber-reinforced Polypropylene Composites. *Journal of Composite Materials*. 39(1), 51-65.

106. Karmaker A.C., Hoffmann A., Hinrichsen G.J. (1994). Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 1803-1807.

107. Dhakal H.N., Zhang Z.Y., Richardson M.O.W. (2007). Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67(7-8), 1674-1683.
108. Alamri H., Low I. M. (2012). Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites, *Polymer Testing*, 31(5), 620-628.
109. Osman E., Vakhguelt A., Sbarski I., Mutasher S. (2011). Water absorption behavior and its effect on the mechanical properties of kenaf natural fiber unsaturated polyester composites. *Proceedings of the 18th International Conference on Composites Materials (ICCM '11)*.
110. Karmaker A.C. (1997). Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Materials Science Letters*, 16(6), 462-464.
111. Espert A., Vilaplana F., Karlsson S. (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(11), 1267-1276.
112. Ahmad S.H., Bonnia N.N., Zainol I. et al. (2011). Polyester-Kenaf composites: effects of alkali fiber treatment and toughening of matrix using liquid natural rubber. *Journal of Composite Materials*, 45(2), 203-217.
113. Chard J.M., Creech G., Jesson D.A. Smith P.A. (2013). Green composites: sustainability and mechanical performance. *Plastics Rubber and Composites*, 42(10), 421-426.
114. Gassan J., Gutowski V.S. (2000). About the surface characteristics of natural fibres *Macromolecular Materials and Engineering*, 283(1), 132-139.
115. Baley C., Busnel F., Grohens Y. Sire O. (2006). Influence of Chemical Treatments on Surface Properties and Adhesion of Flaxfibre-Polyester resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1626-1637.
116. Weyenberg I.V.D., Truong T. C., Vangrimde B. Verpoest I. (2006). Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an

alkaline fibre treatment: *Composites Part A-applied Science and Manufacturing*, 37, 1368-1376.

117. Thomsen A. B., Thygesen A., Bohn V., Nielsen K. V., Pallesen B., Jørgensen M. S. (2006). Effects of chemical-physical pre-treatment processes on hemp fibres for reinforcement of composites and textiles. *Industrial Crops and Products*, 24(2), 113-118.

118. Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J.P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., Krausz P. (2008). Influence of Various Chemical Treatments on the Composition and Structure of Hemp Fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 514-522.

119. Kostic M., Pejic B., Skundric P. (2008). Quality of chemically modified hemp fibers. *Bioresour Technol.* 99(1), 94-9.

120. Zafeiropoulos N.E., Dijon G.G., Baillie C.A. (2007). A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 621-628.

121. Andersons J., Joffe R., Sparnins E. (2006). Stiffness and strength of flax fiber/polymer matrix composites. *Polymer Composites*, 27(2), 221-229.

122. Mwaikambo L.Y., Ansell M.P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibres by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2222-2234.

123. Pracella M., Chionna D., Kulinski Z., Piorkowska E. (2006). Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. *Composites Science and Technology*, 66, 2218-2230.

124. Alvarez V., Mondragon I., Vazquez A. (2007). Influence of chemical treatments on the interfacial adhesion between sisal fibre and different biodegradable polymers. *Composite Interfaces*, 14(7-9), 605-616.

125. Beckermann G.W., Pickering K. L. (2008). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(6), 979-988

126. Mehta G., Drzal L.T., Mohanty A.K., Misra M. (2005). Effect of fibre surface treatment on the properties of biocomposites from nonwoven industrial hemp fibre mats and unsaturated polyester resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 99(2), 1055-1068.
127. Ray D., Sarkar B.K., Bose N. (2002). Impact fatigue behaviour of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(2), 233-241.
128. Gonçalves B.M.M., Camillo M.d.O., Oliveira M.P., Carreira L.G., Moulin J.C., Neto H.F., de Oliveira B.F., Pereira A.C., Monteiro S.N. (2021). Surface Treatments of Coffee Husk Fiber Waste for Effective Incorporation into Polymer Biocomposites. *Polymers*, 13, 3428.
129. Merlini C., Barra G.M.O., Schmitz D.P., Ramoa S.D.A.S., Silveira A., Araujo T.M., Pegoretti A. (2014). Polyaniline-Coated Coconut Fibers: Structure, Properties and Their Use as Conductive Additives in Matrix of Polyurethane Derived from Castor Oil. *Polymer Testing*, 38, 18-25.
130. Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z., Militz H., Mai C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
131. Kabir M.M., Wang H., Lau K.T., Cardona F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview, *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883-2892.
132. Ray S.S., Bousmina M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8), 962-1079].
133. [Kabir M.M., Wang H., Lau K.T., Cardona F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883-2892.
134. Srivastava K.R., Singh M.K., Mishra P.K., et al. (2019). Pretreatment of banana pseudostem fibre for green composite packaging film preparation with polyvinyl alcohol. *Journal of Polymer Research*, 26, 95.

135. Cyras V.P., Vallo C., Kenny J.M. and Vazquez A. (2004). Effect of chemical treatment on the mechanical properties of starch-based blends reinforced with sisal fibre. *Journal of Composite Materials*, 38(16), 1387-1399.
136. Asyraf M.R.M., Syamsir A., Supian A.B.M., et al. (2022). Sugar Palm Fibre-Reinforced Polymer Composites: Influence of Chemical Treatments on Its Mechanical Properties. *Materials*, 15, 3852.
137. Vazquez A. (2009). Recent innovative results on natural fibre composites *International Journal of Materials and Product Technology*, 36(1/2/3/4).
138. Saheb D.N. Jog J.P. (1999). Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Advances in Polymer Technology*, 18, 351-363.
139. Misri S., Leman Z., Sapuan S.M., Ishak M.R. (2010). Mechanical properties and fabrication of small boat using woven glass/sugar palm fibres reinforced unsaturated polyester hybrid composite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 11, 012015.
140. Jumaidin R., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Sahari J. (2017). Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed/sugar palm fibre reinforced thermoplastic sugar palm Starch/Agar hybrid composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 606-615.
141. Oladele I.O., Okoro A.M., Omotoyinbo J.A., Khoathane M.C. (2018). Evaluation of the mechanical properties of chemically modified chicken feather fibres reinforced high density polyethylene composites. *Journal of Taibah University for Science*, 12(1), 56-63.
142. Hamidon M.H., Sultan M.T., Ariffin A.H., Shah A.U. (2019). Effects of fibre treatment on mechanical properties of kenaf fibre reinforced composites: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 3327-3337.
143. Ilyas R.A., Sapuan S.M., Atiqah A., Asyraf M.R.M., Nurazzi N.M., Norrrahim M.N.F., et al. (2022). Thermal Properties of Sugar Palm Fiber-Based Hybrid Composites. In *Natural Fiber-Reinforced Composites*, Krishnasamy S., Thiagamani S.M.K., Muthukumar C., Nagarajan R., Siengchin S., Eds., WILEY-VCH GmbH: Weinheim, Germany, 53-83.

144. Ranjan R., Bajpai P.K., Tyagi R.K. (2013). Mechanical characterization of banana/sisal fibre reinforced PLA hybrid composites for structural application. *Engineering International*, 1, 39-48.
145. Vu C.M., Sinh L.H., Choi H.J., Pham T.D. (2017). Effect of micro/nano white bamboo fibrils on physical characteristics of epoxy resin reinforced composites. *Cellulose*, 24, 5475-5486.
146. Norizan M.N., Norrrahim M.N.F., Sabaruddin F., Rushdan, A.I., Hua L.S., Padzil F.N.M., et al. (2022). Mechanical performance evaluation of bamboo fibre reinforced polymer composites and its applications: A review. *Functional Composites and Structures*, 4(1), 015009.
147. Muhammad Rizal Asyraf M.R.M., Syamsir A., Supian A.B.M., Usman F., Ilyas R.A., Nurazzi N.M., Norrrahim M.N.F., Razman M.R., Zakaria S.Z.S., Sharma S., et al. (2022). Sugar Palm Fibre-Reinforced Polymer Composites: Influence of Chemical Treatments on Its Mechanical Properties. *Materials*, 15, 3852.
148. Nurazzi N.M., Asyraf M.R.M., Rayung M., Norrrahim M.N.F., Shazleen S.S., Rani M.S.A., Shafi A.R., Aisyah H.A., Radzi M.H.M., Sabaruddin F.A., et al. (2021). Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers*, 13, 2710.
149. Mustafa M.H., Dauda B. (2014). Unsaturated polyester resin reinforced with chemically modified natural fibre. *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering*, 1(4), 31-38.
150. Han S.O., Cho D., Park W.H., Drzal L.T. (2006). Henequen/poly(butylene succinate) biocomposites: electron beam irradiation effects on henequen fiber and the interfacial properties of biocomposites. *Composite Interfaces*, 13(2-3), 231-247.
151. Khan F. (2004). Photoinduced graft-copolymer synthesis and characterization of methacrylic acid onto natural biodegradable lignocel-lulose fiber. *Biomacromolecules*, 5, 1078-1088.
152. Aisyah H.A., Paridah M.T., Sapuan S.M., Ilyas R.A., Khalina A., Nurazzi N.M., Lee S.H., Lee C.H. 2021. A comprehensive review on advanced sustainable woven natural fibre polymer composites. *Polymers*, 13, 471.

153. Munoz E., Garcia-Manrique A. Water Absorption Behaviour and Its Effect on the Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Bioepoxy Composites International Journal of Polymer Science, 2015, 390275.

154. Norul Izani M. A., Paridah M.T., Anwar U.M.K., Mohd Nor M.Y., H'Ng P.S. (2013). Effectsof fiber treatment on morphology, tensile and thermogravimetric analysis of oil palm emptyfruit bunches fibers Composites Part B: Engineering, 45(1), 1251-1257.

155. Shalwan A., Yousif B.F. (2013). In state of art: mechanical and tribological behaviour ofpolymeric composites based on natural fibres. Materials & Design, 48, 14-24.

156. Faruk O., Bledzki A. K., Fink H.-P., Sain M. (2012). Biocomposites reinforced with naturalfibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science, 37(11), 1552-1596.

157. Avecilla-Ramirez A.M., Del Rocío Lopez-Cuellar M., Vergara-Porras B., et al. (2020). Characterization of poly-hydroxybutyrate/luffa fibers composite material. BioResources, 15, 7159-7177.

158. Ramesh M., Palanikumar K., Reddy KH. (2017). Plant fibre based bio-composites: sustainable and renewable green materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 558-58.

159. Dicker M.P.M., Duckworth P.F., Baker A.B., et al. (2014). Green composites: a review of material attributes and complementary applications. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 56, 280-289.

160. Rangel R., Cedeno V.J., Espino J., et al. (2018). Comparing the efficiency of N-doped TiO₂ and N-doped Bi₂MoO₆ photo catalysts for MB and lignin photodegradation. Catalysts , 8(12), 668.

161. Chee S.S., Jawaid M., Sultan M.T.H., et al. (2019). Accelerated weathering and soil burial effects on colour, biodegradability and thermal properties of bamboo/kenaf/epoxy hybrid composites. Polymer Testing, 79, 106054.

162. Wu C.S. (2015). Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, 121, 51-59.
163. Chidambarampadmavathy K., Karthikeyan O.P., Heimann K. (2017). Sustainable bio-plastic production through landfill methane recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 555-562.
164. Dicker M.P.M., Duckworth P.F., Baker A.B., et al. (2014). Green composites: a review of material attributes and complementary applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 56, 280-289.
165. Korol J., Burchart-Korol D., Pichlak M. (2016). Expansion of environmental impact assessment for eco-efficiency evaluation of biocomposites for industrial application. *Journal of Cleaner Production*, 113, 144-152.
166. Lv S., Zhang Y., Gu J., et al. (2018). Physicochemical evolutions of starch/poly(lactic acid) composite biodegraded in real soil. *Journal of Environmental Management*, 228, 223-231.
167. Ketkaew S., Kasemsiri P., Hiziroglu S., et al. (2018). Effect of oregano essential oil content on properties of green biocomposites based on cassava starch and sugarcane bagasse for bioactive packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(1), 311-318.
168. Munoz E., Garcia-Manrique J. A. (2015). Water absorption behaviour and Its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites. *International Journal of Polymer Science*, 10, 2015.
169. Chen L., Yu Z., Fei B., Lin C., Fang C., Liu H., Ma X., Zhang X., Sun F. (2022). Study on performance and structural design of bamboo helmet. *Forests*, 13, 1091.
170. Mulla M.H., Norizan M.N., Abdullah C.K., Rawi N.F., Kassim M.H., Salleh K.M., Abdullah, N. & Norrrahim, M.N. (2023). Dynamic mechanical properties of sugar palm fiber-reinforced polymer composites: a review. *Polymer bulletin*.

171. Kashytskyi V.P., Sadova O.L., Vyshynskiy M.I., Myskovets S.V. (2023). Formation of glutinous biocomposite materials filled with chopped stalks of cereal crops. *Visnyk of vinnytsia politechnical institute*, 1, 65-71.
172. Huda M.S., Drzal L.T., Mohanty A.K., Misra M. (2008). Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites *Composite Interfaces*, 15(2-3), 169-191.
173. Mohd A., Baba N.B., Umor M.Z., Mohamed R.M. (2021). Composites of polymer blends and their applications using natural fibres: a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1068.
174. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія. Навч. посібник. Рівне: НУВГП, 2016. 164 с.
175. Balasubramanian G., Senthil A. M. On the empirical study of elemental analysis and metal testing using XRF spectrum analysis algorithm. *Int J and Appl Sci Eng*. 2016. V. 3 (1). P. 61-67.
176. Shahzad A. (2013). A study in physical and mechanical properties of hemp fibres. *Advances in materials Science and Engineering*, 2013, 9.
177. 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*, 13(9), 1361.
178. Alvarez V.A., Ruseckaite R.A., Vazquez A. (2006). Degradation of sisal fibre mater Bi-Y biocomposites buried in soil. *Polymer degradation and stability*, 91(12), 3156-3162.
179. Kashytskyi V.P., Sadova O.L., Yanchuk S.L. (2023). Intensification of the formation process of sodium sulfate-modified biocomposite materials based on the glutinous matrix. *Functional Materials*, 30 (1), 35-42.
180. Park K. H., Chung D.J. (2015). Stability study of docetaxel solution (0,9%, saline) using Non-PVC and PVC tubes for intravenous in polyvinyl chloride bags for intravenous administration // *Biomaterial Research*. 2 (19), 1-5.

181. Chaochanchaikul K., Sombatsompop N., Rosarpitak V. Structural and thermal stabilizations of PVC and wood/PVC composites by metal stearates and organotin // *BioResources*. 2011. T. 6. № 3. C. 3115-31

182. Yoshikatsu T., Kiyoshi E. (2011). Structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized by various polymerization catalyst // *Polymer Degradation and Stability*. 96(7), 1321-1326.

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗАТРЕДЖУЮ

Ректор Луцького національного технічного університету

Вахович І.М.
2024 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Приватний підприємець

Демкович Я.В.
2024 р.


АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ


Даний акт складений в тому, що упродовж 2022-2023 рр. співробітниками Луцького національного технічного університету проводились дослідження складу, структури і технології формування біокompatитних матеріалів, розроблених к.т.н., професором кафедри Матеріалознавства Луцького національного технічного університету Кашицьким В.П. (науковий керівник) та аспірантом Шегинським В.О.

У результаті досліджень встановлено твердість ($\approx 65-75$ МПа) біокompatитного матеріалу на основі глютинової матриці, що містить комплекс наповнювачів (деревне борошно та подрібнені стебла зернових культур), визначено межу міцності при стисненні (120-130 МПа), ударну в'язкість ($6,2-6,7$ кДж/м²) та допустимий ступінь гігроскопічності (5-6 %).

Наукове значення роботи полягає у встановленні оптимального вмісту наповнювачів (дрібнодисперсний порошок деревного борошна, подрібнені стебла зернових культур), гідрофобної добавки (парафін) та параметрів термічної обробки біокompatитних виробів (тривалість та температура обробки) для отримання елементів палетів для зберігання виробів будівельного призначення з високою міцністю при стисненні та стійкістю до впливу атмосферних факторів (вологість, низькі температури, циклічна зміна температури), що працюють в умовах підвищеної вологості та статичних навантажень.

Від Луцького національного
технічного університету

В.П. Кашицький
В.О. Шегинський



Від ПП Демкович Я.В.
(підприємство з виготовлення виробів із бетону
для будівництва)

Головний технолог Д.А. Кропива



Додаток Б



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.lutsk-ntu.com.ua
код ЄДРПОУ 05477296

29.12.2023 р. № 1645/01-14

на № _____ від _____

ДОВІДКА

**про апробацію результатів дисертаційної роботи
Шегинського Володимира Олеговича
на тему: «Розробка біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих
компонентів стійких до впливу атмосферних факторів»**

Дисертаційне дослідження Шегинського Володимира Олеговича на тему «Розробка біокомпозитних матеріалів на основі модифікованих компонентів стійких до впливу атмосферних факторів» характеризується високим ступенем наукової новизни та ґрунтовними практичними напрацюваннями. Зокрема автором визначено механічні характеристики біокомпозитних систем, досліджено характер взаємодії біополімерної матриці з поверхнею наповнювачів біокомпозитних матеріалів, оптимізовано вміст компонентів та розроблено технологію формування високонаповнених модифікованих біокомпозитних матеріалів. Результати наукових досліджень доцільно впровадити в навчальний процес для оновлення лекційного курсу з дисципліни «Композитні та дисперсні матеріали».

Проректор з науково-педагогічної роботи
та досліджень
Луцького національного технічного
університету



Лютак О.М.

Додаток В

Проректор з науково-педагогічної роботи
та досліджень



Дніпровського національного технічного
університету

проф. Лютак О.М.
2024 р.

впровадження (використання) результатів
дисертаційної роботи
у навчальний процес

НДР Розробка біокompозитних матеріалів на основі модифікованих
компонентів стійких до впливу атмосферних факторів
(назва теми)

розроблено
атмосферостійкі біокompозитні матеріали на основі глютину, що містять в складі
наповнювачі природного 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. Боярська І.В., к.т.н., доц.
Імбирович Н.Ю.

встановлення впровадження в навчальний процес наступних результатів
досліджень та місце їх використання: удосконалено лекційний курс „Неметалеві
матеріали” (30 год) та практичних робіт (45 год) з дисципліни „Неметалеві
матеріали”.

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

“25” січня 2024 р.

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

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

_____ к.т.н., доц. Імбирович Н.Ю.

_____ к.т.н., доц. Боярська І.В.

Додаток Г



Додаток Д

ПРАЦІ ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:*Публікації у фахових виданнях категорії «Б»:*

1. Кашицький В.П., Малець В.М., Садова О.Л., **Шегинський В.О.** (2022). Експлуатаційні характеристики глютинових біокомпозитів, наповнених деревним борошном. Наукові нотатки, 73, 216-222. *База даних – Google Scholar*. (Внесок автора: проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).

2. Кашицький В.П., Садова О.Л., **Шегинський В.О.**, Сичук В.А. (2022). Розробка технології формування біокомпозитних виробів декоративного призначення. Наукові нотатки, 74, 134-139. База даних – Google Scholar. (Внесок автора: постановка завдань, аналіз отриманих результатів, формулювання висновків).

3. Kashytskyi V., Sadova O., **Shehynskyi V.** (2024). The development of gluten-based biocomposite materials with advanced hydrophobicity. Commodity Bulletin, 17(1), 27-35. База даних – Google Scholar. (Внесок автора: постановка завдань, проведення експерименту, аналіз отриманих результатів).

4. Шегинський В.О. (2024). Модифікація глютинових біокомпозитних матеріалів гідрофобними добавками. Наукові нотатки, 77. 150-155. База даних – Google Scholar.

Тези доповідей:

5. **Шегинський В.О.** Дослідження градацій якості товарів. IV міжнародна науково-практична конференція «Якість та безпечність товарів». С. 68-70, Луцьк, 3 квітня (2020).

6. Кашицький В.П., Садова О.Л., **Шегинський В.О.** Формування гідрофобних покриттів на основі воску для захисту біокомпозитних виробів. VIII міжнародна науково-практична конференція «Якість та безпечність товарів». С. 177-179, Луцьк, 05 квітня (2024). (Внесок автора: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень).

7. Кашицький В.П., Садова О.Л., **Шегинський В.О.**, Янчук С.Л. Розробка водостійких біокомпозитів на основі деревного борошна. XI Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві». С. 122-123, Суми, 23-26 квітня (2024). (Внесок автора: постановка завдань досліджень, проведення експерименту, аналіз результатів досліджень).

Патенти України на корисну модель:

8. Патент на корисну модель 148304 Україна, МПК C08K 5/00, C08L 99/00, C08J 3/20. Спосіб отримання біокомпозитного матеріалу на основі глютину / Кашицький В.П.; Садова О.Л.; Савчук П.П.; Малець В.М.; **Шегинський В.О.**; Савчук Л.А.; заявник і патентовласник Луцький національний технічний ун-т. – № и 202101755; заявл. 05.04.21; опубл. 21.07.21, Бюл. № 29/2021. (Внесок автора: пошук аналогів та прототипу).